This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Sci
1285
52

HARVARD UNIVERSITY

LIBRARY OF THE

CHEMICAL DEPARTMENT

GIFT OF

WOLCOTT GIBBS, LL.D.

RUMFORD PROFESSOR OF THE APPLICATION OF SCIENCE TO THE USEFUL ARTS

November 2, 1903

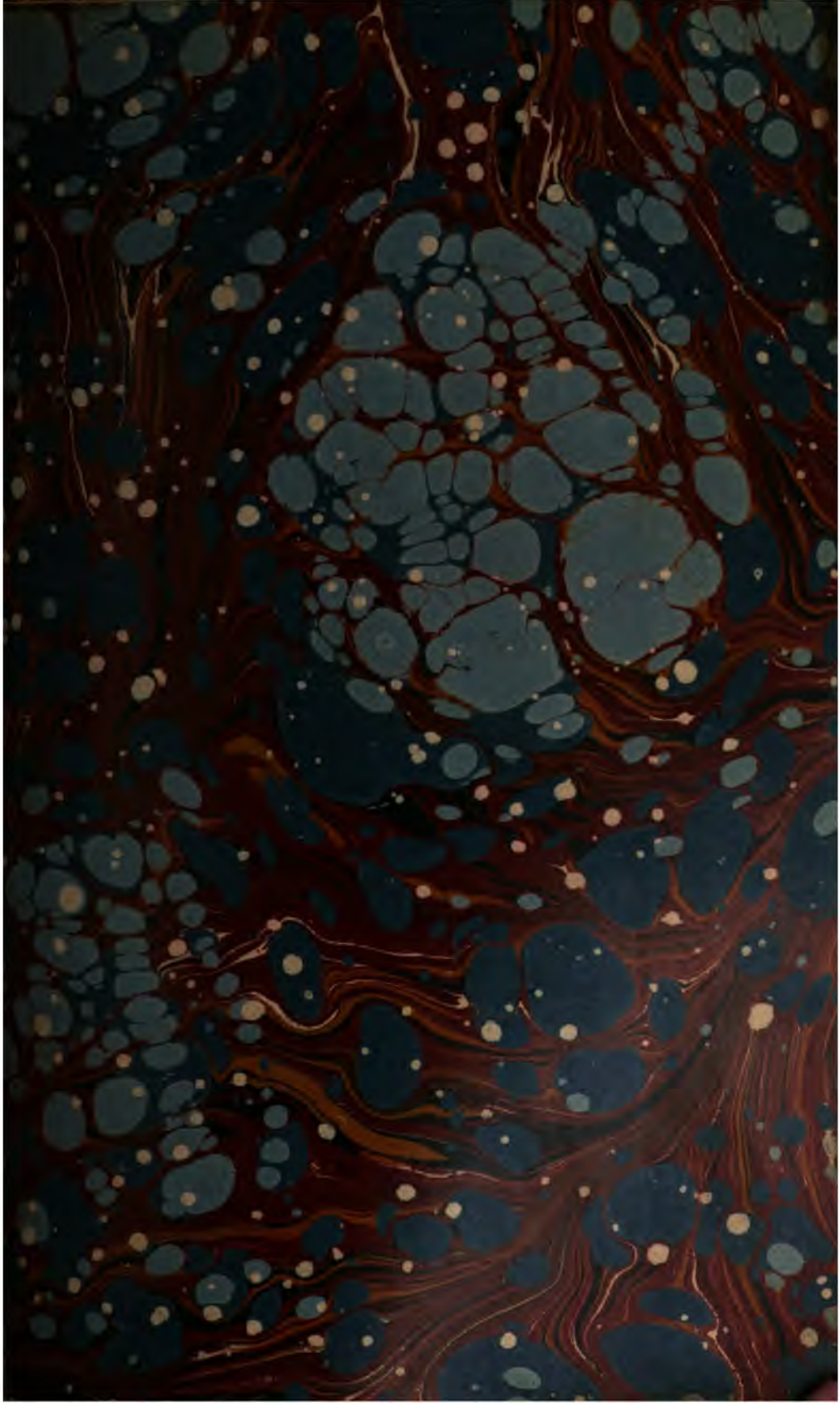
TRANSFERRED

TO

HARVARD COLLEGE

LIBRARY

SCIENCE



CHEMISCHES CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

69. JAHRGANG (5. FOLGE. 2. JAHRGANG) 1898. II.
JULI BIS DEZEMBER.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

DR. BÖTTGER IN GÖTTINGEN. — DR. G. BODLÄNDER IN GÖTTINGEN. — ING.-CHEMIKER P. DAUGE IN RIGA. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — PROF. DR. E. FROMM IN FREIBURG I. B. — DR. HAEFCKE IN CASSEL. — J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HEFELMANN IN DRESDEN. — DR. HELLE IN LEIPZIG. — DR. A. HESSE IN LEIPZIG. — ING.-CHEMIKER O. LUTZ IN RIGA. — DR. RICH. JOS. MEYER IN BERLIN. — DR. F. MUHLERT IN PRAG. — DR. S. PINKUS IN LONDON. — DR. TH. POSNER IN GREIFSWALD. — PROF. DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — DR. RASSOW IN LEIPZIG. — DR. ROTH IN BRESLAU. — REG.-RAT DR. U. SACHSE in BERLIN. — PROF. DR. M. SIEGFRIED IN LEIPZIG. — DR. v. SODEN IN LEIPZIG. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — PROF. DR. V. WACHTER IN NÜRNBERG.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1898. II.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1898.

Sci 1285.52
Nov 21903
Chemical Department
Gift of Prof. Gibbs
HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY
JUL 14 1931

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	745
„ 2—	81	„ 15—	801
„ 3—	161	„ 16—	841
„ 4—	241	„ 17—	881
„ 5—	321	„ 18—	913
„ 6—	401	„ 19—	953
„ 7—	465	„ 20—	1001
„ 8—	529	„ 21—	1041
„ 9—	569	„ 22—	1073
„ 10—	593	„ 23—	1113
„ 11—	617	„ 24—	1153
„ 12—	657	„ 25—	1193
„ 13—	697	„ 26—	1233

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Apparate.

App. zum Demonstrieren der Einw. des Schwefelwasserstoffgases auf Metallsalze (Fiumi) 1. — Kontinuierlicher Gasentwicklungsapp. (Sellier) 1. — Neue Kühlerform (Cribb) 1. — Messen von Fll. (Bleier) 2. — Differential-Aräometer (Fuchs) 161. — Ermittelung d. Dichte poröser leicht löslicher Körper (Gawalowski) 161. — Filtrierpapier d. Handels (Gawalowski) 162. — Elektrische Strömung beim Wägen (Miller) 241. — Schwefelwasserstoffapp. mit mehreren Hähnen (Löndahl) 241. — Rühreinrichtung (Walter) 241. — Neue Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe (Müller) 241. — Eine neue Wassertrommel (Bourcet und Berlemont) 241. — Neue Laboratoriumsapp. (Müller) 242. — Scheidetrichter (Reik) 243. — Extraktion v. Fll. (Foerster) 244. — Differential-Aräometer zur Best. d. spez. Gew. v. pulverförmigen Körpern (Fuchs) 401. — Störungen bei Analysenwagen mit Schalen aus Bergkrystall (Kuhlmann) 402. — Unters. zweier Filtrierpapiermarken (Gawalowski) 401. — App. zur Extraktion gröfserer Flüssigkeitsmengen mit Äther (Malfatti) 402. — Warnung vor alkalischen Glassorten (Liebermann) 402. — Abwässer d. Ammoniaksodafabriken (Jurisch) 446. — Dyalisierapp. (Siegfried) 569. — Gasdruckregulator (Murrill) 569. — Ein neuer Absaugkolben (Walther) 570. — App. zur Vornahme v. chem. Operationen in einem beliebigen Gas (Meyerhoffer) 570. — Vakuumregulator (Auger) 593. — Neue Form d. wss. Gebläses (Boltwood) 594. — Gasentwickler mit Materialprüfung unter Luftabschlufs (Kühnlens) 595. — Gasometer und Gaswaschflasche (Kaless) 595. — Kühlpipette (Friedrichs) 595. — Bessere Definition v. Aräometerangaben (Göckel) 841. — Neuer heizbarer Schüttelapp. (Karsten) 841. — Zwei App. für d. Gebrauch im organ.-chem. Laboratorium (Wolff) 841. — Pipette mit Verschlufs (Sander) 842. — Schmiermittel für Glasstöpsel (Phillipps) 842. — App. für exakte Gasanalyse (Bleier) 843. — Neuer Gasentwickelungsapp. (Jäger) 843. — Passende Form v. trockenen Röhren (Harcourt) 953. — Rührvorrichtung mit Laboratoriumsturbine für geschlossene Gefäfse (Freyss) 953. — Siedepunkts-Reduktionstafeln (Fuchs) 953. — Neue Laboratoriumsapp. (Kaehler & Martini) 954. 1154. — Best. d. Konsistenz v. salben- u. gallertartigen Massen (Kissling) 1001. — Ein neuer Tiegel (Murmann) 1001. — Praktische Fassung für Platinspatel (Friedrichs) 1001. — App. zum Messen der Dichte pulverförmiger Substanzen (Bremer) 1002. — Schütteltrichter (Posner) 1002. — Berichtigung (Bleier) 1113. — Elektrischer Ofen für den 110-Voltstrom (Hopkins) 1113. — Erzeugung synchronistischer Gasströme (Marboutin u. Pécoul) 1113. — Volum. App. (Barton) 1114. — Neuer Fixpunkt für Thermometer — Vorschlag (Meyerhoffer u. Saunders) 1153. — Totalreflexionsapp. (Leiss) 1153. — Neue App. (Junghahn) 1154. — Erzeugung eines konstant temperierten Warmwasserstromes (Van Rijn) 1155. — Einfl. der Temperatur auf d. Anzeigen d. Saccharimeter (Jobin) 1156. — Das Magnet-Radiometer (Teclu) 1156.

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Gase.

Thermische Eigenschaften v. Gasen u. Fll. (Young) 1073.

Elektrizität.

Berührungselektrizität v. Metallen (Erskine-Murray) 3. — Dielektrisches Verh. von Eis (Abegg) 3. — Elektromotor. Verh. v. Kadmiumamalgam (Jaeger) 3. — Elektr. Leitfähigkeit v. $KMnO_4$-Lsg. (Bredig) 4. — Normal-Elemente (Mac Intosh) 162. — Wärmegleichgew. bei d. Elektrolyse (Tommasi) 163. — Berechnung d. Leitfähigkeit wss. Lsgg., welche NaCl und $BaCl_2$ enthalten (Mac Kay) 244. 745. — Berechnung d. Leitfähigkeit wss. Lsgg., welche NaCl u. K_2SO_4 enthalten (Archibald) 244. 529. — Berichtigung (Luther) 244. — Normalelement v. Weston (Kohnstamm u. Cohen) 244. — Oxydations- u. Reduktionsketten (Peters) 321. — Galvanische Polarisation (Jahn) 571. — Elektrische Schwingungen (Kauffmann) 617. — Berechnung d. Leitfähigkeit wss. Lsgg., welche zwei Elektrolyte ohne gemeinschaftliches Ion enthalten (Mac Gregor u. Archibald) 745. — Elektrosynthese (Mixter) 844. — Best. der Überführung bei d. Elektrolyse verdünnter wss. Salzlsgg. (Bein) 845. — Energieumwandlung im galvanischen Element (Schaum) 913. — Theorie u. Konst. galvanischer Elemente (Platner) 1041. — Vergleichende Darst. von Akkumulatoren (Schoop und Benndorf) 1041. — Sulfatierte Bleisammlerplatten wieder brauchbar zu machen 1042. — Elektrolyse der Salzs. (Haber und Grinberg) 1157. 1233. 1234. — Studien über elektr. Schwingungen (Wiedemann u. Schmidt) 1158. — Temperaturmessung mittels d. thermoelektrischen Kette (Van Aubel) 1158. — Bemerkung zu d. vorstehenden Arbeit des Herrn Hoffmeister (Jahn) 1159. — Stromleitung in gemischten Salzlsgg. (Hoffmeister) 1159. — Elektroden dritter Art (Luther) 1160. — Elektrolytische Wasserstoffsuperoxydbildg. (Haber u. Grinberg) 1235.

Licht.

Theorie d. Gasglühlichtes (Drossbach) 163. — Wrkg. d. X-Strahlen auf d. Luminiszenz der Gase (v. Hemptinne) 245. — Lichtwrkgg. (Roloff) 321.

Atomrefraktion d. Metalle in den Metallcarbonylen (Ferreira da Silva) 245. — Refraktion v. Lsgg. (Sundwik) 847.

Spektralanalyse einiger nicht leitender Mineralien (de Gramont) 164. — Die Spektren d. Schwefels (Eder u. Valenta) 246. — Dissociationsspektren geschm. Salze: Silicium (de Gramont) 322. — Dissociationsspektren geschm. Salze: Kohlenstoff (de Gramont) 322. — Ultraviolette Absorptionsspektren (Hartley u. Dobbie) 465. — Beziehungen zwischen Farbe u. Konst. organ. Verbb. (Meyer) 847. 913. 914. — Einw. d. Magnetismus auf d. Spektren d. Gase (Van Aubel) 1160.

Trennung v. optischen Isomeren (Kipping u. Pope) 4. — Optisches Drehungsvermögen v. Körpern im krystallisierten u. amorphen Zustand (Traube) 246. — Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem spez. Drehungsvermögen aktiver Lsgg. (Přibram u. Glücksmann) 403. 404. — Optische Aktivität (Tschúgaeff) 404. — Einfl. d. Association der Fll. auf d. optische Drehungsvermögen (Tschúgaeff) 1160.

Allgemeine Chemie.

Elektrische Leitfähigkeit des Kaliumnitrats (Kramers) 5. — Hängt die Maximalspannung eines Dampfes ausschliefslich von der Temperatur ab? (Julius) 5. — Hydrolytische und elektrolytische Dissociation (Platner) 5. — Grenzen der Entflammbarkeit der brennbaren Dämpfe (Le Chatelier u. Boudouard) 6. 250. — Koagulierungsgeschwindigkeit kolloidaler Lsgg. (Linebarger) 6. — Kondensation eines Gemisches zweier Gase (Kuenen) 6. — Partielle Racemie (Ladenburg u. Herz) 6. — Molekulargewichtsbest. fester Stoffe (Traube) 7. — Änderung des Gewichtes bei Temperaturänderung (Heyl) 8. — Bestimmung von Molekulargeww. (Walker und Lumsden) 8. 406. — Gesetz der multiplen Proportionen (Jones) 8. — Molekulargewicht v. Permanganaten, Perchloraten und Perjodaten in Lsg. (Crofts) 8. 466. — Thermische Wirkungen bei hohem Druck (Warren) 8. — Welche Grundlage ist für die Atomgewichtszahlen zu wählen, O = 16 oder H = 1? (Naumann) 8. — Dampfspannung v. konz. Salzsäurelsgg. (Allan) 164. — Grundlagen eines neuen periodischen Systems d. chem. Elemente (Salomon) 164. — Lsgg. v. alkalischen Silikaten (Kahlenberg u. Lincoln) 164. — Tautomerieproblem (Knorr) 164. — Gleichgew. v. Stereoisomeren (Bancroft) 165. — Indikatoren (Waddell) 165. —

Benzol, Essigs. u. W. (Waddell) 166. — Dreikomponentensystem (Carveth) 166. — Geschwindigkeit stufenförmiger Rkk. (Walker) 166. — Die regnerischen Grundlagen der Valenztheorie (Wald) 167. — Verb. v. atmosphärischer Luft u. Gasen bei 350—500° (Teudt) 167. — Verseifungsgeschwindigkeit der Ester mehrbasischer Säuren (Knoblauch) 167. — Beziehungen zwischen der Farbe u. d. Konst. d. Haloiddoppelsalze (Kurnakow) 247. — Molekulargewichte leicht kondensierbarer Gase (Berthelot) 247. — Natur der halbdurchlässigen Wände (Mijers) 247. — Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei dreiionigen Salzen (Noyes u. Woodworth) 247. — Die Reaktionszonen (Colson) 248. — Prinzip d. Maximus der Arbeit (Tommasi) 248. — Zusammenstellung der aus den Dichten berechneten (Berthelot) 248. — Demonstration des Ludwig'schen Phänomens (Abegg) 249. — Elektromotorische Kraft u. chemisches Gleichgew. nach Verss. v. Knüpffer (Bredig) 249. — Geschmack u. Affinität v. Säuren (Kastle) 250. — Geschwindigkeit der Entwässerung krystallisierter Salze (Richards) 250. — Übergangszahl des Wasserstoffs (Mac Intosh) 250. — Feste Lsg. v. Benzol in Phenol (Bruni) 251. — Feste Lsg. von Pyridin u. Piperidin in Benzol (Bruni) 251. — Einwände gegen d. chemische Theorie d. Lsgg. (Jakowkin) 252. — Feste Lsgg. v. Verbb. mit offener Kette (Bruni) 252. — Molekularassociation flüssiger Körper (Vanbel) 252. — Chemische Studien (Groshans) 322. — Verdampfungswärmen einiger Elemente u. ihr Molekulargewicht im flüssigen Zustande (Traube) 324. — Chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft (Knüpffer) 325. — Gleichgewichte im System: Wasser, Benzoës. u. Bernsteinsäurenitril (Schreinemakers) 325. — Knallgasdissociation d. W. (Luther) 326. — Krystallisationsgeschwindigkeit (Tammann) 326. — Theorie der Dampfspannung homogener Gemische (Dolezalek) 327. — Physiko-chem. Unterss. über Diazoniumsalze, Diazoniumhydrat u. normale Diazotate (Davidson u. Hantzsch) 405. — Irreversible isothermische Transformationen eines Gemenges (Ponsot) 406. — Verhalten d. chem. Elemente zur Wärme (Tilden) 406. — Atomgewicht oder Atomgravitation (Dulk) 465. — Beziehungen zwischen d. Licht- und chem. Energien (Berthelot) 465. 1065. — Molekulargewicht einiger Kohlenstoffverbb. (Speyers) 466. — Molekulargewicht von Fll. (Speyers) 466. 467. — Racemkörper (Küster) 467. — Regelmäßigkeiten der Siedetemperatur aliphatischer Verbb. (Menschutkin) 467. — Relative Verseifungsgeschwindigkeit d. Ester d. normalen Säuren der Oxalsäurereihe (Hjelt) 467. — Siedepunktskurve v. Benzol und Alkohol (Thayer) 467. — Konst. von Bleisalzen in wss. Lsgg. (Fernau) 529. — Atomgewichtstabelle (Richards) 530. — Aktive Substanz in der Pechblende (Curie, P. u. S.) 572. — Überschmelzung v. Metallen u. Legierungen (Roberts-Austen) 572. — Die gegenseitige Löslichkeit von Fll. u. der kritische Lösungspunkt (Rothmund) 573. — Leitfähigkeit wss. Lsgg. v. Praseodymium- und Neodymiumsulfaten (Jones u. Reese) 573. — Das periodische System (Locke) 573. — Katalytische Wrkgg. auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Natriumsulfids (Bigelow) 574. — Lösungs- u. Verdünnungswärmen (v. Stackelberg) 575. — Elektrische Leitfähigkeit d. Salzlsgg. (Goldschmidt und Reychler) 617. — Das Zinnbromid als Lösungsmittel bei kryoskopischen Best. (Garelli) 617. 955. — Wahrscheinliches Vork. d. Coroniums und anderer neuer Elemente in den Gasen d. Solfatara di Pozzuoli u. des Vesuvs (Nasini, Anderlini und Salvadori) 617. — Enantiomorphismus (Kipping u. Pope) 618. — Löslichkeit isomerer Substanzen (Walker u. Wood) 619. — Dampfspannkraftmessungen (Kahlbaum) 620. — Dissociation d. Selenwasserstoffs (Pélabon) 621. — Übergangstemperatur des Natriumsulfats (Richards) 622. — Konzentration auf d. Reaktionsgeschwindigkeit (v. Hemptinne) 623. — Zuverlässigkeit der mittels der elektrischen Leitfähigkeit bestimmten Dissociationswerte (Noyes) 623. — Theorien der elektrolytischen Dissociation (Bödtker) 624. — Polarisation d. Lichtes durch chem. Verbb. (Kanonnikoff) 697. — Osmotischer Druck (Speyers) 698. — Spezifisches Gewicht von NaCl-Lsgg. (Hahn) 698. — Kryoskopisches Verh. d. Pikrate (Bruni u. Carpenè) 699. — Absorption von Wasserdampf durch chem. Verbb. (Busnikoff) 745. — Gleichgeww. in d. Systemen v. drei Körpern (Schreinemakers) 745. — Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge (Emich) 746. — Feste Lsgg. (Bodländer) 746. — Beziehungen zwischen Löslichkeit u. Bildungswärme von Elektrolyten (Bodländer) 848. — Dissociation d. W. (Lehfeldt) 849. — Gleichgewichte im System: Wasser, Alkohol u. Bernsteinsäurenitril (Schreinemakers) 849. — Metalllegierungen (Herschkowitsch) 849. — Die krystallinischen Fll. (Schenck) 850. — Äquivalente Ersetzung von Metallen (Clowes) 851. — Salzbildg. in alkohol.

(Tanatar u. Klimenko) 851. — Anww. d. Gleichgewichtslehre (Van't Hoff und Meyerhoffer) 915. — Molekulargewichtsbest. nach der Siedemethode (Landsberger) 915. — Optische Isomerie (Walden) 917. — Gleichgewicht in Mischungen isomorpher Körper (Bruni) 955. — Die Absorption (Van Bemmelen) 956. 1161. — Molekularvolume (Guldberg) 1042. — Absorption v. d. Röntgenstrahlen durch chem. Verbb. (Gladstone und Hibbert) 1073. — Ätherion (Brush) 1073; (Crookes) 1236. — Löslichkeit von Salzen schwacher Säuren in starken Säuren (Noyes und Schwartz) 1074. — Löslichkeit von Säuren in Lsgg. v. Salzen anderer Säuren (Noyes und Chapin) 1074. — Löslichkeit von zweiionigen Salzen schwacher Säuren (Noyes u. Schwartz) 1075. — Zersetzungsspannungen (Bose) 1075. — Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei zweiionigen Elektrolyten (Noyes) 1075. — Wss. Lsgg. von zwei Salzen mit einem gleichnamigen Ion (Hoitsema) 1075. — Krystallisationsgeschwindigkeit (Küster) 1077. — Das chem. Gleichgewicht zwischen Amalgamen und Lsgg. (Ogg) 1077. — Dampfspannung von krystallisierten Hydraten (Tammann) 1079. — Gleichgewichtsstudien über das System: Wasser, Salmiak, Eisenchlorid (Mohr) 1079. — Gleichgew. eines Systems dreier Komponenten mit einer flüssigen Phase (Bruni) 1162. — Reaktionsverlauf in Gemischen von A. u. W. (Kistiakowsky) 1162. — Ursachen der dissociierenden Kraft der Lösungsmittel (Brühl) 1163. — Zurückweisung d. Einwände v. A. A. Noyes gg. meine Löslichkeitsformel (Van Laar) 1163. — Gefrierpunkt v. wss. Lsgg. des mellithsauren Natriums (Taylor) 1164. — Löslichkeit v. Jod in verd. Kaliumjodidlsgg. (Noyes u. Seidensticker) 1164. — Löslichkeit einiger mit W. schwer mischbarer Fll. (Herz) 1164. — Diffusion v. Gasen durch W. u. durch Agargallerte (Hüfner) 1236. — Spez. Wärme einiger Metalle (Behn) 1236.

Thermochemie.

Best. d. spez. Wärme v. Lsgg. (Konowaloff) 699. — Best. d. spez. Wärme von Salzlsgg. nach der Methode v. Konowaloff (Biron) 700. — Natriumsuboxyd u. -dioxyd (de Forcrand) 956. — Isoamylmalonsäure (Massol) 957.

Vorlesungsversuche.

Apparat zur Best. d. Zus. von NH_3, SO_2, W. etc. (George) 9. — Vorlesungsverss. (Klages) 253. — Vorlesungsverss. mit flüssiger Luft (Ladenburg) 748. — Verbrennung v. Metallen (Ohmann) 851. — — Asbest beim Experimentalunterricht (Schmidt) 851.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Strukturisomerie bei anorgan. Verbb. (Sabanejeff) 881. — Die zunehmende Bedeutung d. anorganischen Chemie (Van't Hoff) 957.

Metalloide.

Sauerstoff.

Entw. von Sauerstoffgas bei Reduktionen (Meyer) 169. — Siedepunkt d. flüssigen Ozons (Troost) 254. — Ozon (Ladenburg) 1114. — Hyperoxyde (Melikoff u. Pissarjewsky) 1193.

Luft.

Ein neues Element d. atmosphärischen Luft (Ramsay und Travers) 81. — Neue Gase d. atmosphärischen Luft (Ramsey und Travers) 81. — Spektrale Untersuchungen über d. atmosphärische Luft (Moissan und Deslandres) 82. Die Kohlens. d. Atmosphäre (Lévy u. Henriet) 254. — Flüssige Luft (d'Arsonval) 254. — Die atmosphärische Kohlens. (Lévy u. Henriet) 624. — Gegenwart v. freiem H in der Atmosphäre (Gautier) 1238.

Schwefel.

Zerlegung d. Schwefels durch Elektrolyse (Gross) 254. — Einw. von $KMnO_4$ und Na_2O_2 auf d. Säuren d. Schwefels und Jods (Longi und Bonavia) 255. — Die angebliche Zerlegung des Schwefels (Alexander) 657. — Verb. d. Schwefels (Konowaloff) 657. — Ogier's Schwefeloxychlorid (Knoll) 852. — Linienspektrum des Schwefels (Rancken) 1004. — Farbe des Schwefeldampfes (Howe und

Hammer) 1114. — Molekulargewicht d. Schwefels (Aronstein u. Meihuizen) 1194.

Selen.

Kupferselenat (Metzner) 328. — Derivate d. Selens (Lenher) 657. — Verbb. von Selen u. Tellur (Metzner) 959.

Tellur.

Atomgewicht des Tellurs (Metzner) 255; (Wilde) 1194. — Stellung v. Tellur und Jod im periodischen System (Wilde) 1194.

Jod.

Löslichkeit d. Jods in gemischten Lösungsmitteln (Bruner) 255. — Einw. einiger Säuren auf d. Jods. u. d. Jodate (Chrétien) 1194.

Brom.

Reduktion d. Bromsäure (Judson u. Walker) 255.

Fluor.

Rkk. d. Metallfluoride (Paternò u. Alvisi) 468. 749. — Rkk. d. Fluoride u. Oxyfluoride (Paternò u. Alvisi) 468. 749.

Stickstoff.

Absorption v. Stickoxyd durch Ferrosalze (Thomas) 82. — Trocknen von NH_3 u. HCl (Baker) 82. 328. — Wärmeentwickelung durch Einw. kleiner Wassermengen auf reine Salpeters. (Berthelot) 169. — Spektrochemie des Stickstoffs (Brühl) 168. 257. — Atomgew. d. Stickstoffs (Vèzes) 256. — Salze d. Stickstoffwasserstoffs. (Dennis u. Benedict) 256. — Entweichen v. Ammoniak aus wss. Legg. (Perman) 257. — Die Rk. zwischen freiem H u. Salpeters. (Berthelot) 407. 1196. — Zers. d. Salpeters. d. Wärme (Berthelot) 407. 1196. — Löslichkeit v. NH_3 in wss. Legg. v. Silbernitrat (Konowaloff) 659. — Verunreinigung des Stickstoffs aus Harnstoff (Rayleigh) 881. — Das vermutliche Vork. eines bis jetzt unbekannten Stoffes in d. Atmosphäre (Neovius) 852. — Stickstoffwasserstoff N_3H (Curtius und Rissom) 1238. — Extraktion d. Begleiter v. Argon u. Neon (Ramsay u. Travers) 624. 852.

Argon.

Die Begleiter d. Argons (Ramsay u. Travers) 624. 852. — Metargon (Dewar) 625.

Helium.

Homogenität d. Heliums (Ramsay u. Travers) 170. — Stellung v. Helium, Argon und Krypton im System der Elemente (Crookes) 407. 1004. — Helium in der Atmosphäre (Crookes) 1115.

Phosphor.

Phosphorsäuremonoester (Cavalier) 82. — Katalytischer Einfl. verschiedener Gase u. Dämpfe auf die Oxydation d. Phosphors (Centnerszwer) 170. — Metaphosphors. (Tanatar) 257. — Einw. von Natrammonium auf Phosphor (Hugot) 257. — Verh. d. Phosphors zur Salpeters. (Montemartini) 625.

Arsen.

Einw. v. Natrammonium auf As. (Hugot) 1115.

Antimon.

Phosphorantimon u. Phosphorzinn (Ragg) 170. — Antimonpentafluorid (Redenz) 328. — Sulfoantimonite der Alkalierdmetalle (Pouget) 329. — Antimonalkalimetallsulfate (Gutmann) 1115.

Kohlenstoff.

Entflammbarkeit v. CO (Le Chatelier und Boudouard) 83. — Krystallis. CO_2 (Liversidge) 83. — Einw. des Sauerstoffes auf Schwefelkohlenstoff (Berthelot) 171. — Einw. v. Schwefels. auf Kohlenstoff bei niederer Temperatur (Berthelot) 171. — Rk. d. Kohlenstoffoxysulfids (Berthelot) 171. — Chem. Gleichgew. zwischen den Oxyden d. C und H (Berthelot) 257. — Darst. d. Graphits. (Staudenmaier) 258.

Bor.

Perborate und ihre Konst. (Tanatar) 171. — Jodboracit (Allaire) 1116.

Kiesel.

Unters. über Si u. Cr (Carnot u. Goutal) 83.

Wasserstoff.

Verflüssigung v. Wasserstoff und Helium 83. 171. 329. — Verbrennung von H gemischt mit einem O-haltigen Gase (Berthelot) 171. — Siedepunkt und Dichte v. fl. Wasserstoff (Dewar) 259. — Wasserstoffsuperoxyd (La Wall) 259. — Rk. v. H mit SO_2 (Berthelot) 407. — Wasserstoffsuperoxyd (Nagel) 625.

Metalle.

Allgemeines.

Erzeugung hoher Temperaturen u. Darst. schwer schmelzbarer kohlenfreier Metalle (Goldschmidt) 84. — Einw. d. Schwefels. auf d. Metalle (Berthelot) 260. — Schwefelsalze (Stanek) 260. — Ammoniumamalgam (Pocklington) 853. — Darst. v. Metallen u. Legierungen u. v. Korund (Goldschmidt) 853. — Reduktion d. Thio-

sulfate zu Sulfiten (Weinland und Gutmann) 882. — Einw. d. metaarsenigsauren Natriums auf Metallsalze (Reichard) 883. — Metallphosphite u. -arsenide (Granger) 1004. — Die verschiedenen Theorien zur Erklärung d. Konst. der Metallammoniaksalze (Reitzenstein) 1196.

Kalium.

Einw. v. $CaSO_4$ auf Alkalihaloide (Ditte) 329.

Natrium.

Einw. von S auf metallisches Natrium (Locke u. Austell) 625. — Die Oxyde d. Na (de Forcrand) 749. — Salzefflorescenzen der Mauern (Van Erb) 960. — Einw. von Natriumarsenit auf Natriumthiosulfat (Mac Cay) 1197.

Ammonium.

Verb. v. Ammoniumnitrat mit Ammoniak (Divers) 625. — Ammoniumhyperoxyd (Melikoff u. Pissarjewsky) 884. 1197.

Lithium.

Bildungswärme d. Lithiumcarbids (Guntz) 329. — Ammoniakalische Lithiumchloride (Bonnefoi) 749. — Lithiumammonium u. Calciumammonium (Moissan) 1241.

Calcium.

Darst. v. krystallisiertem Calcium (Moissan) 261. — Löslichkeit d. Dikarbonate des Calciums u. Magnesiums (Treadwell u. Reuter) 261. — Chemie des Calciums (v. Lengyel) 262. — Geschichte d. Calciumcarbids (Liebetanz) 262. — Calciumhydrür (Moissan) 408. — Elektrolyse v. Chlorcalciumlsgg. (Oettel) 469. — Ätzkalk in einem alten Mauerwerk (Arth) 625. — Krystallisation der wasserfreien Sulfide d. Ca u. Sr (Mourlot) 853. — Calciumnitrid (Moissan) 960. — Eigenschaften d. Calciums (Moissan) 1116. — Calciumamalgam (Ferée) 1118. — Funkenspektrum d. Calciums u. Lithiums (Eder u. Valenta) 1118.

Barium.

Zers. d. Monobarium- u. Monocalciumphosphate durch W. bei 100° (Viard) 469. 854. — Das Brennen v. kohlensaurem Baryt und Barythydrat (Herzfeld und Stiepel) 1197.

Strontium.

Phosphoreszierende Gemische mit SrS (Mourelo) 85. — Eine interessante Sulfidbildg. (Wolfmann) 172. — Zus. d. phosphoreszierenden Sr-Sulfide (Mourelo) 626. 749. — Brennen v. kohlensaurem Strontian und Strontianhydrat (Herzfeld und Stiepel) 1197.

Magnesium.

Magnesiumsulfid (Mourlot) 469. — Ein dem Strychnin ähnliches Ptomaïn 659. — Verbb. d. Phosphorsäure mit Magnesia (Struve) 854. — Absorption v. CO_2 durch Magnesia (Paul u. Cownley) 961.

Aluminium.

Corrosion d. Aluminiums (Liversidge) 85. — Aluminiumsulfid (Regelsberger) 268. — Aluminium als Heiz- u. Reduktionsmittel (Goldschmidt u. Vautin) 470. — Darst. v. Metallen u. Legierungen mittels Aluminiums (Goldschmidt) 470. — Bildg. von Alaunen bei der Elektrolyse (Howe u. O'Neal) 1118.

Beryllium.

Berylliumjodid (Lebeau) 85. — Berylliumborocarbid (Lebeau) 86. — Berylliumfluorid und -oxyfluorid (Lebeau) 86. — Gewinnung v. Beryllium durch Elektrolyse (Lebeau) 750.

Cer und seltene Metalle.

Best. d. Atomgew. v. Praseodym u. Neodym (Jones) 172. — Die Yttererden d. Monazitsandes (Boudouard) 268. 470; (Urbain) 408. — Trennung der Ceritmetalle u. die Löslichkeit ihrer Sulfate im W. (Muthmann und Rölig) 408. — Praseodidym (v. Schele) 531. — Wertigkeit d. Ceritmetalle (Muthmann) 531.

Zirkon.

Oxyhaloide des Zirkoniums (Venable und Baskerville) 87.

Chrom.

Das elektromotorische Verh. des Chroms (Hittorf) 268. — Einw. einiger Carbonate auf Chromoacetat (Baugé) 268. 409. — Zers. d. W. durch Chromsalze (Berthelot) 409. 1217. — Farbenwechsel d. violetten Chromlsgg. in Grün (Venable u. Miller) 470. — Zers. v. W. durch Chromoxydulsalze (Peters) 854. — Neues Chromoxydhydrat (Baugé) 1119. — Best. d. O in Gasgemengen (Berthelot) 1217.

Eisen.

Entstehung v. Jods. u. Jodaten (Kassner) 87. — Synthetische Darst. von Kaliumcarbonylferrocyanid (Müller) 88. — Verdampfung von Eisen bei gewöhnlicher Temperatur (Pellat) 88. — Ein Eisentetrahydrat (Spring) 268. — Hydrate d. Ferribromids (Bolschakoff) 660. — Lö-

sungstheorie v. Eisen u. Stahl (v. Jüptner) 854. 961. — Ferrochrom- u. Ferrowolframcarbid (Williams) 961. — Wrkg. v. CO_2 auf Eisencyankalium (Gigli) 961. — Einw. schwacher SS. auf Ferrocyankalium (Autenrieth) 1004. — Einw. von W. u. Salzlsgg. auf Eisen (Meldrum) 1119.

Zink.

Lösungsgeschwindigkeit d. Zinks in sauren Lsgg. (Ericson) 1005.

Mangan.

Reduktion v. Übermangans. durch Mangansuperoxyd (Morse u. Reese) 532. — Krystallwassergehalt d. Mangansulfats (Schieber) 532.

Kobalt.

Kobaltoxydnitrite u. Kobaltnitrocyanverbb. (Rosenheim u. Koppel) 263. — Oxydation der Kobaltsalze in alkalischer Fl. (Job) 409. — Hydrate des Kobaltjodürs (Bolschakoff) 660. — Darst. der Kobaltammoniaksalze (Joergensen) 884.

Nickel.

Atomgeww. v. Nickel u. Kobalt (Winkler) 265.

Uran.

Überurans. u. ihre Salze (Melikoff u. Pissarjewsky) 265.

Blei.

Bleihalogensalze (Thomas) 88. 329. 533. — Einw. v. alkalischer Zinnchlorürlsg. auf Bleisalze (Vanino u. Treubert) 89. — Das Doppeljodid von Blei und Kalium (Brooks) 89. — Gleichgew. d. ternären Systems: Blei-Zinn-Wismut (Charpy) 265. — Konst. d. ternären Legierungen (Charpy) 266.

Quecksilber.

Einw. v. Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid (Partheil u. Amort) 89. — Konst. d. Quecksilbers (Liebenow) 89. — Zers. v. konz. Schwefels. durch Quecksilber (Baskerville u. Miller) 89. — Einw. von Halogenalkyl auf Merkaptide (Hofmann u. Rabe) 266. — Colloïdales Quecksilber (Lottermoser) 470. — Amalgame (Kerp) 533. — Bildg. v. rotem Quecksilbersulfid auf nassem Wege (Alvisi) 626. — Optische Eigenschaften d. Quecksilberchlorürs (Dufet) 750. — Quecksilbercyanid (Prussia) 962.

Silber.

Rk. d. Alkalichlorid auf Silber (Berthelot) 172. — Peroxyhydrat u. Dioxyd d. Silbers (Mulder) 267. — Silberplumbit (Bullnheimer) 267. — Einw. v. H auf Silbersulfid (Pélabon) 329. — Colloïdales Silber (Lottermoser u. v. Meyer) 626. — Darst. v. reinem Silber (Pfeiffer) 1005; (Kuhn) 1006.

Kupfer.

Einw. v. Zn auf Kupfersilicide (de Chalmot) 268. — Doppelthiosulfate v. Kupfer u. Natrium (Bhaduri Ch. u. J.) 268. — Ammoniakverbb. d. Kupfercyanürcyanids (Schmidt) 330. — Kupfercyanürcyanidammoniak (Malmberg) 330. — Doppelthiosulfate v. Kupfer u. Kalium (Muthmann u. Stützel) 410. — Alkalithiosulfate d. Kupfers (Rosenheim und Steinhäuser) 534. — Cuprosammoniumbromide u. Cuprammoniumsulfocyanate (Richards u. Merigold) 535. — Einw. v. Phosphorwasserstoff auf Kupfersulfate (Rubénovitch) 627.

Wismut.

Wismutoxydul (Vanino u. Treubert) 89. 855. — Isomorphie zwischen d. Salzen d. Wismuts u. d. seltenen Erden (Bodman) 90. — Hydrolytische Zers. von Wismutnitrat (Antony u. Gigli) 269.

Kadmium.

Atomgew. d. Cd (Morse u. Arbuckle) 535.

Zinn.

Zinnchlorojodid (Lenormand) 855.

Molybdän.

Permolybdate (Muthmann u. Nagel) 269. 536. — Die niedrigste Oxydationsstufe d. Molybdäns (Muthmann u. Nagel) 750. — Permolybdate (Melikoff u. Pissarjewsky) 1006. — Aufarbeitung d. Molybdänrückstände (Gawalowski) 1242.

Wolfram.

Silicowolframate (Wyrouboff) 90. — Wolframcarbid (Williams) 270. — Einw. von H auf Kaliumparawolframat (Hallopeau) 410. — Wolframblau (Granger) 410. 856. — Darst. reiner Phosphorwolframs. (Winterstein) 627. — Eisenwolframcarbid (Williams) 855. — Wolframsilicid (Vigouroux) 855. — Kaliumwolframwolframat (Hallopeau) 856. — Salze d. Überwolfram- u. Übermolybdäns. (Melikoff u. Pissarjewsky) 884. — Wolframdioxyd und Wolframlithiumwolframat (Hallopeau) 962. — Ein neues Wolframjodid (Defacqs) 962. — Einw. v. Metallsulfaten auf Kaliumparawolframat (Hallopeau) 1119.

Titan.

Alaune d. Titansesquioxyds (Piccini) 536.

Vanad.

Einw. v. H_2S auf Vanadate (Locke) 172. — Verb. d. dreiwertigen Vanadins (Locke u. Edwards) 627.

Gold.

Lösliches Gold (Zsigmondy) 270. — Wss. Lsgg. metallischen Goldes (Zsigmondy) 471. — Chem. Natur d. Goldpurpurs (Zsigmondy) 750.

Platin.

Einw. d. Wärme auf d. alkalischen Doppelnitrite d. Platinmetalle (Joly u. Leidié) 410. — Auflsg. v. Platin u. Gold in Elektrolyten (Margules) 411.

Catalytische Wrkgg. d. Platin- u. Palladiummohr (de Hemptinne) 884.

Palladium.

Einschliefsung d. Wasserstoffs u. Sauerstoffs durch Palladium (Mond, Ramsay u. Shields) 173.

Ruthenium.

Einw. v. SO_2 auf Ruthensulfat (Antony u. Lucchesi) 962.

Legierungen.

Legierungen v. Eisen u. Nickel (Osmond) 93. — Antike Legierung (Berthelot) 1120. — Schmelzpunkt d. Legierung $AlSb$ (Van Aubel) 1197.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Intramolekulare Umlagerung in organ. Verbb. (Lapworth) 270. — Bromierende Wrkg. d. $AlBr_3$ (Mouneyrat) 411. — Acetylierung mit Zuhilfenahme von Schwefels. (Skraup) 963.

Krystallographie.

Krystallographische und optische Unters. organ. Verbb. 9. — Krystallform einiger Diisonitraminester (Traube) 173. — Krystallformen v. Thymochinon- u. Toluhydrochinonderivv. (Stroesco) 270. — Krystallographische u. optische Unters. d. Oxydimethylnaphtols (Brugnatelli) 628. — Krystallographische Unters. einiger organ. Verbb. (Negri) 628; (Boeris) 629; (La Valle) 629; (Tietze) 1080. — Krystallographische Unters. einiger organ. Substanzen (Bruhns) 751.

Fettreihe.

Chlorierung d. Acetylens (Mouneyrat) 174. 411. — Einw. v. Chlor auf Äthylenchlorid (Mouneyrat) 174. — Darst. von Tetrachloracetylen (Mouneyrat) 175. — Einw. v. Chlor auf Tetrachloracetylen in Ggw. v. $AlCl_3$ (Mouneyrat) 175. — Krystallisierte Verb. d. Acetylens mit Kupferchlorür (Chavastelon) 411.

Kohlenwasserstoffe.

Neue Verb. v. Acetylen mit einem Kupferoxychlorür (Chavastelon) 411. — Acetylen u. dessen Derivv. (Erdmann u. Köthner) 1006. — Einw. v. Acetylen auf Merkurinitrat (Köthner) 1007. — Acetylentetrabromid u. Tribromäthylen (Elbs u. Newmann) 1082. — Spektralanalyse d. Leuchtgasflamme (Eder u. Valenta) 1082. — Explosion v. Acetylenkupfer (May) 1082. — Chemie des Acetylens (Schroeter) 1242.

Allgem. Rk. d. Athylenkohlenwasserstoffe (Denigès) 271. — Konst. u. Entstehung d. Naphtene (Bruhn) 1083.

Einw. v. $AlCl_3$ auf Acetylentetrachlorid (Mouneyrat) 272. — Einw. v. Br auf Acetylentetrachlorid (Mouneyrat) 272. — Einw. v. Br auf Äthylbromid (Mouneyrat) 272. — Nachw. v. Diisopropyl im Petroleumäther aus Baku (Aschan) 412. — Synthese v. Indigofarbstoffen (Blank) 412. — Vork. v. Methylpentamethylen in kaukasischem Petroleumäther (Aschan) 412. — Einw. v. Brom auf Propylbromid (Mouneyrat) 596. 963. — Einw. v. Br auf das Tribromopropan ($CH_3—CHBr—CHBr_2$) u. das Tribromhydrin ($CH_2Br—CHBr—CH_2Br$) (Mouneyrat) 963.

Ermittelung d. Anzahl d. isomeren Äthane (C_nH_{2n+2} Paraffine) (Goldberg) 10. — Bildg. v. Methandisulfons. (Muthmann) 472. — Einw. v. Zinkstaub auf d. Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$ (Ipatie) 472. — Derivv. d. Cycloheptons (Buchner u. Jacobi) 752. — β-Isophenylessigs. (Buchner und Lingg) 753. — Pseudophenylessigs. (Buchner) 753. — Sulphonatien d. Paraffine (Worstall) 1007. — Zers. eines Kohlenwasserstoffs durch $AlCl_3$ (Friedel und Gorgeu) 1084.

Alkohole.

Neue Rk. tertiärer Alkohole (Denigès) 856.
Allylmethyltertiärbutylcarbinol (Gnedin) 472.
Dimethylheptenol (Barbier) 11. — Psyllostearylalkohol (Sundwik) 11. — Bestandteile d. Wollfettes (Schulze) 12. — Zus. d. Wollfettes (Darmstädter u. Lifschütz) 12. — Vork. v. Stickstoff im Wollfett (Darmstädter u. Lifschütz) 754.
Die sauren Phosphoglycerate (Adrian und Trillat) 13. — Kupfer-Alkali-Glycerinverbb. (Bullnheimer) 272. — Org. Phosphoglycerate (Adrian u. Trillat) 596. — Synthese d. r-Glycerinaldehyds (Wohl) 1008.

Säuren.

Autoracemisierung (Walden) 175. — Verseifungsgeschwindigkeit des Phosphorsäureäthers (Cavalier) 413. — Borsäureäther (Copaux) 1243.
Trennung u. Best. d. Glieder d. gesättigten Fettsäurereihe (Holzmann) 754. — Elektrolyse d. Natriumsalze halogen-substituierter Fettss. (Troeger u. Ewers) 801.
Einw. v. Zn u. Chloressigäther auf Ameisensäureäther (Reformatsky) 472. — Formiate d. Calciums, Strontiums, Bariums u. Bleies (Plathan) 1009.
Dibromfluoressigs. (Swarts) 702. — Butyroïne u. Isovaleroïn (Basse u. Klinger) 13. — Umlagerung d. Butters. in Isobutters. (Meyer) 176. — Die Äther der Chlorderivv. d. normalen Butters. (Henry) 273. — Einw. v. Zink auf ein Gemenge v. Ameisensäure- u. Bromisobuttersäureäther (Michailenko) 885.
Einw. v. Chlor auf Isobutylessigs. (Montemartini) 963.
Erstarrungspunkt d. Stearin- u. Palmitins. (de Visser) 176. — Unters. d. fl. Säuren d. Robbenfettes (Lubarski) 273. — Neue Synthese d. Dimethylpentandis. (Blaise) 414.
Aliphatische Sulfonss. (Kohler) 1009.
Konst. d. beiden Crotonss. (Fichter und Krafft) 1011.
Konst. v. Öls. (Edmed) 176. 629. — Veränderung d. Öls. bei jahrelangem Aufbewahren (v. Senkowski) 704.
Konst. d. Tetrins. u. das Lakton d. γ-Oxydimethylacetessigs. (Conrad u. Gast) 1244.
Acetessigester (Morell u. Crofts) 14. — Einw. v. Ferrichlorid auf Ketonsäureester (Morrel u. Crofts) 14. — Einw. v. Natrium auf Dimethylacetessigester (Conrad u. Gast) 177. — Die tautomeren Formen d. α-Ketonsäureester (Schiff) 190. — Tautomere Formenpaare (Schiff) 192. — Kondensationsprodd. aus Acetondicarbonsäureester u. Orthoameisensäureester (Errera) 414. 575. — Tautomerie d. Acetessigesters (Schaum) 757.
ω-, bezw. δ-Dimethyllävulins. (Tiemann u. Semmler) 856.
Beständigkeit d. Oxalsäurelagg. (Jorissen) 1084.
Einw. v. Alkyljodiden auf Silbermalat u. Silberlaktat 14. — Äthylenmalonsäure (Massol) 15. — Einw. v. Bromacetal auf Natriummalonsäureäthylester (Perkin jr. u. Sprankling) 16. — Einw. v. Natriummalonsäureäther auf die Dibromide $C_nH_{n2}Br_2$ (Ipatiew) 660. — Kondensat. zwischen Malonester u. Aldehyden (Knoevenagel) 1165. — Kondensation v. Malons. mit aromatischen Aldehyden (Knoevenagel) 1166.
Trennung d. zweibasischen Fettss. von d. Oxydation d. Fette (Bouveault) 415. — Oxytrimethylbernsteins. (Komppa) 1168. — Methylenmalonsäureester (Komppa) 1169. — Nitrierung d. Guajacols (Komppa) 1169. — α-Methyl-β-phenylglutarsäure (Avery u. Fossler) 274. — Phenylglutars. (Avery u. Bouton) 274. — Synthese d. symmetrischen Tetramethylglutars. (Blaise) 415. — α-Äthylidenglutarsäure (Fichter u. Eggert) 757. — Anhydridb. aliphatischer Dicarbonss. (Auwers) 758. — αα-Dimethyl-β-oxyglutarsäure (Reformatsky) 885.
Azelaon u. Azelaol (Derlon) 758. — Lichesterins. (Sinnhold) 963.
Derivv. d. Glutacons. (Errera) 177. — Reduktion d. Acons. zu Paracons. (Reitter) 1245. — Tautomerieformen d. Isaconitsäureesters (Guthzeit) 1245. — D. Äpfelsäure d. Crassulaceen (Aberson) 274. — Die racemische Umwandlung v. Ammoniumbimalat (Van't Hoff u. Kenrick) 964. (Van't Hoff u. Dawson) 964. — Isomerie d. Äpfels. (Aberson) 1169.
Oxydation einiger SS. in Ggw. v. Eisen (Fenton) 16. — Dihydroxymaleïns., Dihydroxyfumars., Dihydroxyweins. u. Tartrons. (Skinner) 17. 277. — Dihydroxyweins. (Fenton) 17. 276. — Optische Drehungen v. Methyl- u. Äthyltartraten (Rodger u. Braune) 17. — Stellungsisomerie u. optische Aktivität (Frankland u. Mac Crae) 17. — Einw. kaustischer Laugen auf Rechtsweinsäure (Boesekeu) 177. — Oxydation v. Glycerin (Fenton u. Jackson) 1011.
Die racemische Umwandlung d. Rubidiumracemats (Van't Hoff u. Müller) 856.

Aldehyde.

Über Formaldehyd (Goldschmidt) 17. — Einw. v. $AlCl_3$ u. Chlor auf Chloral (Mouneyrat) 178. — Acetonchloroform

(Cameron u. Holly) 277. — Neue Farbenrk. d. Äthylaldehyds (Rimini) 277. — Kondensationsprodukte der Aldehyde (Brauchbar u. Kohn) 416. — Glykol u. Aldol aus Isobutyr- u. Isovaleraldehyd (Lilienfeld u. Tauss) 417. — Aldol und Glykol aus Isobutyr- u. Acetaldehyd (Lilienfeld u. Tauss) 418. — Propionaldol (Thalberg) 418. — Neue Rk. des Formols u. d. Acetaldehyds (Vitali) 419. — Reduktion, Elektrolyse u. Photolyse der CO_2 (Bach) 473. — Kondensationsprodd. d. Isobutyraldehydes (Franke u. Kohn) 758. — Verbb. v. Chloral mit Formaldehyd (Pinner) 759. — Zers. v. Jodoform in Lsg. (Bougault) 759. — Diacetyl aus Acetaldehyd (v. Pechmann) 761. — Doppelaldehyd d. Adipinsäure (Baeyer u. v. Liebig) 761. — Zersetzungsprodd. d. Chloroforms bei Gaslicht (Schumburg) 1012. — Einw. v. Chloroform auf wss. Alkali (Thiele u. Dent) 1170.
Monobromacroleïn u. Tribrompropionaldehyd (Piloty u. Stock) 178. — Die Acetale d. Acroleïns u. d. Glycerinaldehyds (Wohl) 419. — Einw. v. W. auf Dibromakroleïn (de Bruyn) 964.

Aldoxime.

Darst. u. Eigenschaften d. Formaldioxims (Dunstan u. Bossi) 18.
Acetaldoxime (Carveth) 178.

Ketone.

Tetrahydropyron-Verbb. (Petrenko-Kritschenko) 278. — Verb. organ. Körper mit Quecksilbersulfat (Denigès) 420. 857. — Aliphatische Nitroverbb. (Henry) 887.
Biochem. Darst. d. Dioxyacetons (Bertrand) 279. — Ketonbasen (Schmidt) 629. — Trimethyl-Acetonyl-Ammoniumchlorid (Furné) 631. — Chloralaceton (Gigli) 740. Einw. d. salpetrigen Säure auf Fettketone (Ponzio u. de Gaspari) 965. — Umwandlung d. Ketone in α-Eiketone (Fileti u. Ponzio) 965. 1246. — Acetylcaproyl (Ponzio u. Prandi) 966.

Acetoxime.

Diketonhydroxylamin u. stereoisomere aliphatische Ketoxime (Harries u. Jablonski) 179.
Sekundär Amylamin (Kursanoff) 473. — Monochloracetoxim, $CH_2Cl.C(:N.OH)CH_3$ (Matthaiopoulos) 1012.

Kohlehydrate.

Einw. v. H_2O_2 auf Kohlehydrate (Cross, Bevan u. Smith) 19. 279. — Einw. von HBr auf Kohlehydrate (Fenton u. Gostling) 181. 421. — Die Kohlehydrate d. Gerstenstrohs (Cross, Bevan u. Smith) 279. — Fällung v. Kohlehydraten mittels neutraler Salze (Young) 887. — Kohlehydrate d. Malzes (Tollens) 967. 1012.
Die aus Chagual-Gummi entstehenden Glucosen (Winterstein) 279. — Verwandlung d. d-Glucons. in d-Arabinose (Ruff) 279. — Rolle d. Elektrizität bei den Lebensvorgängen (Solvay) 421. — Milchzucker (La Wall u. Pursel) 537. — Zymohydrolyse (Hill) 632. — Einw. d. Sorbosebakteriums auf die Aldehydzucker (Bertrand) 1246.
Eigenschaft d. lösl. Stärke u. eine einfache Methode z. Darst. derselben (Wróblewski) 19. — Hydrolyse v. Stärke durch SS. (Johnson) 279. — Lösliche Stärke (Syniewsky) 421.
Gelatinöse Substanz d. Gentianawurzel (Bourquelot u. Hérissey) 20. — Hydrolyse d. Pectins (Bourquelot u. Hérissey) 537.
Nitration d. Cellulose (Vignon) 422. 1246. — Oxycellulose (Vignon) 857.
Stickstoffhaltige Körper im Torf und im Erdboden (Sestini) 181. — Laboratoriumsnotizen (Storer) 801. — Konst. d. Huminsubstanzen (André) 802. — Einwirk. v. Kalk u. Calciumcarbonate auf Huminsubstanzen (André) 918.

Stickstoffverbindungen.

Äthanolmethylamin u. Diäthanolmethylamin (Knorr u. Matthes) 20. — Alkoholbasen aus Äthylamin (Knorr u. Schmidt) 21. — Salendoppelsalze (Norris) 279. — Alkylierung d. Hydroxylamins (Hantzsch u. Hilland) 762. — Das freie Chitosamin (Breuer) 802. — Einw. v. Nitrosylchlorid auf primäre aliphatische Amine (Solonina) 887. — Einw. v. Nitrosylchlorid auf sekundäre Amine (Solonina) 888. — Propylnitramin (Umbgrove u. Franchimont) 968. — Einw. v. Schwefels. auf aliphatische Nitramine (Franchimont u. Umbgrove) 969. — Verb. von Lithiumchlorid mit Methylamin (Bonnefoi) 970. Alphylhydroxylamin (Bamberger) 1013. — Das freie Chitosamin (de Bruyn) 1013. — Von Aldehyden derivierende Amine u. Amide (Delépine) 1170. — Reaktionsfähigkeit organ. Ammoniumsalze (Brendler u. Tafel) 1246.
Darst. d. Säureamide (Aschan) 1014.
Methylasparagin (Piutti) 762. — Einw. v. NH_3 auf Citraconsäureanhydrid (Piutti) 970.
Gechlorte Nitrile (Henry) 22. — Derivv. einiger aliphatischen Oxynitrile (Henry) 661. — Verschiedene ungesättigte Verbb. (Henry) 662. — Diazoacetonitril $N_2:CH.CN$ (Curtius) 1085.
Isomerie d. Ammonium-, Hydroxylamin- u. Hydrazinsalzen (Sabanejeff) 764.

Aliphatische Nitrosoverbb. (Piloty) 474.
Diazomethan u. Nitrosoacylamine (v. Pechmann) 1171.

Schwefelverbindungen.

Elektrolytische Bildg. d. Dithiodisulfide (Schall) 1014.

Cyanderivate.

Halogenisierte Diazoniumrhodanide (Hirsch) 22. — Einw. v. metallischen Thiocyanaten auf aliphatische Chlorhydrine (Engle) 857.
Kondensationsprodd. d. Amidoguanidins mit Aldehyden u. Ketonen d. Fettreihe (Thiele u. Dralle) 1085. — Kondensationsprodd. v. Amidoguanidin u. Semicarbazid mit Chinonen (Thiele u. Barlow) 1089. — Kondensationsprodd. des Amidoguanidins mit aromatischen Aldehyden u. Ketonen (Thiele u. Bihan) 1088. — Darst. des Amidoguanidins (Thiele) 1091. — Guanidinsilber (Thiele) 1092.

Kohlensäurederivate.

Derivv. d. Caffeïns (Einhorn u. Baumeister) 23. — Einw. v. Ammoniak u. substituierten Ammoniaken auf Acetylurethan (Young u. Clark) 181. — Pseudoharnstoffe (Schmidt) 765. — Allylsubstituierte Harnstoffe u. Thioharnstoffe (Rundqvist) 766. — Nitro- u. Amidobiuret (Tiele u. Uhlfelder) 1247. — Nitro- u. Amidodicyandiamidin (Thiele u. Uhlfelder) 1248.
Neues Oxydationsprod. d. Theobromins (Clemm) 280.
Weitere Synthesen v. Xanthinderivv. aus methylierten Harnss. (Fischer und Ach) 769. — Allocaffeïn (Torrey) 803. — Hydurinphosphors. (Fischer) 1172. — Purin u. seine Methylderivv. (Fischer) 1172. — Verh. d. 2-Amino-6-8-dioxypurins gegen Chlorphosphor (Fischer) 1176. — Neue Synthese d. Paraxanthins (Fischer und Clemm) 1177.
Homologe d. Theobromins (Brunner) 474.

Metallorganische.

Zinnalkyle (Werner) 281. — Eine Notiz (Kondakoff) 770. — Quecksilberhaloiddoppelsalze organ. Basen (Strömholm) 970. — Quecksilbermethyl (Bamberger) 1015.

Tri-, Tetra-, Pentamethylenderivate.

Oxydation d. Acetyltrimethylens (Idzkowska u. Wagner) 474. — Vork. v. Ketopentamethylen im Holzöl (Metzner und Vorländer) 474. — p-Pseudopropylnaphtensäure (Markownikoff) 575. — Die cykl. Verbb. d. Hexamethylenreihe (Markownikow) 576. 578. — Verbb. d. Hexamethylentetramins (Utropin) mit anorg. Säuren u. Metallsalzen (Grützner) 663. — Die beiden stereoisomeren 1,3-Pentamethendicarbonsäuren (Pospischill) 770. — Derivv. d. Naphten- oder Cyklohexanreihe (Markownikoff) 972.

Furfuran, Pyrrol, Thiophen.

Furbernsteins. (Sandelin) 24. — Bildg. v. Furfurol aus d. Cellulose (Vignon) 24. 972. — Bildg. v. Furfuorol (Sestini) 182. — Notizen (Gabriel u. Eschenbach) 282.
Pyrazolcarbonss. (Balbiano) 283. — Identität d. Formopyrins mit d. Methylendiantipyrin (Ferro) 633. — Doppelsalicylate v. Metall mit Antipyrin (Schuyten) 704. 888. — Umlagerung von Ketazinen u. Aldazinen d. Fettreihe in Pyrazolinderivv. (Curtius u. Zinkeisen) 1249.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Chlorierende Einw. d. Eisenchlorids in d. aromatischen Reihe (Thomas) 182. — Einw. v. Jodwasserstoffs. auf aromatische Bromderivv. (Herzig) 422. — Austausch d. Halogene in der aromatischen Reihe (Thomas) 476. — Die negative Natur ungesättigter organ. Radikale (Henrich) 771. — Beckmann'sche Umlagerung (Auwers u. Czerny) 1250.

Kohlenwasserstoffe.

Phenyljodidchlorid (Keppler) 25. — Stufenweise Redukt. d. Nitrobenzols (Haber) 25. — Benzolring (Menschutkin) 182. — Einw. v. Hexachloräthan auf Benzol (Mouneyrat) 422. — Einw. v. Pentachloräthan u. Perchloräthylen auf Benzol (Mouneyrat) 422 — Hexaäthylbenzol (Jannasch und Bartels) 423. — Eigenschaften d. Benzolkernes (Menschutkin) 476. — Darst. v. Natriumbenzolsulfonat (Hochstetter) 476. — Tribrom- u. Trijodbenzol (Istrati) 972. — Einw. v. Br aut Chlorbenzol (Mouneyrat u. Pouret) 973. — 1,2,6-Derivv. d. Benzols (Noelting u. Filipkowski) 1015.
Fluorderivv. d. Toluols (Swarts) 26. — Oxydation d. Paranitrotoluolsulfos. (Green u. Wahl) 26. — Elektrolytischs Reduktion v. p-Nitrotoluol zu p-Hydrazotoluol (Elbs) 27. — Keton-Moschus (Baur-Thurgau) 183.
Bildg. zweier neuer Kohlenwasserstoffe (Cohn) 284.

Phenole.

Verh. einiger Gruppen cyklischer Verbb.

zu metallischem Natrium (Kunz-Krause) 978.
Einw. v. Phosphorsulfochlorid auf d. wss.-alkalische Lsg. d. Phenole (Autenrieth u. Hildebrandt) 27. — Synthese eines Phosphazins (Autenrieth u. Hildebrand) 29. — Einw. v. Brom auf einige Phenole (Bodroux) 857. — Alkaliunlösliche Nitrierungs- u. Oxydationsprodd. v. Phenolen (Auwers u. Rapp) 1197.
Derivv. aromatischer β- u. δ-Oxyde (Auwers) 704.
Einw. d. Oxaldiäthylesters auf p-Amidophenol u. dessen Äther (Piutti u. Piccoli) 29. 184. — Phenolsulfonss. u. Formaldehyd (Goldschmidt) 184. — Neutralisationswärmen d. Phenylphosphors. (Belugon) 185 — Farbstoffe aus Natriumalkoholaten u. Pikrylchlorid (Jackson u. Boss) 284. — p-Amidophenoläthylenäther (Kinzel) 423. — Darst. gemischter Kohlensäureäther d. fetten u. aromatischen Reihe (Cazeneuwe u. Morell) 423. 596. — Wanderung von Seitenkettenchlor in den Kern (Jannasch und Naphtali) 424; (Jannasch u. Hinterskirch) 424. — Acylierung d. Alkohole u. Phenole in Pyridinlsg. (Einhorn u. Hollandt) 425. — Alkylierte Anisole u. Phenetole (Jannasch u. Hinrichsen) 476. — Einw. v. Dimethylpiperazin auf Phenolcarbonate (Cazeneuwe u. Moreau) 476. — Einw. v. CO_2 auf d. Nitrophenate (Monnet u. Benda) 596. — Silbersulphophenat (Zanardi) 712.
Kondensation v. Formaldehyd mit Malonsäureester (Haworth u. Perkin jr.) 29.
Einw. v. Brom auf p-Isobutylphenol (Bodroux) 477.
Dichlorthymolglykurons. (Katsuyama und Hata) 1199.
Äthanpyrocatechin (Moureu) 30. 285. — Einige Acetale d. Brenzkatechins (Moureu) 285. 857. — Einw. d. Jods auf d. Bleisals d. Brenzkatechins (Jackson u. Koch) 285. — Dipyrocatechinäthan (Moureu) 426. — Guajakolsulfoss. (Barell) 477. — Hydrolyse von Äthandibrenzkatechin (Moureu) 596.
Synthese v. Guajakol (Smith) 31.
Kondensation v. Chloralhydrat mit Orcin (Hewitt u. Dixon) 286. — Derivv. des Amidoorcins (Henrich) 974.
Bildungsweise d. Orcintricarbonsäureesters aus Acetondicarbons. (v. Pechmann und Wolman) 772.
Einw. v. Pyrogallol u. Sauerstoff bei Ggw. v. Alkalien (Berthelot) 185.
Methylphloroglucin (Weidel) 537. — 2,4-Dimethylphloroglucin (Weidel u. Wenzel) 538. — 1,3,5-Triamido-2,4,6-trimethylbenzol u. Trimethylphloroglucin (Weidel u. Wenzel) 539. — Kondensationsprodd. d. Phloroglucins u. Phloroglucids (Herzig) 773. — Phloroglucin aus Filixsäure u. Aspidin (Boehm) 918.
Synthese d. Anisols u. Phenetols (Moureu) 773. — Einw. v. Äpfels. auf p-Amidophenetol (Campanaro) 976. — Salicyl-p-phenetidin (Bolezzi) 976.

Chinone.

Cedrirete (Nietzki u. Bernard) 185. — Bildungswärme einiger Chinone (Valeur) 286. — Chinonoxime (Valeur) 287. — Neue Rk. d. p-Chinone u. d. p-chinoiden Verbb. (Möhlau) 1015.
Bildg. v. Acetohydrochinon aus Acetaldehyd und Benzochinon im Sonnenlicht (Klinger u. Kolvenbach) 31. — Einw. v. Essigsäureanhydrid auf Chinon und Dibenzoylstyrol (Thiele) 31. — Oxide von Dichlormethoxychinondibenzoylmethylacetal (Jackson u. Torrey) 186. — Einw. v. Sulfanils. auf Chloranil (Imbert und Pagès) 426. — Aminochinon (Kehrmann u. Bahatrian) 1016. — Konst. d. Nitroaminophenols (Kehrmann u. Gauhe) 1016. — 3-Acetamino-β-naphtochinon (Kehrmann u. Zimmerli) 1017. — 6-Acetamino-β-naphtochinon (Kehrmann und Matis) 1019. — Einw. v. alkylierten o-Diaminen auf Tetroxychinon u. Rhodizons. (Kehrmann u. Duret) 1020. — Konst. d. durch Nitrieren d. β-Naphtols erhaltenen Dinitroderiv. (Kehrmann u. Matis) 1020.

Alkohole.

Jodierungsprodd. aromatischer Alkohole, Aldehyde u. SS. (Seidel) 477.
Elektrosynthese des Anhydro-p-amidobenzylalkohols (Löb) 773.
Anhydro-p-oxymesitylalkohol u. seine Umwandlungsprodd. (Auwers u. Allendorff) 1021. — Derivv. des Anhydro-p-oxy-o-xylylalkohols u. d. Anhydro-o-oxypseudocumylalkohols (Auwers und Van de Rovaart) 1023. — p-Oxypseudocumylalkohol u. seine Bromierungsprodd. (Auwers u. Erck lentz) 1024.
Bromierungsprodd. d. Saligenins (Auwers u. Büttner) 1092.

Aldehyde.

Synthese aromatischer Aldehyde (Gattermann) 32. — Konst. des Sesquichlorhydrates der Blaus. (Gattermann und Schnitzspahn) 427. — Synthese aromat. Oxyaldehyde (Gattermann und Berchelmann) 427. — Aminoaldehyde (Maass u. Wolffenstein) 1251.
p-Amidobenzaldehyd (Walther und Bretschneider) 633. — Kondensation d. Nitrobenzaldehyde mit dem Gallacetophenon (Rupe u. Leontjeff) 1043.
Glyoxalmonobrenzkatechinaldehyd (Moureu) 634.

Aromatische Acetale u. Aldehyde (Fischer u. Hoffa) 773.

Ketone.

Dibenzaldiäthylketon (Vorländer u. Wilcke) 477.

Reduktion d. Methylcyklohexenons (Harries und Kaiser) 428. — Oxo-(keto-)laktone (Erlenmeyer jr. u. Lux) 803. — Überführung einer α_1-γ-Dihydroxys. in die entsprechende p-Ketons. (Erlenmeyer jr. u. Lux) 804. — Eine merkwürdige Umwandlung einer α-Ketons. in die zugehörige α-Amidos. (Erlenmeyer jr.) 806. — Einw. v. Schwefelchlorid auf Benzoylacetonkupfer (Vaillant) 1252.

Säuren.

Die isomeren Chloride d. o-Sulfobenzoës. (List und Stein) 331. — Kondensationsprodukt d. Chlorals mit 2,3-Dimethoxybenzoësäuremethylester u. Synthese des Meconins (Fritsch) 712. — Nitrobenzoës. (Holleman) 976. — Elektrolytische Zers. d. o-Nitrobenzoës. (Schall) 1043. — Benzoylsuperoxydbildg. (Jorissen) 1094.

Phenyl-γ-δ-pentens. (Fichter u. Bauer) 774.

Eigenschaften aromatischer o-Oxyverbb. (Traube) 334.

Schmelzpunkt v. Gemischen aus Vanillin u. Acetanilid (Dietze) 334.

Klassifikation d. sogen. Gerbstoffe (Kunz-Krause) 1043.

Umwandlungen d. Äthindiphtalids (Gabriel und Leupold) 95. 188. — Propylphtalid (Gucci) 188. — Allofluoresceïn (Pawlewski) 190. — Phtaleïngruppe (Meyer u. Friedland) 334. — Verh. d. Phtalids bei d. Dest. mit Kalk (Krczmař) 977. — Einw. d. Kaliumsulfhydrates auf o-Cyanbenzylchlorid (Gabriel u. Leupold) 1199.

Amine, Amide, Azoverbindungen etc.

Perhaloide (Samtleben) 32. — Reaktionsfähigkeit organ. Ammoniumsalze (Tafel) 34. 190. — Einw. von o-Xylylenbromid auf primäre aromatische Amine (Scholtz) 34. — Amidoamidine (Muttelet) 287. — Einw. v. m-Nitrobenzoylchlorid auf monosubstituierte o-Diamine (Muttelet) 287. — Verh. d. Phenylhydroxylamins gg. alkoh. Schwefels. u. gg. Anilin (Bamberger u. Lagutt) 288. — Verh. d. Nitrosoalphyle gg. konz. Schwefels. (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 289. — Oxydation d. Anilins (Bamberger und Tschirner) 290. — Einw. von Stickoxyden auf Quecksilberalphyle (Kunz) 292. — Elektrolytische Darst. v. Phenyl-β-hydroxylamin (Haber) 634. — Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Azo- u. Hydrazokörpern (Elbs u. Kopp) 775. — Elektrolytische Reduktion d. m-Nitro-p-toluidins (Elbs u. Schwarz) 776. — Einw. v. Acetylen auf rauchende Schwefelsäure (Schroeter) 806. — Maleïnsäurederivate einiger aromatischer Amine (Giustiniani) 977. — Einw. von salpetriger Säure auf sekundäre aromatische Amine (Stoermer) 1094. — Phenylhydroxylamin (Wohl) 1098.

Einw. v. Benzalanilin auf ungesättigte α-Oxysäureester (Schiff und Gigli) 191. — Schmelz- u. Siedepunkte d. Chlorhydrate v. Anilin, d. Toluidine und d. Xylidine (Ullmann) 335. — Einw. v. Anilin auf Dithioacetylaceton (Vaillant) 597. — Doppelhaloide des Quecksilbers (Swan) 1044. — Doppelhaloide des Zinns mit Anilin u. den Toluidinen (Slagle) 1044. — Doppelhaloide des Zinks mit Anilin u. d. Toluidinen (Base) 1045.

Einw. v. Phtalsäureanhydrid auf p- u. m-Oxydiphenylamin (Piutti u. Piccoli) 193. — Einw. v. Salpeters. auf Tribromacetanilid (Bentley) 232. — Xylylendiaminbasen (Scholtz) 336. — Anw. d. o-Xylylenbromids zur Charakterisierung von Basen (Scholtz) 337. — Einige v. Bromparatoluidin ableitbare Azophenole (Hewitt und Stevenson) 338. — Einw. von α-Naphtylamin auf Bromtoluolazosalicyls. (Hewitt u. Stevenson) 338. — Azophenin (Hewitt und Stevenson) 339. — Benzoylester d. Acethydroxams. (Cameron) 478. — Bildg. v. Dimethylanilinen (Menschutkin) 478. — Salze d. Methyl- u. Dimethylanilins (Menschutkin) 479. — Darst. d. β-γ-Diphenylchinoxalins (Wolff) 635. — Aromatische Azomethinverbb. (Moehlau) 807. — Die Isomeren d. Rhodamine (Noelting u. Paira) 1049. — Diphenaminverbb. aliphatischer Aldehyde (Eibner) 1098. — Diphenylaminkalium (Häussermann) 1252. — Verh. v. substituierten Aminonitrilen gg. aromatische Aldehyde (v. Miller u. Plöchl) 1253. — Einw. v. Zimmtaldehyd auf Phenyltolnitoacetonitril (v. Miller u. Plöchl) 1256.

Fernwrkg. v. Substituenten auf den Ringschluſs zu Tetrazoliumbasen (Wedekind u. Stauwe) 340. — Pulegonhydroxylamin (Harries u. Roeder) 341. — Umlagerung d. β-Mesityloxims (Harries u. Gley) 341. — Oxydation d. Oxaminocarvoxims (Harries) 342. — Thionylverbb. substituierter p-Phenylendiamine (Francke) 808. — Azoniumverbb. aus Benzil (Kehrmann u. Natcheff) 1046. — Azoniumverbb. aus β-Naphtochinon-4-sulfos. und Phenyl-o-phenylendiamin (Kehrmann u. Locher) 1047.

Amidine (Muttelet) 342. 580. — Cochenillefarbstoff (Liebermann) 777. — Diketohydrindencarbons. (Ephraim) 777. — Dimethoxydiketohydrinden (Landau) 778.

— Alloximmts. (Liebermann) 779. — Neue Klasse v. Farbstoffen (Noelting u. Kunts) 1049. — Farbstoff d. 2-8-Naphtylaminsulfons. (Noelting u. Bianchi) 1049. — Substitutionsregelmäßigkeiten bei d. Bildg. von Azofarbstoffen (Pinnow und Matcovich) 1120.

Einw. v. Salpeters. auf aromatische Amide (Taverne) 194. — Kondensation v. Salicylaldehyd mit Säureamiden (Cebrian) 344. — Einw. v. Cyanamid auf Chloranil (Imbert) 344. — Malonsäuremethylanilid (Vorländer u. Herrmann) 479. — α-Ketobenzmorpholin- u. α-Benz-p-oxazinderivv. (Wheeler u. Barnes) 540. — Einw. von Aminen auf Acylimidoester (Wheeler u. Walden) 541.

Einw. v. β-Ketonsäureestern auf p-Phenetidin (Foglino) 35. — Cykloamidine: Pyrimidinderivv. (Wheeler) 292.

Neue Bildungsweise v. α-m-Xylylsulfamins. (Junghahn) 35. — Freie aromatische Sulfaminss. (Paal) 195. — Fluoressenz d. Anthranils. (Pawlewski) 345.

Bromierung alkylierter Phtalimide (Sachs) 35. — Einw. v. methylalkoh. Chlorwasserstoffs. auf Phenylimide zweibasischer SS. (Hoogewerff u. Van Dorp) 195. — o-Br-p-Anisidin (Benevento) 978. — Ketochloride und o-Diketone d. Phenylazimidobenzols u. d. Phenylpseudoazimidobenzols (Zincke und Petermann) 1121. — Pseudophtalimidin u. o-Cyanbenzylamin (Gabriel u. Landsberger) 1256.

Einw. organ. Säuren auf Nitrile (Mathews) 858. — Einw. v. Kupferchlorür auf Nitrile (Rabaut) 859. — Die Benzoylderivv. d. Acetonitrils u. das Mono-p-toluylacetonitril (Seidel) 1201.

Prodd. d. Einw. alkoh. Salzs. auf Azokörper (Jacobson) 36. — Derivv. d. Aminoazobenzols (Betti) 196. — Tautomere Azoniumsalze (Kehrmann) 196. — Ersatz der Diazogruppe durch Sulfinsäurerest (Gattermann) 196. — Verh. des Diazomethans gg. Nitramine und aromatische Nitrokörper (Heinke) 196. — Einw. v. o-Diazobenzolsulfos. auf Methyl- u. Äthylalkohol (Franklin) 293. — Azammoniumverbb. (Nietzki u. Raillard) 294. — Einw. d. Chloride des Tetrazodiphenyls, Tetrazodi-o-tolyls u. Tetrazodi-o-anisyls auf d. Cyanacetate d. Methyls und Äthyls (Favrel) 479. — Additionsprodd. v. Diazoniumhaloiden mit Phenolen u. Essigs. (Hantzsch) 779. — Salz- u. Hydratbildg. der Azophenole (Hewitt, Moore u. Pitt) 809. — Elektrosynthese gemischter Azokörper (Löb) 810. — Azoniumchromogene (Schaposchnikoff) 919. — Hydrolyse d. gemischten Azoverbb. (Bamberger) 1050.

Bildg. v. Imido-1,2-diazolderivv. (Michael, Luehn u. Higbee) 197. — Bildg. v. Oxytriazolen aus Semicarbaziden (Young u. Stockwell) 199. — Synthesen in d. Carbazolgruppe (Ullmann) 346. — Oxytriazolcarbons. u. Oxytriazol (Manchott) 1050. — Eigentümliche Oxydation cyklischer Aminbasen (Bamberger u. Goldberger) 1204. — Derivv. d. Triazols (Thiele u. Manchot) 1257. — Azo- und Hydrazoverbb. des Tetrazols (Thiele) 1259. — Hydrazinderivv. d. Propions. (Thiele u. Bailey) 1260.

Konst. d. Safranine (Jaubert) 87. — Synthese des Safranins (Jaubert) 200. — Derivv. d. symmetrischen Triazins (Troeger u. Hornung) 295.

Hydrazide und Azide organ. SS. (Curtius) 1123. 1126. 1127. — Hydrazide u. Azide aromatischer Sulfoss. (Curtius u. Lorenzen) 1123. — Die Hydrazide d. m- und p-Brombenzoës. (Curtius und Portner) 1126. — Phenylsemicarbazid (Curtius u. Burkhardt) 1127. — Einw. v. Semicarbazid auf Formaldehyd (Thiele u. Bailey) 1262.

Umlagerung des Benzalphenylhydrazons (Thiele u. Pickard) 93. — Einw. halogensubstituierter . aliphatischer Verbb. auf Phenylhydrazin (Brunner und Eiermann) 200. — Phenylhydrazinverbindungen (Rupe) 428. — Unsymmetrisches (α)-Phenylhydrazidoacetanilid (Rupe u. Heberlein) 428. — Unsymmetrisches Phenylhydrazidoacetamid (Rupe, Heberlein u. Rösler) 429. — Unsymmetrisches (α)-Phenylhydrazido-α-acetylphenylhydrazin (Rupe, Heberlein u. Rösler) 430. — Unsymmetrisches Phenylhydrazidoacet-p-amidodimethylanilin (Rupe u. Všetečka) 430. — α-Orthoamidobenzoylphenylhydrazin (Rupe und Rösler) 431. — Bildung siebengliederiger stickstoffhaltiger Ringe (Fischer) 780. — Die E. Fischer'sche, aus Methylalkohol u. Jodmethyl darstellbare Base (Brunner) 780. — Darst. von Alloxanphenylhydrazon aus Barbiturs. (Kühling) 781. — Benzisothiazol (Gabriel u. Leupold) 811. — Bildg. v. Hydraziden (Leighton) 1050. — Einw. von Phenylhydrazin auf Chloranilsäure (Descomps) 1205. — Verb. d. Phenylhydrazins mit den Haloidsalzen der alkalischen Erden (Moitessier) 1262.

Dissociation von Nitrosoverbb. (Kremers) 201. — Einw. v. Stickstofftetroxyd auf Nitrosophenole (Oliveri-Tortorici) 202. — Nitrosoalphylhydroxylamine(Bamberger) 295.

Stereoisomere Oxime in der hydroaromatischen Reihe (Knoevenagel und Goldsmith) 1051.

Oxim d. Diäthylacetessigesters (Betti) 202. — Stereochemie d. Chinonoxime (Kehrmann) 1262.

Einw. v. Chlorfumarsäureester auf Amidoxime (Wolf) 782. — Formhydroxams. (Schroeter) 811; (Nef) 1264. — Oxyamidoxime (Ley) 811.

Rk. v. Acetaldehyd u. Acetessigester mit Merkurinitrat (Hofmann) 812. — Einführung v. Quecksilber in aromatische Verbb. (Dimroth) 812.

Kohlensäurederivate.

Berichtigung zur Abhandlung v. Ransom 94. — Die sogen. Phenylthiohydantoinsäuren (Rizzo) 296. — Phenylurethane d. Äther und Nitrile einiger Oxysäuren (Lambling) 431. 859. — Gemischte Kohlens. Phenylalkyläther (Cazeneuve und Morel) 476. 859. — Diketone d. Tetrahydrooxasols (Lambling) 480. 860. — o-Phenylthiohydantoins. (Rizzo) 713. — Neue aromatische Diurethane d. Piperazins (Cazeneuve und Moreau) 336. 859. — Phenylurethane einiger Körper von tertiäralkoholischer Funktion (Lambling) 860. — o-Oxyguanazylbenzol (Wedekind) 1052. — Urethane (Thiele u. Dent) 1205.

Styrolgruppe.

Neue Umwandlungsprodd. des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (Auwers u. Sheldon) 782.

Verh. d. Cumarins, bezw. d. Cumarole etc. (Kunz-Krause) 94.

Allyl- u. Propenylessenzen d. aromatischen Reihe (Moureu) 664.

Diphenylgruppe.

Darst. v. Dimethoxydiphenyl (Jannasch u. Kölitz) 346. — Ein Isomeres d. Diphenylfluorindins (Kehrmann u. Duret) 1052.

Reduktion des o-Nitro-m_1-m-dimethylphenylnitromethans (Bamberger u. Weiler) 1265.

Benzilorthocarbons. (Soch) 481.

Oxydation von p-Nitrotoluolsulfons. (Herz u. Bentley) 94.

Hydrazo- und Azoderivv. des Triphenylmethans (Gomberg und Campbell) 1131. — Tetraphenylmethan (Gomberg) 1131. — Ein Perjodid d. Triphenylbrommethans (Gomberg) 1132.

3,3-Diamidodiphenyl-2,2-dicarbons. (Bülow u. v. Reden) 1207.

Sulfonierung v. Benzophenon u. v. Diphenylmethan (Lapworth) 95. 346. — Doppelverbb. aromatischer Ketone mit Orthophosphors. (Klages u. Allendorff) 202. — Halogenderivv. d. Äthylphenylketons (Collet) 202. — Derivv. d. Benzophenons (Matthews) 297. — Derivv. d. Tetramethyldiamidobenzophenons (Grimaux) 481. — Amidoketone (Ryan) 813. — Bildg. carbocyklischer Verbb. aus 1,5- und 1,6-Diketonen durch Überführung in ihre Pinakone (Wislicenus) 920. — Dibenzoyldiphenylbutadien (Lehmann) 921. — 1,2-Dibenzoylglutarsäureester (Kuhn) 923. — 1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenylpropan (Carpenter) 923. — Derivv. d. Benzaldiacetophenons, namentlich das 1,2,4-Triphenylcyklopentan (Newmann) 924. — Derivv. d. Benzophenons (Bartolotti) 978. — Kondensationen mit Phenylaceton (Goldschmiedt u. Knöpfer) 978. — Kondensationen v. Phtalaldehyds. mit Aceton u. Acetophenon (Hamburger) 980.

Indolgruppe.

Methylierung d. Indole (Plancher) 297. 581. 713. — Einige v. d. Indolen durch Methylierung abgeleitete Basen (Piccinini) 542. — Von d. Indolen durch Einw. v. Alkyljodiden abstammende Basen (Plancher u. Bettinelli) 543. — Einw. einiger Alkyljodide auf α-Methylindol (Piccinini) 713. — Verh. d. Dihydro-α-methylindols bei d. Reduktion mit HJ (Piccinini und Camozzi) 714.

Darst. von Indoxylsäureestern (Vorländer u. Schilling) 714.

Indigooxim (Thiele und Pickard) 98. — Konst. v. Indican (Marchlewski u. Radcliffe) 203. — Indigotin (Marchlewski u. Radcliffe) 814. — Bildg. d. Indigblaues durch den oxydierenden Einfl. der Luft (Kissling) 889.

Terpene und Campher.

Veilchenketone (Tiemann) 98. 347. 481. 1269. — Zerlegung d. Jonons in α- und β-Jonon (Tiemann) 106. — Isogeraniums. (Tiemann u. Schmidt) 107. — Pulegens. (Terpene) (Wallach) 204. — Cis- und Transisomerie in d. Mentholreihe (Terpene) (Wallach u. Werner) 205. — Ein neuer Campher aus Pinen (Terpene) (Wallach u. Smythe) 205. — Fenchon (Terpene) (Wallach) 206. — Ortsbest. in der Terpenreihe (Baeyer) 298. 925. — Trennung von Geraniol und Citronellol (Flatau u. Labbé) 299. 481. — Semicarbazone d. α-Jonons (Tiemann) 433. — Neue Derivv. d. Geraniol u. Citronellol (Flatau u. Labbé) 481. — Geranium-, Zitronell- u. Rosenöl (Flatau u. Labbé) 481. — Veilchenöl aus Lemongrasöl (Ziegler) 481. — Caparrapiöl (Tapia) 482. — Citral (Doebner) 482. — Melassenöl (Flatau u. Labbé) 482. — Die Pinoglykole (Slavinsky) 543. — Löslichkeit der Carvoxime (Goldschmidt und Cooper) 635. — Jonon aus Lemongrasöl (Tiemann) 860. — Terpene u. äther. Öle (Wallach) 1053.

Einw. v. $AlCl_3$ auf Camphersäureanhydrid (Lees und Perkin) 109. — Konst. der Camphers. u. d. Camphers (Bouveault) 208. — Stereoisomere Derivv. d. Camphers (Lowry) 209. 432. — Isomere Bornylamine (Forster) 300. — Konst. der Isolauronols. (Blanc) 300. 597. — Konst. d. Campholens. (Bouveault) 347. — Camphers. (Schryver) 433. — Camphorons. (Aschan) 981. — Löslichkeit d. Camphers (Istrati und Zaharia) 1054. — Cineols. (Rupe) 1055.

Stickstoffverbb. d. Mentholreihe u. ihrer Derivv. (Konowalow u. Ischewsky) 301. — Amidoborneol (Duden u. Macintyre) 433.

Naphtalingruppe.

Äthenyltriamidonaphtalin u. seine Acetylverb. (Markfeldt) 109. — Naphtaline u. ws. Aceton (Cady) 209.

Dimethyl-β-naphtol (Wedekind) 347. — Einige Oxyäther d. β-Naphtols (Bodroux) 347. — Einw. von Äthylenbromid auf β-β-Dinaphtol (Fosse) 433. — Einw. von Kupfersalzen auf β-Naphtol (Fosse) 433. — Einw. von Methylenchlorid auf β-β-Dinaphtol (Fosse) 433. — Naphtolquecksilberverbb. (Bamberger) 1208.

Isorosindone (Fischer und Hepp) 1055. — Oxyrosindone (Fischer u. Hepp) 1056. — Synthese einige Naphtinduline (Fischer u. Hepp) 1057.

Chromotrops. (Hantower u. Täuber) 815.

Naphtopikrins. (Kehrmann u. Haberkant) 1059.

Einw. v. Formaldehyd auf Amine d. Naphtalinreihe (Morgan) 209. 433.

Phenanthren, Anthracengruppe.

Synthese d. Phenanthrens u. hydrierter Phenanthrenderivv. aus α-Naphtoës. (Rabe) 433.

Fluorenonderivv. (Ullmann u. Mallet) 848.

Synthetische Verss. in der Flavongruppe (v. Kostanecki) 1060.

Dialkylamido-anthrachinone-3 (Haller und Guyot) 210. — Synthese des Flavons (Feuerstein u. v. Kostanecki) 349.

Oxymethylanthrachinon (Tschirch) 211.

Pyridingruppe.

Bildg. v. α-α'-Dihydroxypyridin (Ruhemann) 110. — Pyridinderivv. aus Cyanessigester (Errera) 110. — Einw. von Chlor auf Pyridin (Sell und Dootson) 111. — Darst. v. Chloropyridincarbonss. (Collie u. Leon) 212. 433. — Chlorderivv. des Pyridins (Sell u. Dootson) 349. — Thermische Unterss. über die Pyridinbasen (Delépine) 350. 485. — Hydroäthyldicyanmethyldioxypyridin (Guareschi und Grande) 544. — β-Diazopyridin und β-Diazoamidopyridin (Mohr) 1132. — Überführung v. Nicotins. in β-Amidopyridin (Curtius u. Mohr) 1132. — Hydrazine u. Azoverbb. in der Pyridinreihe (Marckwald) 1133.

Chinolingruppe.

Isochinolin u. Tetrahydroisochinolin (Delépine) 111. — Neue Synthese v. α-Aminochinolinen (Pschorr) 213. — Morphinchinolinäther (Cohn) 351. — Kondensationen d. Isatins. zu Derivv. d. Cinchonins. (Engelhard) 485. — Pentamethyldihydrochinolin der Indole (Piccinini) 714. — Konst. der Hydrochinoline der Indole (Piccinini) 715. — Dijodchinolin (Istrati) 983.

Weniger bekannte Körper.

Absinthin (Bourcet) 352. — Ein krystallisiertes Heptacetin vom Quabaïn abstammend (Arnaud) 352. — Einw. von Salpeters. auf Quabaïn (Arnaud) 352. — Oroselon u. Peucedanin (Popper) 545. — Gelsemins. (Schmidt) 635. — Digitoxin u. Digitalin (Kiliani) 1133.

Jalapinols. (Kromer) 486. — Lupulins. (Barth u. Linter) 783.

Kakteenalkaloïde (Heffter) 111. — Krystallformen d. Benzoylchinins u. seiner Salze (Wyrouboff) 111. — Strychninähnliches Leichenalkaloid (Mecke und Wimmer) 111. — Tropylamine (Willstätter u. Müller) 112. — Atropinperjodid u. Jodmerkurate (Gordin u. Prescott) 113. — Corydalin (Martindale) 114. 374. Corydalisalkaloide (Schmidt) 114. — Das Pimpinellin (Heut) 114. — Cinchotin (Skraup) 115. — Derivv. d. Cinchonins (Grimaux) 115. — Spaltung v. Tetrahydropapaverin in seine Komponenten (Pope u. Peachey) 115. — Asymmetrischer Stickstoff (Ladenburg) 214. — Veratriu u. seine Derivv. (Frankforter) 214. — Hyoscin od. Scopolamin (Hesse) 215. — Dimethylpiperazin (Cazeneuve u. Moreau) 216. — Bromderivv. d. Morphins (Causse) 353. 598. — Pilocarpidin (Herzig u. Meyer) 353. — Vom Piperidin derivierenden Basen (André) 353. — Konst. d. Spaltungsprodd. v. Atropin u. Cocaïn (Willstätter) 354. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf N-alkylierte Piperidinbasen (Wernick u. Wolffenstein) 356. — Elektrolytische Darst. d. Hydrocotarnins (Bandow u. Wolffenstein) 357. — Alkaloide v. Macleya cordata (Hopfgartner) 434. — Benzaltropinsäure (Willstätter) 435. — Tropinpinakon (Willstätter) 435. — Morpholinbasen (Knorr) 486. — Identität des Atroscin-Hesse mit der i-Scopolamin-E. Schmidt (Gadamer) 664. — Tropin (Van Son) 665. 889. —

Synthetische Alkine d. Pyridin- und Piperidinreihe (Ladenburg) 715. — Strychnin (Tafel) 718. — Partielle Racemie (Ladenburg u. Doctor) 784. — Tetrahydropapaverin (Goldschmiedt) 784. — Kondensationen v. Aldehyden mit Hydrocotarnin (Kersten) 785. — Synthese d. d- u. l-β-Äthylpiperidins (Günther) 816. — Derivv. d. β-Äthyllepidins (β-Äthyl-γ-methylchinolins) (Byvanck) 817. — Synthesen in d. Piperidinreihe (Ahrens) 818. 819. — Elektrolyse v. Nitroso-α-Pipecolin und Nitrosotetrahydrochinolin (Widera) 819. — αα'α'-Tetramethyldipyridyl (Huth) 819. — Best. d. Alkaloide als Perjodide (Prescott u. Gordin) 861. — Bebeerin u. Buxin (Scholz) 983. — Nikotingehalt dem Detailhandel entnommener Zigarren u. Rauchtabake (Sinnhold) 983. — Die dem Cinchonin isomeren Basen (v. Loewenhaupt) 984. — Basicität d. Chinins (Howard D., u. D. L.) 1134. — Stickstoffwasserstoffsaure Salze organ. Basen (Pommerehne) 1134. — Derivv. d. Chinaalkaloide (Königs u. Höppner) 1135. — Giftigwirkende Alkaloide einiger Boragineen (Greimer) 1135. — Derivv. d. Lepidins (Königs) 1136. — Abbau d. Ecgonins zum Suberon (Willstätter) 1137. — Bildg. kondensierter Kerne mit Paraverkettung (Stoermer) 1138. — Darst. d. beiden Chlorhydrate d. Chinins (Vitali) 1209.

Bindungsweise d. Schwefels im Eiweifs (Schulz) 116. — Glutinpeptonsalze (Paal) 117. — Spaltungsprodd. d. Eiweifskörper (Folin) 117. — Bindungsvermögen eiweifsartiger Körper für Salze, Natriumhydroxyd u. Kochsalz (Bugarszky u. Liebermann) 216. — Einw. v. Halogenen auf Proteïne (Hopkins u. Pinkus) 216. — Das Globulin d. Hühnereiweifses (Panormoff) 358. — Halogeneiweifsderivv. (Blum u. Vaubel) 358. — Der Noël-Paton'sche Eiweifskörper (Huppert) 358. — Konst. d. einfachsten Eiweifsstoffe (Kossel) 436. — Krystallisation animalischer Proteïnsubstanzen (Hopkins und Pinkus) 436. — Antipepton (Kutscher) 438. 1209. — Verh. d. Vitellins in Magnesiamixtur (v. Moraczewski) 438. — Albumine d. Hühnereiweifses (Panormoff) 487. — Einw. v. Pyrophosphors. auf krystallinisches Albumin (Worms) 488. — Ein Spaltungsprod. d. Albumins (Albahary) 488. — Albumosen (Schrötter) 545. — Synthese d. Albumins (Allen) 721. — Eiweifsstoffe (Kossel) 862. — Verh. d. Schwefels im aschefreien Albumin (Harnack) 890. — Eigone (Dieterich) 1060. 1269; (Harnack) 1269; (Vaubel) 1269.

Rosmarinöl für Denaturierungszwecke (Kayser) 217. — Säure d. Geraniumöle (Flatau u. Labbé) 360. — Das ätherische Öl des Hopfens (Chapman) 360. — Sassafras (La Wall) 546. — Ätherische Öle (Haensel) 581. — Bestandteile des Sellerieöles (Ciamician u. Silber) 581. — Das ätherische Öl d. Angosturarinde (Beckurts u. Troeger) 666. 786. — Sadebaumöl (Fromm) 786. — Lemongrasöl (Stiehl) 820. — Umwdlg. v. Linaloolin Terpineol v. Schmelzp. 35° (Stephan) 822. — Menthon d. Geraniumöls (Flatau u. Labbé) 863. — Entwickelungsbedingungen und Zus. v. flüchtigen Senfölen aus d. Samen v. Cruciferen (Joergensen) 927. — Citronellöl (Schimmel & Co.) 984. — Konzentriertes Citronenöl (Idris) 1138. — Ein neuer Bestandteil d. Citronenöls (Umney u. Swinton) 1139. — Eucalyptusöl (Parry) 1139. — Neroli- u. Petitgrainöl (Charabot u. Pillet) 1270.

Unterss. über Sekrete (Tschirch) 118. — Bestandteile d. Guajakharzes (Herzig u. Schiff) 361. — Chloroproteïnochrom (Beitler) 438. — Hydrierung d. Nicotyrins (Pictet u. Crépieux) 787. 1060. — Olibanum (Tschirch u. Halbey) 985. — Harze (Williams) 986. — Kautschukmilchsaft (Lindet) 986.

Stickstoffhaltige Derivv. d. Santons. (Wedekind) 361. — Azobenzolderivv. natürl. Gelbfarbstoffe (Perkin) 636. — Bestandteile d. indischen Farbstoffes (Perkin) 636. — Zus. des Äolosomins (Griffiths) 928.

Aloïne (Léger) 582. — Mandragorin (Thoms u. Wentzel) 787.

Schwefel- und Selenverbindungen.

Oxysulfonss. u. Sultone (Marckwald und Frahne) 488. — Neue Sulfonverbb. (Brugnatelli) 637.

Metallorganische.

Neue Verbb. v. Aluminiumhalogensalzen mit organ. Substanzen (Konowaloff) 361. — Oxymercarbide (Hofmann) 490. — Organ. Quecksilberverbb. d. Dimethylparatoluidins u. Paratoluidins 546. 928. — Quecksilbermethacetin u. Quecksilber-α-Acetonaphtalid (Prussia) 928. — Quecksilberverbb. d. Diphenylamins (Prussia) 928. — Quecksilberverbindungen des Methyldiphenylamins (Garbarini) 928. — Neue Verbb. d. Phenylhydrazins mit Metallsalzen (Pastureau) 987. — Salol-o-phosphins. (Michaelis u. Kerkhof) 823. — Phenyl- und Phenylenphosphors. (Genvresse) 987.

Antimonphenolverbb. (Causse) 598.

V. Physiologische Chemie.

Allgemeines.

Bedeutung d. Stereochemie für d. Physiologie (Fischer) 1177. — Spaltung von Polysacchariden durch verschiedene Hefenensyme (Kalanthar) 1179.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Biochem. Bildg. d. Sorbose (Bertrand) 862.
Flechtenstoffe (Zopf) 39. — Phlobaphen d. Traube (Girard u. Lindet) 862. — Best. d. Äpfels. in d. Trauben (Girard und Lindet) 863. — Progressive Entwickelung d. Weintraube (Girard u. Lindet) 863. — Flechten u. ihre charakteristischen Bestandteile (Hesse) 491. — Tyrosin, Leucin u. Asparagin in der grünen Hülse d. Bohnen (Bourquelot u. Hérissey) 1180.
Öl d. Bankoulnufs (De Negri) 493.
Das Wachs d. Hummeln (Sundwik) 1180.
Albuminoide im Mehl d. Leguminosen u. Cerealien (Fleurent) 39. — Proteïde d. Erbse (Osborne u. Campbell) 40. — Proteïde d. Linse (Osborne u. Campbell) 40. — Proteïde d. Pferdebohnen (Osborne u. Campbell) 863. — Vork. v. Emulsin in d. Flechten (Hérissey) 863. — Proteïde, Erbse, Linse, Pferdebohne und Wicke (Osborne u. Campbell) 864. — Proteïde d. Wicke (Osborne u. Campbell) 864. — Proteïde v. Glycine hispida (Osborne u. Campbell) 865. — Spaltungsprodd. d. aus Coniferensamen darstellbaren Proteïnstoffe (Schulze) 493. — Eiweifsstoff d. Weizenklebers (Morishima) 1102.
Gelbe Farbstoffe, die in verschiedenen Gerbstoffen vorhanden sind (Perkin u. Wood) 865. — Leptonin (Raciborski) 865. — Oxydasen u. die Guajakrk. (Grüfs) 866. — Photographische Unters. d. Absorptionsspektrums v. Chlorophyll (Schunck) 493. — Vork. v. Chlorophyll in einem Nostoc (Etard u. Bouilhac) 493. — Chemie d. Chlorophylls (Bode) 494.
Caffeïn- u. theobrominhaltige Glykoside in d. Pflanzen (Schweitzer) 217. — Cheiranthin (Reeb) 1102.
Zus. d. Asche einiger Rohtannine (Alsop u. Yocum) 41. — Vertretbarkeit von Kaliumsalzen durch Rubidiumsalze bei niederen Pilzen (Loew) 41.
Analysen d. Granatäpfel (Bornträger und Paris) 218. — Vork. v. Vanillin im Korke (Braeutigam) 858. 889. — Chem. Bestandteile d. Korkes (Thoms) 1102. — Aspidium spinulosum (Poulsson) 1103. — Vork. v. Vanillin u. Cerin im Kork (Kügler) 1103.

Pflanzenphysiologie.

Einw. d. freien Humussäuren auf den Keimungsprozefs (Tolf) 1104. — Veränderung d. Zus. v. Ölsamen während d. Keimung (Maquenne) 1181.
Assimilation d. Nitrate in Dunkelheit durch Phanerogamen (Susuki) 722. — Stoffaufnahme bei Hafer (Karpinski) 1270.
D. biochem. Kreislauf d. Kohlenstoffs (Bach) 42. 866. — Zucker- u. Stärkebildg. in Gerste u. Malz (Grüfs) 42. — Chem.-physiol. Unterss. über das Zuckerrohr (Went) 867. — Bildungsweise d. Asparagins in d. Pflanzen (Schulze) 667. — Einfl. d. Kohlehydrate auf d. Bildg. v. Eiweifsstoffen in d. Pflanzen (Schulze) 667. — Entstehung u. Umwandlung d. Lecithins in d. Pflanze (Stoklasa) 722. — Entstehung d. Zuckers in d. Rübe (Gonnermann) 722. — Vork. einiger einfachster Kohlenstoffverbb. im Pflanzenreich (Lieben) 891. — Physiol. Bedeutung d. Arsens im Pflanzenorganismus (Stoklasa) 43.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Analyse des Blutes (Abderhalden) 43. — Spaltungsprodd. des Hämatins (Küster) 218. — Zus. des Hämins und Hämatins (Bialobrzeski) 218. — Zus. d. Hämoglobins im Katzenblute (Krüger) 494. — Paraglobulin des menschlichen Blutes (Van de Kerckhof) 494. — Hämochromogen (v. Zeynek) 722. — Hämoglobingehalt u. Zahl d. Blutkörperchen in d. verschiedenen Lebensaltern (Schwinge) 1104. — Färbekraft u. Eigenschaft des Blutes (Jellinek) 1105. — Glutolin (Faust) 1105. — Vork. von Harnsäure im Blute (Petren) 1105. — Schwefelwasserstoff im Blute (Meyer) 1182.
Brenzkatechinähnliche Substanz in d. Nebenniere (v. Fürth) 1182. — Jodsubstanz d. Schilddrüse (Blum) 1183.
Oxydation d. Urobilins in Uroroseïsin (Salaskine) 218. — Einw. der Reduktionsmittel auf Chols. (Seńkowski) 867. — Gallens. (Bulnheim) 494. — Derivv. d. Cholals. (Pregl) 495.
Gewinnung d. Cholesterins u. Phytosterins (v. Raumer) 867. — Gewinnung d. Cholesterins und Phytosterins aus Tier- und Pflanzenfetten (Juckenack u. Hilger) 668.

Ein in d. Leber neben Zucker u. Glykogen vorhandenes Kohlehydrat (Seegen) 1183. — Neurin (Gulewitsch) 1184.
Zucker d. schleimigen Elemente d. Organismus (Jaszewitch) 218.
Lysurs. u. ihre Salze (Wildenow) 723. — Bildg. v. Ornithin bei d. Spaltung des Arginins u. Konst. dieser beiden Basen (Schulze u. Winterstein) 1209. — Guanyls. d. Pankreasdrüse (Bang) 1210.
Chemie des Jods in d. Schilddrüse (Tambach) 218. — Neues Mucin aus einer Ovarialcyste (Lepierre) 368. 668. — Spaltung d. krystallinischen Eier- u. Serumalbumins, sowie d. Serumglobulins durch Pepsinverdauung (Umber) 495. — Die basischen Spaltungsprodd. des Elastins (Hedin) 497. — Die basischen Spaltungsprodd. des Elastins beim Kochen mit Salzs. (Bergh) 497. — Caseïn u. seine peptischen Spaltungsprodd. (Alexander) 723. — Bildg. v. Lävulins. aus Nucleïnsäuren (Noll) 723. — Abspaltbarkeit v. Kohlehydrat aus Eiweifs (Weiss) 1210. — Trennung d. Albumosen v. d. Peptonen (Müller) 1211. — Kreatinine verschiedenen Ursprungs (Schmidt) 1211. — Nucleïnsubstanzen (Neumann) 1211. — Reduzierende Substanzen aus Hühnereiweifs (Seemann) 1271.
Kreatin u. Kreatinin im Muskel u. Harn (Woerner) 368. — Chemie der glatten Muskeln (Velichi) 668. — Ein glykolytisches Enzym in d. Muskeln (Brunton u. Rhodes) 669.
Schwefelsäure in der Knochenasche (Bielfeld) 497.
Harns. u. ihre Best. (Lapierre) 219. — Auftreten u. Nachw. v. Histonen im Harne (Jolles) 497. — Harnphosphor (Jolly) 498. — Vorstufen des Harnstoffes (Halsey) 498. — Säure d. Harnes (Lepierre) 499. — Xanthinstoffe aus Harns. (Sundwik) 1212. — Verhältnis d. Harnstoffstickstoffs zum gesamten Stickstoff des Harns (Moreigne) 1212. 1213.
Inhalt zweier ausgeschalteter Darmschlingen (v. Moraczewski) 46.
Zus. d. Colostrums (Tiemann) 724. — Die physiol.-chem. Zustände d. Caseïns in d. Milch (Harris) 891.
Trocknung d. Kotes (Poda) 499. — Best. v. unverdautem Fett u. Caseïn in Kinderfäces (Poole) 1213.
Jodothyrin (Roos) 46. 499. — Zus. d. Fische, Crustaceen u. Mollusken (Balland) 868. — Die Oxydasen in d. Tierreihe (Portier) 669. — Samandarin (Faust) 1213.

Tierphysiologie.

Bedeutung d. Asparagins für d. Ernährung der Wiederkäuer (Kellner) 219. — Eiweifsübernährung beim Säugling (Keller) 369. — Beziehung zwischen Wärmewert u. Nährwert der Kohlehydrate u. Fette (Zuntz) 869. — Bedeutung des Zuckers als Nahrungsmittel (Chauveau) 369.
Sauerstoffaufnahme u. Sauerstoffverbrauch d. Säugetiere (Rosenthal) 370. — Respirationskalorimeter (Langworthy) 891.
Jecorin (Bing) 370.
Giftwirkg. d. Harnes (Beck) 219. — Ausscheidung des organ. gebundenen Phosphors im Harn (Oertel) 1214.
Die oxydativen Leistungen tierischer Gewebe (Spitzer) 220. — Bedeutung des Sauerstoffs für die vitale Bewegung (Kühne) 220. — Theorie der Säurevergiftung (Winterberg) 499. — Oxydation d. stereoisomeren Weinss. im tierischen Organismus (Brion) 500. — Umwandlung des Fettes durch direkte Oxydation (Hanriot) 1214.
Die Assimilation d. Eisens aus d. Cerealien (v. Bunge) 47. — Fettresorption (Frank) 221. — Vergleichende Physiologie der Verdauung (Biedermann) 370. 1214. — Ausnutzung einiger Nahrungsfette im Darmkanal d. Menschen (Kienzl) 500. — Trypsinwrkg. (Kossel u. Mathews) 500. — Die bei der Trypsinverdauung aus d. Caseïn entstehenden Prodd. (Röhmann) 892. — Schicksale des Hämatineisens im tierischen Organismus (Morishima) 1214. — Glykolyse in den Geweben (Koevesy) 1271.
Verh. phosphorhaltiger Eiweifskörper im Stoffwechsel (Steinitz) 221. — Einfl. d. verschiedenen Zuckerarten auf d. Zuckerausscheidung beim Menschen (Strauss) 371. — Oxydierende und reduzierende Eigenschaften v. Geweben u. Gewebssäften (Spitzer) 371. — Retention von Harnbestandteilen im Körper (Rosemann) 669. — Stellung der Leber im Nucleïnstoffwechsel (Ascoli) 669. — Ammoniak in physiol. und pathologischer Hinsicht (Salaskin) 724. — Stoffwechsel nach Thymusnahrung (Cohn) 725.
Bildung von Harnstoff in der Leber der Säugetiere aus Amidoss. der Fettreihe (Salaskin) 47. — Bedingungen d. Harnsäurebildung (Weiss) 725. — Das harnstoffbildende Ferment d. Leber (Loewi) 725. — Bildg. von Arginin aus Elastin (Kossel u. Kutscher) 726. — Stoffwechselverss. mit phosphorhaltigen u. phosphorfreien Eiweifskörpern (Röhmann) 892. — Umwandlung von Fett in Glykogen (Bouchard) 1215; (Berthelot) 1215.
Wrkg. d. Butters. u. β-Oxybutters. (Sternberg) 47. — Schicksale der Gerbs. im tierischen Organismus (Rost) 47. — Ablagerung v. Arsen in d. Haaren (Schiff) 372. — Besitzen d. Caffeon u. d. caffeïn-

freien Kaffeesurrogate eine kaffeeartige Wrkg.? (Lehmann u. Wilhelm) 372. — Kommt den flüchtigen aromatischen Bestandteilen d. Thees (Theeöl) eine nachweisbare Wrkg. auf die Menschen zu? (Lehmann u. Tendlau) 372. — Verh. d. Phosphorsäurephenolesters im Tierkörper (Autenrieth und Vamóssy) 726. — Einw. v. Lsgg. auf d. Geschmackssinn (Kahlenberg) 892. — Verh. der Queck-silbersalze im Magen (Rolla) 500. — Physiol. Funktion des Eisens im Organismus der Pflanzen (Stoklasa) 670. — Physiolog. Bedeutung d. Kochsalzes (Fredericq) 726. — Biologische u. Giftwrkg. der Methylxanthine (Lusini) 1215. — Akute Vergiftung mit verschiedenen Alkoholen (Baer) 1216. — Physiologische Wrkg. v. Alkalien u. Säuren in starker Verdünnung (Loeb) 1271.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Alkoholische Gärung ohne Hefezellen (Buchner und Rapp) 48. 438. — Beschaffenheit d. amylolytischen Fermente (Wróblewski) 49. — Was ist Osborne'sche Diastase? (Wróblewski) 49. — Best. der diastatischen Kraft (Takamine) 51. — Abscheidung der Erdalkaliverb. aus W. (Schroeder) 78*. — Filtrieren von Abw. (v. Lengerke) 78*. — Alkoholische Gärung ohne Hefezellen (Will) 439; (Lange) 548; (Abeles) 894. — Bildung des Glykogens in den Hefen (Kayser und Boullanger) 440. — Maltol, ein schwaches Hefegift (Will) 440. — Vergärung der aus Holz bereiteten Zuckerflüssigkeiten (Tollens) 440. — Einfl. d. Sauerstoffs auf Gärung (Korff) 441. 547. 727. — Ein lösliches auf Pektin wirkendes Ferment in der gekeimten Gerste (Bourquelot u. Hérissey) 547. — Veredelung der Hefe (Jörgensen) 549. — Einw. von Sauerstoff auf Bierhefe (Effront) 727. — Einw. lösl. Fermente auf die Pektinstoffe der Gentianawurzel (Bourquelot u. Hérissey) 728. — Fortschritte der Gärungschemie (Delbrück) 898. — Takadiastase (Stone u. Wright) 895. — Obstfäulnis (Behrens) 1027. 1028. — Diffusion der Enzyme in den Samen des Enzyms d. Glyceride (Lumia) 1028. — Das im Hefepreſssaft enthaltene proteolytische Enzym (Geret u. Hahn) 1272. — Verh. d. Raffinose bei der Vergärung v. Melasse (Andrlik) 1273.

Bitterkeit des Weines (Bordas, Joulin u. de Raczkowski) 51. — Geschmack, Aroma u. Säure beim Reifen des Rahms (Conn) 51. — Denitrifizierende Mikroorganismen (Künnemann) 52. — Verss. mit Ferrisulfat zur Abtötung d. denitrifizierenden Mikroorganismen des Stallmistes (Müller) 52. — Fermente d. Weinkrankheiten (Laborde) 53. — Thermophiler Bacillus aus Zuckerfabriksprodd. (Laxa) 53. — Bakterielle Nucleoproteïde (Galeotti) 54. — App. zur Desinfektion mit Formaldehyd (Chem. Fabr. auf Aktien) 76*. — Darst. v. Reinkulturen v. Mikroorganismen (Mereschkowsky) 76*. — Armenisches Mazun (Emmerling) 441. — Mannitgärung der Weine (Peglion) 442. — Mineralbestandteile d. Tuberkelbacillen (de Schweinitz u. Dorset) 442. — Alinit (Stoklasa) 443. — Ein neuer chromogener Bacillus (Boekhout und de Vries) 443. — Reifung d. Käse (Schirokich) 443. — Einw. d. Sorbosebakteriums auf Holzzucker (Bertrand) 444. — Bakterienzähler (Mason) 549. — Ein in der Milch gefundener Bacillus (Mac Clure) 549. — Desinfektion (Walther u. Schlossmann) 728. — Vork. relativ grofser Bakterienkolonien in fehlerhaftem Emmenthalerkäse (Burri) 729. — Beteiligung d. Milchsäurebakterien an der Käsereifung (Weigmann) 729. 897. 1274. — Desinfektion mittels Methylalkohol (Krell) 880*. — Denitrifikation (Ampola u. Ulpiani) 896. — Raumdesinfektion mittels Glykoformal (Kausch) 896. — Spez. Gew. v. Bakterien (Almquist) 929. — Thermophile Bakterien (Oprescu) 929. — Bakteriologie d. Fleischvergiftung (Wesenberg) 930. — Konst. d. Diphtheriegiftes (Ehrlich) 930. — Wrkg. des Natriumsuperoxyds als Desinfiziens für Trinkw. (Blatz) 1028. — Ein lösl. proteolytisches Ferment in d. Champignons (Bourquelot u. Hérissey) 1274. — Theorie d. Desinfektion (Spiro u. Bruns) 1274. — Einw. antiseptisch wirkender Stoffe auf Mikroorganismen d. Weines (Seifert) 1275. — Formaldehyd als Desinfektionsmittel (Hess) 1275. — Alinitfrage (Stoklasa) 1276.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Abwässer v. d. Ammoniaksodafabrikation (Lunge) 54; (Schreib) 445. — Behandlung v. Abwässern mit Bakteriengehalt (Dibdin u. Thudichum) 55. — Enteisenung v. Brunnenwasser (Dunbar u. Orth) 55. — Enteisenung v. Trinkwasser (Van der Pluijm) 55. — Rieselfelder d. Stadt Freiburg i. Br. (Korn) 444. — Salpetrigsäure Rk. eines Wasserleitungswassers (Bömer) 444. — Bakteriengehalt d. W. offener Schwimmbäder (Koslik) 445. — Die chemischen und bakteriolog. Eigenschaften d. Donauwassers (v. Rigler) 445. — Geschichte der Fleischvergiftungen (Basenau) 445. — Desinfektion u. Desodoration mit Chlor (Muspratt u. Smith) 446. — Reinigung d. Trinkwässer (Guichard) 446. — Filtration v. Oberflächenwasser in den deutschen Wasserwerken (Pannwitz) 600. — Ursachen und Bekämpfungsmethoden des Bleiangriffes durch Leitungswasser (Liebrich) 600. — Desinfektion v. Wohnräumen mit Formaldehyd (Symanski) 863. — Enteisenung v. Grundw. (Dunbar u. Kryck) 863. — Email d. Küchengeräte (Barthe) 864. — Schlammfilter (Niehaus) 880*. — Flufsverunreinigung (Ohlmüller) 931. — Verh. d. Formaldehyds im geschlossenen Raum zu seiner Desinfektionswirkg. (Peerenboom) 931. — Zinkfrage (Mörner) 931. — Trinkwasser, welches blofs Bleiröhren durchlaufen hat (Antony) 932. — Desinfektion mit Formaldehyd (Loebinger) 998*. — Desinfektion mittels polymerisierten Formaldehyds (Krell u. Elb) 998*. — Ofen zum Verbrennen von Abfällen, Unrat u. dgl. (Bennet u. Phytian) 998*. Parfümierungsmittel des Wassergases (Schattenfroh) 1060. — Einw. von W. auf Cu u. Pb (Meldrum) 1277.

Färbung der Margarine mit Sesamöl (Siegfeld) 55. — Bestandteile d. Frauenmilch u. Kuhmilch (Camerer und Söldner) 56. — Ggw. v. KCl und NaCl in Traubensaft (Bonjean) 56. — Kondensierte Milch (Mc. Gitt) 56. — Nickelkochgeschirre (Ludwig) 57. — Einfl. der Sterilisation auf die chem. Beschaffenheit der Milch (Wróblewski) 57. — App. zum Pasteurisieren u. Sterilisieren v. Fll. (Ramstedt) 400*. — Darst. eines caseïnhaltigen Nährpräparates (Chem. Fabrik auf Aktien) 400*. 656*. — Darst. v. Teig aus keimfähigen Körnerfrüchten (Propfe & Co.) 400*. — Vermahlen v. Getreide zu Mehl (Rosiny) 400*. — Sitos (Cappelletti) 446. — Prodd. d. Kaffeeröstung (Jaeckle) 447. — Angebliche Citronenkonserven (Bornträger) 447. — Weizen- u. Roggenbrot (Poda) 448. — Darst. v. Margarine (Bernegau) 590*. — Wirkg. frischer Kleie auf alte Mehle (Balland) 600. — Ein ptomaïnhaltiger Kaffee (Bein) 601. — Stand der Margarinefrage (Partheil) 601. — Abfüllung natürl. Mineralw. (Eigel) 656*. — Blechdosen (Asche) 656*. — Kühlsieb für Kaffee, Kakao, Getreide u. dgl. (Van Dreveldt) 656*. — Sterilisiergefäfse (Brückmann) 656*. — Gefäfse zum Einkochen von Nahrungsmitteln (Wright) 686*. — Konservieren v. Nahrungsmitteln mittels Schwefels (Wohl u. Heinzerling) 686*. — Tafelhonig und dessen Darst. (Gühler) 864. — Zers. d. Milchfettes bei der Käsereifung (Weigmann u. Backe) 864. — Vorgänge beim Ranzigwerden (Schmidt) 865. — Präparat aus Caseïn u. glycerinphosphorsauren Salzen (Bauer & Co.) 878*. 1039*. — Darst. eines Nahrungsmittels aus Magermilch (Bernstein) 910*. — Darst. von wasserlöslichen Verbb. d. Caseïns (Riegel u. Rose) 910*. — Konservierung v. Fleisch (Wacker) 910. — Margarinekäse (Windisch) 932. — Carolinpulver (Polenske) 933. — Prüfung, ob Milch oder Rahm auf wenigstens 80° C. erhitzt worden war (Storch) 933. — Anw. von Öl zur Fleischkonservierung (Hieroclès) 934. — Aufbewahren von Milch und Rahm (Helm) 1039*. — Einschliefsen v. Milch in Flaschen u. dgl. beim Sterilisieren (Nash) 1039*. — Räuchern von Fischen (Waldemann) 1039*. — Sterilisierapp. (Salenius) 1039*. — Wasserlösliche Eiweifspräparate (Bauer & Co.) 1039*. — Stärkesirup bei Zubereitung v. Nahrungs- u. Genufsmitteln (Fresenius und Mayrhofer) 1061. — Zus. und Nährwert der Bohnen (Balland) 1061. — Veränderungen d. Milchfettes beim Reifen d. Käse (Kirsten) 1277. — Ranzige Butter (Swaving) 1278. — Zus. des Tropons und einiger Tropongemische (König) 1278.

Neue Kaffeefälschung (Hanausek) 448. — Berechnung des zusammengesetzten W. in verfälschter Milch (Richmond) 601. — Fälschungen in d. Schweiz (Kreis) 602; (Ambühl) 1062. — Fälschungen in Deutschland (Fischer) 1061. — Fälschungen in Belgien (Petermann) 1062. — Fälschungen in Holland (Lam) 1062.

VIII. Medizinische Chemie.

Giftwirkung v. Derivaten d. Hydrazins (Loew) 119. — Gonorol (Heine & Co.) 119. — Wirkg. d. Saccharins (Bornstein) 119. — Toxizität d. Urins (Meyer) 119. — Anilinfarbenproben des Harns bei Diabetes (Bremer) 120. — Einfl. der Nahrung auf d. Zuckerausscheidung beim Kohlenoxyddiabetes (Rosenstein) 120. — Aktivität d. Pankreatine (Choay) 120. — Wasser- u. Alkaligehalt d. Blutes bei Nephritis und Urämie (Bruner) 121. — Desinfektionswert des Kresamins (Eckstein) 302. — Grüner od. blauer Harn nach Absorption v. Methylenblau (Brunner und Strzyzowski) 302. — Tropon (Strauſs) 302. — Unterss. zur Chemie d. Diabetes-Küche (Kraus) 303. — Jodtherapie der Syphilis (Zuelzer) 303. — Theorie d. organ. Abführmittel (Tschirch) 303. — Wrkg. d. Antiseptica auf Toxine (Salkowski) 304. — Vork. v. Carbaminsäure bei Eklampsie (Hofmann) 550. — Elimination d. Chloride bei d. Rachitischen (Oechsner de Coninck) 550. — Verh. d. Orthoforms im Organismus (Mosse) 550. — Pankreascyste (Lenarčič) 550. — Ernährungsphysiologie (Voges u. Proskauer) 551. — Synthesenhemmung durch Diamine (Pohl) 551. — Dijodacetylen (Mebert) 552. — Oxydation der arsenigen Säure im Organismus (Binz u. Laar) 552. — Toxikologie d. organ. Phosphorverbb. (Lindemann) 553. — Diazork. im Harn (Krokiewics) 866; (Umikoff) 866. — Albumosemilch (Schreiber u. Waldvogel) 867. — Jodometrische Zuckerbest. (Benjamin) 867. — Wrkg. d. optisch aktiven β-Oxybutters. (Waldvogel) 867. — Besitzt das Pepsin eine antizymotische Kraft (Aldor) 867. — Reines W. (Koeppe) 1278. — Bleivergiftung (Oppenheimer) 1279. — Kohlenoxyddiabetes (v. Vámossy) 1279.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Aiodin 58. — Aneson 58. — Neue Arzneimittel 58. 373. 553. 824. 826. — Eosot u. Geosot (Woodbury) 58. — Kolapräparat (Thoms) 59. — Einfl. d. Organismus auf d. Toxine (Metschnikoff) 59. — Prüf. d. Wismutsubnitrats (Thoms) 59. — Cearin, eine neue Salbengrundlage (Issleib) 60. — Crotonöl (Javillier) 60. — Darst. v. Chloroformw. (Mansier) 372. — Ein Fall v. Inkompatibilität (Vitali) 373. — Prüfung des käuflichen Amylnitrits (Smith) 373. 602. — Analyse d. Preservalins (Biginelli) 373. — Kolanuſs (Bimbi) 373. — Sterilisieren in der Receptur (Wielen) 373. 554. 825. — Unters. einiger neuer Darmadstringenzien (Wesenberg) 376. — Verfälschung d. Vanillins in der Schweiz (Hefelmann) 373. — Darst. v. valeriansaurem Zink (Vitali) 373. — Natriumphosphatlsg. (England) 374. — Rinde v. Hamamelis virginica L (Grüttner) 374. — Chemie u. Physiologie der Jodeiweiſsverbb. (Dieterich) 375. — Kadeöl (Cathelineau u. Hausser) 376; (Adam) 376. — Unters. einiger billigen Sorten des schwarzen chinesischen Thees (Zolcinski) 376. — Darst. jodhaltiger Verbb. aus d. Schilddrüse (Knoll & Co.) 462*. — Maschine z. Füllen v. Arzneikapseln (Grove und Mitchell) 462*. — Bestandteile von Podophyllum (Power) 553. — Cascara Sagrada (Dohme u. Engelhardt) 553. — Ferratin kein Geheimmittel (Boehringer & Söhne) 554. — Eucaïn (Chem. Fabrik auf Aktien) 824. — Senegawurzel (Kain) 824. — Rhabarberstoffe und damit verwandte Körper (Hesse) 825. — Saffran (Kraemer) 825. — Wertbest. d. rohen Carbols. (Smith) 825. — Jodeiweiſspräparate (Beddies) 826. — Beziehungen des Asche- u. Kaliumcarbonatgehaltes zur Feinheit d. Drogenpulver (Dieterich) 1029. — Eigone (Aufrecht) 1029. — Strophantin (Kohn und Kulisch) 1029. — Neue Arzneimittel 1030. 1141. — Perubalsam (Thoms) 1030. — Ferrum reductum (Peck) 1139. — Die offizinellen Hypophosphite (Jowett) 1140. — Thyroglandin (Stanford) 1140. — Wertbest. aromatischer Wässer (Dieterich) 1141. — Sterilisation pharmazeutischer Präparate u. Nahrungsmittel (Haefelin) 1142. — Handelskreosote (Thal) 1279. — Zers. von Jodoform im Licht (Kremers und Koske) 1280.

X. Agrikulturchemie.

Dinitrifikationsvorgänge (Pfeiffer u. Lemmermann) 121. — Kalkgehalt d. Bodens u. die Nitrifikation (Polzeniusz) 121. — Bodenimpfung (Tancré) 222. — Einige kalireiche Böden (Bornträger u. Paris) 222. — Einfl. d. perennierenden Gräser und denjenigen anderer Kulturpflanzen auf d. Stickstoffgehalt d. Bodens (Tuxen) 222. — Anw. des Vegetationsvers. zur Bodenanalyse (Wilfarth) 222. — Beurteilung d. physikalischen Eigenschaften des Ackerbodens mit Hilfe seiner Benetzungswärme (Mitscherlich) 500. — Analysen verschiedener Topfarten (Tacke und Tollens) 501. — Verbreitung und biolog. Bedeutung der Furfuroide im Boden (Stoklasa) 501. — Verdunstung u. Pflanzentranspiration (Maxwell) 501. — Die im Bodenw. gelöste Phosphors. (Schloesingfils) 670. — Bodenbearbeitung (Dehérain) 934. — Humusbildg. durch Düngung (Snyder) 934. — Denitrifikationsbakterien (Stoklasa) 1274.

Ammoniakverluste bei d. Verarbeitung d. Düngers (Dehérain) 122. — Dünger-Konservierungsversuch (Schneidewind) 122. — Nachwrkg. eines Stalldüngers, welcher bei d. ersten Ernte keine Stickstoffwrkg. zeigte (Maercker) 223. — Erhaltung des Stickstoffs im Stalldünger (Schneidewind) 223. — Stickstoffwrkg. des frischen und älteren Stalldüngers (Maercker) 223. — Das Wiborghphosphat (Nilson) 223. — Anw. der Dünger durch Diffusion (Hébert und Truffant) 501. — Perchlorat im Chilesalpeter (Aumann) 501. — Anw. d. Dünger in der Gartenkultur (Hébert u. Truffant) 502. Düngungsverss. zu Gerste (Hanamann) 502. — Düngungsverss. mit Phosphorit und Thomasphosphatmehl (Sempolowski) 502. — Absterben v. Krankheitserregern im Mist u. Compost (Gaertner) 671. — Verhinderung der Harngärung durch 1%ige Schwefels. (Leoni) 671. — Impfung v. mit Körnerfrüchten zu bestellenden Feldern mit Ellenbacher Bacillus Alpha (Caron) 740*. — Die zulässige Menge Perchlorat im Chilesalpeter (Maercker) 935. — Giftwrkg. d. Chilesalpeters (Krüger u. Berju) 936. — Stickstoffwrkg. verschiedener Gründüngungspflanzen (Steffeck und Maercker) 937. — Wrkg. einer Phosphorsäure-Vorratsdüngung (Steffeck u. Maercker) 937. — Beschaffung des Stickstoffs für die Düngung (König) 938. — Stallmist (Dehérain) 1105. — Vork. d. Perchlorats im Chilesalpeter und seine schädliche Wirkung (Zaharia) 1106. — Straßenstaub (Casali) 1106.

Zuckerrübendüngungsvers. (Maercker) 122. — Assimilierbarkeit d. Ammoniak- und Nitratstickstoffs durch d. Pflanze (Pagnoul) 224. — Resistenz der Fichte gg. saure Rauchgase (Wislicenus) 502. — Nachw. der schwefligen Säure in die Waldluft d. Tharander Waldes (Wislicenus) 503. — Wrkg. der Impfung mit d. Nobbe'schen Nitragin auf d. Wachstum verschiedener Leguminosen (Maercker u. Steffeck) 938. — Unters. über Hanf (Samoggia) 1106. — Behäufelungs- u. Kammkultur d. Kulturpflanzen (Wollny) 1107. — Salpeterstickstoff erzeugt durch Erbsen (Beeson) 1107. — Nahrungs- u. Energie-Bedarf volljähriger gemästeter Ochsen (Kellner u. Köhler) 938.

Wert verschiedener Kraftfuttermittel (v. Knieriem) 671. — Wertschätzung des Wiesenheues (v. Knieriem) 671. — Darst. eines Futtermittels aus Musafrüchten (Zürcher) 878. — Herd für Viehfutterdämpfer (Hübner) 910. — Sesam (Hebebrand) 939.

Ob bei Sesamkuchenfütterung Stoffe in d. Butter übergehen, welche d. Boudouin'sche Rk. geben (Weigmann) 672. — Veränderung d. Butter durch Fettfütterung (Baumert u. Falke) 1108. — Wrkg. v. Baumwollsamen- und Sesamkuchen auf Butter 1108.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Die färbenden Substanzen von Absatzgesteinen (Spring) 224. — Leitungsvermögen der Mineralien für Elektrizität (Beijerinck) 448. — Eine zur Trennung v. Mineralgemischen geeignete schwere Flüssigkeit (Muthmann) 449. — Spektralanalyse nicht leitender Mineralien durch die geschmolzenen Salze (de Gramont) 788.

Krystallographie.

Translationen u. verwandte Erscheinungen in Krystallen (Mügge) 123. — Homogenität der Struktur und der Symmetrie (Barlow) 224. — Grobgoniometer (Goldschmidt) 225. — Beziehungen zwischen d. Krystall u. seinem chem. Bestandteile (Eppler) 730. — Einfl. der Lösungsgenossen auf d. Krystallisation d. Calciumcarbonates (Vater) 898. — Das Wesen der Vicinalflächen (v. Karnojitzky) 898. — Wachstums- u. Auflösungsgeschwindigkeit d. Krystalle (Wulff) 899. — Darst. mikroskopischer Krystalle in Lötrohrperlen (Florence) 1063. — Umsetzungen zwischen Calciumbicarbonat u. Alkalisulfat (Vater) 1184.

Spezielle Mineralogie.

Formen d. Gipses (Lacroix) 123. — Krystallisiertes Uranphosphat (Bourgeois) 123. — Fluorit (Wallerant) 124. — Charakteristik des Asbestes verschiedener Provenienz (Kersting) 125. — Kubeït (Darapsky) 125. — Stellung d. Bliabergsits im Mineralsystem (Weibull) 126. — Darst. v. künstl. Skorodit (Metzke) 126. — Beziehungen d. Thuringits z. Chlorit (Dalmer) 126. — Clinohedrit (Penfield u. Foote) 127. — Datolith v. Guanajuato (Harrington) 127. — Rhodolit (Hidden und Pratt) 127. — Krennerit (Chester) 128. — Neue Mineralspezies (Lovisato) 128. — Best. d. Plagioklases in Dünnschliffen (Becker) 128. — Apatit (Gonnard u. Adelphe) 225. — Darst. v. Diamanten in Silikaten (Friedländer) 225. — Universalmethode u. Feldspatstudien (v. Fedorow) 225. — Gesteine u. Mineralien von Californien (Turner) 226. — Orthoklas (Lindgren) 226. — Anthophyllit, Enstatit und Beryll (Pratt) 227. — Krystallform d. Quarz aus d. Geoden v. Meylan (Gonnard) 449. — Dopplerit (Claessen) 450. — Leucit und Analcim (Klein) 450. — Valleït, ein neuer rhombischer Amphibol (Cesàro) 450. — Erionit (Eakle) 554. — Ursprung d. Korunds (Pratt) 554. — Aurichalcit (d'Achiardi) 555. — Epidot (Boeris) 555. — Manganandalusit (Bäckström) 555. — Mineralog. Notizen (Warren) 732. — Rumänit (Istrati) 732. — Prüfung von Tellurerzen (Fulton) 733. — Sölvsbergit u. Tinguait (Washington) 788. — Derbylit (Hussak u. Prior) 789. — Gediegenes Blei (Foote) 789. — Die kupferführenden Lagerstätten v. Inguaran (Cumenge) 789. — Muscovit (Friedel) 789. — Künstl. Darst. v. Periklas (de Schulten) 789. — Neue Co- u. Ni-Mineralien (La Valle) 790. — Konst. u. Genese d. natürl. Eisensulfate (Scharizer) 899. — Best. u. Isomorphismus d. Feldspäte (Viola) 900. — Lorandit von Allchar (Goldschmidt) 900. — Die Eugenie- und Maximilianow'schen Mineralgruben (v. Karnojitzky) 901. — Orthoklaszwilling (Goldschmidt und Wright) 901. — Andalusit von Montavon (Gemböck) 1064. — Diopsid (Salit) als Verwitterungsprod. im Palaeopikrit (Brauns) 1064. — Zwillingskrystalle von Zirkon (Hidden u. Pratt) 1064. — Boulangerit (Sjögren) 1065. — Umwandlung u. sekundäre Zwillingsbildg. d. Brookits (Hussak) 1065. — Darst. v. Diamanten (Majorana) 1065. — Quellsalzs. als färbender Bestandteil eines Kalkspates (Fromme) 1065. — Best. d. Feldspate (Duparc u. Pearce) 1066. — Glimmer des Three Rock Mountain (O'Reilly) 1066. — Zonenstruktur bei Feldspaten (Becke) 1066. — Zirkelit (Prior) 1066. — Goldlagerstätten v. Coolgardie (Gmehling) 1067. — Retzian (Sjögren) 1067. — Uintait (Elridge) 1067. — Perowskit- u. Pyrochlormineralien (Holmquist) 1068. — Konst. des Rutils (Hasselberg) 1068. — Vork. d. Vanads in d. skandinavischen Rutilarten (Hasselberg) 1068. — Alkal. Rk. einiger natürl. Mineralien (Clarke) 1142. — Olivindiabase aus d. Plessurgebirge (Bodmer-Beder) 1142. — Petroleumeinschluſs in Quarzkrystallen (Reese) 1142. — Kaolinitablagerungen in Südrufsland (Zemiattschensky) 1185. — Kupfer, Bornit u. Petalit (v. Jeremejeff) 1185. — Lonchidit (Antipow) 1185. — Phenakit v. Kragerö (Bäckström) 1185. — Glaukonit (Glinka) 1186.

Geologische Chemie.

Gesteine.

Lavaströme vom Westhang der Sierra Nevada (Ransome) 128. — Injektion und Metamorphismus (Duparc u. Mrazec) 129. Mineralien d. basaltischen Fumarolen v. Royat (Lacroix u. Gautier) 227. — Anwesenheit v. Tellur in d. Eruptionsprodd. d. Insel Vulcano (Cossa) 450. — Bildungsverhältnisse d. oceanischen Salzablagerungen, insbesondere d. Stafsfurter Salzlagers (Van't Hoff u. Saunders) 556. — Gesteinsanalysen u. analyt. Methoden (Clarke u. Hillebrand) 556. — Bildungsverhältnisse d. oceanischen Salzablagerungen (Van't Hoff u. Estreicher-Rozbierski) 790; (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 791. — Geologie d. Sierra Nevada (Turner) 1068. — Ofenstein (Bonney) 1069. — Petrographische Studien über d. Ind. Archipel (Wichmann) 1069. — Erzlager von Schwarzenberg im Erzgebirge (Dalmer) 1070. — Entstehung v. Phosphorit-

lagern (Meunier) 1071. — Geolog. Karte d. böhmischen Mittelgebirges (Hibsch) 1071. — Granitische Gesteine d. Riesengebirges (Milch) 1143.

Organogene.

Verdampfungswärme einiger Fraktionen d. Erdöles v. Kleczanys (Syniewski) 450. — Die Mikroorganismen d. Lignite (Renault) 451. — Erdölbildg. (Lehmann) 1071. — Ein neues bernsteinähnliches Harz Canadas (Klebs) 1187. — Ursprung d. Petroleums (Richard) 1187. — Erdpech v. Trinidad (Peckham u. Linton) 1187.

Wässer.

Wasserunters. d. Wassers an der öffentl. Wasserleitg. (Garelli) 130. — Ein stark manganhaltiges Mineralw. (Lecco) 228. — Mineralw. v. Recoaro (Spica) 451. — Mineralw. d. Quelle von S. Agnese in Bagno di Romagna (Purgotti u. Anelli) 451. — Nachw. von Argon in d. Badequellen v. Vöslau bei Wien (Bamberger u. Landsiedl) 452. — Unters. d. Mineralquellen v. Levic (Ludwig u. v. Zeynek) 452. — Mineralw. d. Thermen v. Masino (Bertoni) 1072. — Schwefelw. von Sandefjord (Bödtker) 1072. — Heilquelle Aedipsos. (Dambergis) 1144.

Luft, Gase.

Vork. v. Schwefelwasserstoff im natürl. Gas v. Point Abino (Phillips) 902.

Meteorite.

Meteoreisen v. Beaconsfield (Cohen) 130. — Meteoreisenstudien (Cohen) 130. — San Angelo-Meteorit (Preston) 130. — Der Jerom-Meteorit (Washington) 228. — Meteoreisen v. Cincinnati (Cohen) 557. — Meteorit v. Bendegón (Derby) 791. — Neues Meteoreisen von San Cristobal (Cohen) 1188. — Meteorit von Forsyth (de Schweinitz) 1188.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Den „Normalgeww." entsprechende „Normalvolume" (Monhaupt) 902. — Ersatz d. Schwefelwasserstoffs u. Schwefelammoniums in d. Analyse (Klein) 987. — Unterscheidung v. Gewichtsprozenten u. Volumprozenten (Bleier) 1281.

Apparate.

Neues Präzisions-Urometer (Ellenberger) 131. — App. zur Best. v. Sumpfgas u. Kohlens. in Ausziehwetterströmen von Kohlengruben (Jeller) 305. — Nitrometer (Jowett u. Carr) 792. — Beobachtung d. Flüssigkeitsstandes in Röhren (Bergmann) 826.

Reagenzien.

Anw. alkalischer Formalinlsg. in d. quantitativen Analyse (Vanino) 377.

Optische Analyse.

Polarisation d. Honigs (Frühling) 305.

Elementaranalyse.

Elementaranalyse (Guareschi u. Grande) 61. Abänderung der Verbrennungsmethode (Swarts) 305. — Irrtum bei d. Best. d. C durch gewogene Kaliapparate (Auchy) 503. — Ungenauigkeit bei d. Best. von C und H durch Verbrennung (Mabery) 503.

Gasanalyse.

Best. v. Methan, CO u. H durch Explosion (Noyes u. Shepherd) 61. — App. f. gasanalytische Unters. (Pfeiffer u. Lemmermann) 62. — Kompensationsmethode d. Gasometrie (v. Than) 306. — Temperatur-Korrektionstafeln für aräometrische Messungen (Fuchs) 638. 953. — Zus. u. technische Analyse v. Wassergas (Earnshaw) 939. 1216.

Bodenanalyse.

Chem. Bodenunters. (Passon) 673.

Wasseranalyse.

Ein empfindliches Reagens zur Bestimm. d. Alkalinität d. Trinkwässer (Cavalli) 309. — Best. v. organ. Substanzen in W. (Woodman) 504. — Rasche Veränderung v. Wasserproben in Zinkgefäßen (Hundeshagen) 582.

Elektrolyse.

Quantitative elektrolytische Trennungsmethode d. Halogene Chlor, Brom, Jod (Specketer) 309. — Elektrolytische Trennung d. Metalle d. Schwefelwasserstoffgruppe (Engels) 557. — Elektrolytische Best. (Smith u. Wallace) 1216.

Maßanalyse.

Best. d. Alkalinität d. Blutes (Barbèra)

309. — Maßanalyse in alkalischer Fl. durch einen Ferroreduktor (Joh) 504. — Volumetrische Analysen mit aliquoten Teilen d. Filtrates (Ruoss) 602. — Normalsäurelsg. (Moody) 638. — Anw. des Elektrometers als Indikator beim Titrieren v. Säuren u. Basen (Böttger) 674.

Mikroskopische Analyse.

Nachw. von Alkaloiden in Arzneidrogen (Barth) 639. — Erkennung v. Spermaflecken auf mikrochem. Wege (Kippenberger) 675. — Anleitung zur mikroskopischen Krystallbest. (Schroeder van der Kolk) 902. — Mikrochem. Rkk. (Saint-Hilaire) 1217.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Ersatz d. Schwefelwasserstoffs und des Schwefelammoniums in d. Analyse (Vogtherr) 827.

Metalloide.

Best. des in Wasser gelösten Sauerstoffes (Chlopin) 309. — Best. d. Schwefels in d. Kohle (Heath) 676. — Bestimm. des Sauerstoffs in Kupfer (Lucas) 868. — Absorption von O durch Kaliumpyrogallat (Berthelot) 1217.

Best. d. Jods u. d. Schwefels (Longi und Bonavia) 310. — Trennung d. Dithions. v. d. anderen Säuren d. Schwefels (Longi u. Bonavia) 310. — Best. d. S im Leuchtgas (Longi) 311. — Nachw. u. Best. d. schwefligen u. unterschwefligen Säure (Autenrieth u. Windaus) 377. — Maßanalytische Best. d. gebundenen Schwefels. (Marboutin u. Molinié) 603. — Best. v. Schwefelwasserstoff, schwefliger u. unterschwefliger Säure (Feld) 868. — Nachw. von Sulfiden, Sulfaten, Sulfiten u. Thiosulfaten (Browning u. Howe) 1031. — Analyse organ. Schwefel- u. Halogenverbb. (Longi) 12·7.

Quantitative Trennung v. Chlor, Brom u. Jod (Küster) 311. — Best. d. Perchlorats im K- u. Na-Nitrat (Blattner u. Brasseur) 312. — Best. d. Perchlorats im Chilesalpeter (Ahrens u. Hett) 558. — Nachw. d. Perchlorats im Chilesalpeter (Fresenius u. Bayerlein) 870; (Van Breukeleveen) 1281. — Rascher Nachweis von Perchlorat im Chilesalpeter (Nyssens) 1281.

Nachw. v. Brom im Harn (Jolles) 378. — Empfindliche Probe zum Nachw. von Brom im Harn (Jolles) 604.

Reagenspapier zur Best. v. Jodsalzen im Speichel u. im Harn (Bourget) 870. — Best. d. Jods in d. Wismutjodiden (Spindler) 941. — Überführung v. Jod- u. Bromkalium in Chlorkalium (Küster) 1031.

Best. d. N. nach Kjeldahl-Wilfarth (de Böhtlingk) 132. — Modifikationen der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode (Atterberg) 312. — Best. d. Nitrite in d. Wässern (Robin) 312. — Prüfung d. Milch auf Nitrate (Ackermann) 504. — Neue Methode, Salpeters. zu bestimmen (Ackermann) 676. — Reduktion v. Stickoxyd durch Cu (Gray) 792. — Best. d. Stickstoffs im Harnstoff (Moreigne) 793. 827. — Best. d. Salpeters. (Bohlig) 871.

Best. d. Phoshors in Phosphiden (Franck) 62. — Der in Wagner'scher Lsg. citratunlösliche Rest d. Thomasmehles (Passon) 62. — Best. d. Phosphorsäureanhydrids (Martinotti) 132. — Best. d. Phosphors. in den Superphosphaten (Vignon) 132. 1281. — Analyse d. Superphosphate (Zecchini) 132. — Analyse d. Knochensuperphosphate (Poquillon) 312. — Best. d. Phosphors. auf refraktometrischem Wege (Riegler) 313. — Best. v. Phosphor im Stahl (Mahon) 313. — Best. sehr geringer Phosphorsäuremengen (Jolles u. Neurath) 378. — Glühen des auf einem Papierfilter befindlichen phosphorsauren Ammoniummagnesiums (Schmoeger) 379. — Best. d. Phosphors. als Phosphormolybdänsäureanhydrid (Neumann) 379. — Maßanalyse eines Gemenges v. Phosphorsäureäthern u. Phosphors. (Cavalier) 505. — Best. d. Phosphors. (Vignon) 505; (Lasne) 505. — Nachw. u. Lokalisation d. Phosphors in tierischen u. pflanzlichen Geweben (Macallum) 582. — Neutrale Ammoniumcitratlsg. (Cook) 677. — Volum. Citratmethode zur Best. d. Phosphors. (Littman) 677. — Phosphorwasserstofffeststellung (Eckelt) 793. — Thomasmehlanalyse (Maercker) 872. — Glühen des auf einem Papierfilter befindlichen phosphorsauren Ammoniummagnesiums (Mastbaum) 903. — Analyse d. Phosphate (Antony u. Mondolfo) 941.

Nachw. d. Arsens in Teerfarbstoffen (Morpurgo u. Brunner) 505. — Best. v. As u. Sb in d. Metallen (Ducru) 583. — Neue Rk. d. Arsenzinngruppe (Ducommun) 1218. — Feinheit d. biolog. Methode beim Nachw. d. Arseniks (Abba) 1281.

Best. v. CO in Ggw. v. Kohlenwasserstoffen (Gautier) 62. — Best. d. CO_2 in grofser Verdünnung (Gautier) 63. — Die Kopfer'sche Methode z. Bestimm. v. C und H (Dobbie u. Lauder) 63. — Filtrierverfahren bei d. Best. d. Kohlenstoffes im Roheisen (Matuschek) 313. — Best. kleiner Mengen CO in d. Luft (Nicloux) 583. — Best. d. CO (Jean) 641. — Best. d. Kohlenstoffs in Eisen-

hüttenprodd. (Różycki) 828. — Kohlensäurebest. (Troili-Petersson) 942.
Cyanwasserstoff in Prunaceen (Van der Ven) 678.
Best. d. Bors. (Montemartini) 314; (Vadam) 678. — Best. d. Bors. als Borfluorkalium (Thaddeff) 314. — Einw. v. CO_2 auf lösliche Borate (Jones) 314. 1032.
Best. v. Si im Stahl (Auchy) 506. — Analyse v. Silikatgesteinen (Hillebrand) 641.
Best. v. Wasserstoffsuperoxyd (Smith) 314.

Metalle.

Trennung d. Erden, d. Magnesia und d. Manganoxydes (Villiers) 604. — Cyanometrische Best. einiger Metalle (Brearley u. Jervis) 1032. — Indikatoren in d. Alkalimetrie (Glaser) 1033. — Quantitative Metalltrennungen durch Hydroxylamin u. durch Hydrazin (Jannasch) 1033. — Rasche Best. d. Hauptelemente d. Eisenhüttenprodd. (Campredon) 1219. — Metalltrennung durch HBr-Gas (Atkinson) 1219.
Best. v. Kalium (Moore) 64. — Best. d. Kali (Winton) 315. — Kalibestimmungsmethoden u. die besten Fällungsmittel d. Platins (Atterberg) 316. 604.
Prüfung d. Natriumbicarbonats auf Monocarbont (Kubli) 641.
Best. des Kalkes (Passon) 679. — Käufliches Calciumcarbid (Moissan) 988.
Mikrochem. Auffindung des Magnesiums (Romijn) 506.
Abscheidung d. Al (Leffler) 880. — Trennung v. Al durch Salze. (Havens) 506. — Trennungen des Aluminiums durch Chlorwasserstoffs. (Havens) 1219.
Trennungen v. Chroms. (Brearley) 64. — Kolorimetrische Best. kleiner Mengen v. Chrom (Hillebrand) 880. — Maßanalyt. Best. v. Vanadin (Hillebrand) 881.
Best. von Ferrocyan (de Koningh) 64. — Treanung mittels alkalischer Chromate (Brearley) 506. — Gehaltsbest. v. Eisen- und Manganerzen (Lehnkering) 507. — Stand d. titrimetrischen Eisenbest. (Meineke) 558. — Jodometrische Eisenbest. (Brenstedt) 583. — Kolorimetrische Best. d. Eisens (Ewers) 605. — Prüfung der Eisenmennige (Baucke) 1220. — Analyse v. Schmiedeeisen (Murmann) 1282.
Elektrolytische Zinkbest (Paweck) 872. — Best. d. Zinks und Mangans als Sulfid (Murmann) 1035.
Best. des als Carbonat ausgefällten Mn (Austin) 65. 508. — Nachw. von Mn in Mineralien, Pflanzen u. Tieren (Pichard) 381. — Oxydationszustand des Mangans bei Ausfällen nach d. Chloratverfahren (Gooch u. Austin) 508. — Anw. v. HF zur Best. von Mn in Eisen und Erzen (Ford u. Bregowsky) 508. — Best. des Mangans als Sulfat u. als Oxyd (Gooch u. Austin) 508. — Nachw. d. Mangans (Vitali) 942.
Trennung v. Kobalt u. Nickel (Coehn) 65.
Abscheidung d. Nickels durch Elektrolyse (Neumann) 828. — Best. d. Nickels im Nickelstahl (Neumann) 989.
Best. einiger Metallsulfide (Hanus) 881. — Uranbest. nach A. Patera (Borntträger) 606.
Best. v. Blei in Legierungen (Garrigues) 508. — Best. des Bleies in Bleierzen (Schneider) 559. — Volumetr. Best. des Bleies, Kupfers, Eisens, Ferrocyankaliums, d. Dextrose u. Schwefels. (Ruoss) 606. — Best. kleiner u. kleinster Mengen v. Blei u. Zinn (Hundeshagen) 829. — Maßanalytische Best. d. Bleisuperoxyds (Reichard) 943.
Maßanalytische Methode zur Best. des Kupfers (Meade) 794. — Kalorimetrische Best. des Cu (Lucas) 989. — Trennung v. Cu u. Sb (Lucas) 990.
Best. d. Wismuts (Vanino und Treubert) 882. — Volum. Best. d. Wismuts (Spindler) 584. 607. — Neue Wismutrk. (Polacci) 1220.
Elektrolytische Best. des Kadmiums (Rimbach) 882.
Best. des technisch verwertbaren Molybdäns im Molybdänglanz (Borntträger) 608. — Jodometrische Best. des Mo (Gooch u. Norton jr.) 794. — Analyse v. Molybdänverbb. (Brearley) 1221.
Anw. v. H_2O_2 in d quantitativen Analyse (Walker) 508.
Best. von Sn (Job) 65. — Elektrolytische Best. von Sn in Erzen (Campbell und Champion) 873.
Trennung v. Gold u. Kupfer auf trockenem Wege (Carpenter) 560.
Maßanalytische Best. v. Osmiumtetroxyd (Klobbie) 65.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Best. d. Asche in den Fetten (Jean) 608. — Aschebest. in Fetten (Simand) 830.

Reagenzien.

Guajaktinktur als Reagens auf oxydierende Substanzen (Breteau) 882.

Reaktionen.

Rk. d. Acetons u. Unterscheidung aliphatischer Amine (Rimini) 132. — Neue Rkk. zum Nachw. von Aldehyden in Alkoholen (Istrati) 883. — Farbenrkk. d. Protagons (Le Goff) 642. — Sesamölrk. und Sesambutter (Sohn) 679. — Farbenrkk. des Holzes (Piutti) 990. — Piutti's Reagens auf Alkaloide (Scar-

pitti) 990. — Piutti's Reagens auf Alkaloide (Simoncelli) 990. — Rkk. der Gallens. (Vitali) 1035. — Modifikation der Thalleiochinrk. (Polacci) 1221. — Rkk. v. Pyrogallol, Phloroglucin, Pyrokatechin, Hydrochinon u. Resorcin (Denigès) 1282.

Prüfung auf Reinheit.

Theobromin (François) 66. — Ammoniakprobe d. Cocaïnum hydrochloricum nach Maclagan (Günther) 133. — Prüfung d. Leberthrans (Garcano) 383. — Unterscheidung von pasteurisierter und nicht pasteurisierter Milch (Storch) 383. — Prüfung d. Fette auf Ranzidität (Schmid) 384. — Prüfung d. Rosenöles (Raikow) 384. — Anw. d. Acetylens bei Prüfung d. Flammpunktes v. Mineralölen (Wolff) 560. — Jahresber. d. chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona vom 1/4. 1894 bis 31/3. 1898 (Reinsch) 560. — Unters. stärkereicher Handelsdextrine (Hefelmann u. Schmitz-Dumont) 561. — Nachw. von Cottonöl u. Sesamöl (Jean) 584. — Nachw. v. Erdnufsöl (Jean) 585. — Prüfung des Terpentinöles und Rosmarinöles (Evers) 608. — Prüfung des Vanillins (Welmans) 880. — Unters. v. Farben und gefärbten Nahrungsmitteln (Grünhut) 943. — Best. v. Formaldehyd (Smith) 944. — Prüfung v. schwarzen und weifsen Senfsamen (Lloyd) 944. — Prüfung v. Formaldehyd (Kebler) 944. Amylnitrit (Fischer u. Anderson) 1283. — Hühnereiweifs III inkl. Eigelb (Dieterich) 1283.

Nachweis.

Nachw. v. Traubenzuckern in Harn mittels Methylenblau (Fröhlich) 66. — Nachw. v. Glucose (Julhiard) 67. — Der mikrochem. Nachw. von Sperma (Richter) 67. — Nachw. von renaturiertem Spiritus in Spirituosen (Herzfeld) 133. — Nachw. v. Citronens. (Denigès) 134. — Nachw. v. Cottonöl in Olivenöl (Tortelli u. Ruggeri) 134. — Nachw. v. Pferdefleisch (Cugini) 134. — Nachw. einer Verfälschung des Citronenöls mit Terpentinöl (Leone) 134. — Nachw. von Formol (Vitali) 135. — Neue Rkk. zum Nachw. der Alkaloide (Brunner) 135. — Analyse d. natürl. u. künstl. organ. Farbstoffe (Rota) 384. — Analytische Unters. d. Wismuts u. des Chinins (Pollacci) 386. — Forensische Chemie (Melzer) 386. — Nachweis des Arsens in Teerfarbstoffen (Filsinger) 384. — Nachw. von Dextrin, Gelatine und Gummi in Albumen ovi siccum (Bonnema) 386. 510. — Nachw. v. Maismehl in Senf- u. Leinsamenmehl (Griggi) 386. — Nachw. v. Robbenöl im Leberthran (Dowzard) 386. — Erkennung eines durch Bleichen von Rotwein erhaltenen Weifsweines (Bimm) 509. — Nachw. v. Gelatine in der Schokolade (Onfroy) 509. — Nachw. v. Rohrzucker in Milch (Cayaux) 510. — Nachw. von W. in Chloroform u. Äther (Brooks) 510. — Verfälschung d. Pomeranzen- u. Bergamottenöls durch Terpentinöl (Mancuso-Lima) 585. — Nachw. v. Baumwollsamen-, Sesam- und Erdnufsöl im Olivenöle (Tortelli und Ruggeri) 642. — Nachw. d. Pyramidons (Jolles) 643. — Ranzige Butter u. Nachw. von Formaldehyd in der Butter (Mayrhofer) 644. — Beurteilung d. amerikan. Schmalzes (Voigtländer) 795. — Nährpräparate (Posner) 794. — Olivenkernöl (Klein) 795. — Die Reagenzien f. Baumwollsamenöl (Mazhar) 795. — Lysidin (Candussio) 830. — Nachw. d. Phytosterins u. Cholesterins in Fetten (Kreis u. Wolf) 903. — Nachw. von Zink- und Natriumsulfat im käuflichen Knpfersulfat (Griggi) 990. — Charakteristische Rkk. d. Ni u. Co (Papasogli) 991. — Nachw. d. Saccharose in d. Weinen (Papasogli) 991. — Nachw. von Chinin im Harn (Chistomanos) 1284. — Nachw. v. Digitoxin (Lavermann) 1284. — Nachw. des Gallenfarbstoffs im Harn (Munk) 1284. — Das chem. Verh. des Jodoforms (v. Stubenrauch) 1285.

Quantitative Bestimmungen.

Analyse weinsäurehaltigen Rohmaterials (Schäfer) 134. — Formeln zur Best. der flüchtigen SS. (Bordas u. v. Raczkowski) 134. — Diastasimetrie (Davoll) 135. — Glycerinbest. (Richardson und Jaffé) 135. — Harnsäurebest. (Folin) 135. — Best. d. Santalols (Dulière) 136. — Morphinbestimmung in Opium (Thoms) 136. — Best. des Trypsins im Blute (Martz) 137. — Analyse d. Fette u. Harze (Fahrion) 138. — Best. d. Weins. neben Citronens. (Bornträger) 138. 874. — Best. d. Paraffins in Destillaten d. Rohpetroleums u. Braunkohlenteers (Holde und Allen) 138. 563. — Best. d. Schmutzgehaltes d. Milch (Bersch) 138. — Polarisation v. Melassen und Osmosewässern (Diu) 138. — Best. des Tannins (Jean) 140. 644. — Best. des Zuckers (Bornträger) 140. — Titration d. Jodoforms (Meillère) 140. — Analyse v. Marmelade (Roseley) 142. — Analyse der Seifen (Hefelmann u. Steiner) 142. — Best. v. Ameisens. (Leys) 388. — Best. des Nikotins im Tabak (Keller) 388. — Morphinbest. im Opium (Dieterich) 389. — Genauigkeit des Zentrifugallfettbestimmungsapp. bei d. Rahmunters. (Schrott-Fiechtl) 389. — Anw. zur chem. Unters.

v. Fetten und Käsen 390. — Best. der Fettsubstanz im Rahm, Butter u. Käse (Lézé) 391*. — Best. d. Öles in d. Ölemulsionen (Schneegans) 391. — Best. d. Verseifungszahl d. Fette (Barthe) 391. — Unters. v. Butterschmalz- u. anderen Fettproben (Spaeth) 391. — Trennung d. ungesättigten von gesättigten Fettss. (Farnsteiner) 392. — Alkaloid-Best. (Rusting) 393. 905. — Best. d. Carbols. (de Koningh) 393. — Kaliumcitrat-Kupferoxyd zur Best. reduzierender Zuckerarten (Luff) 393. — Spektro-aräometrische Methode von Tornoë zur Best. von Alkohol und Extrakt im Bier (Buisson) 393. — Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien (Chem. Fab. vorm. Goldenberg etc.) 394. — Zur Hübl'schen Jodadditions-Methode (Wijs) 394. — Quantitative Säurebest. (le Jager) 394. — Titrimetrisches Verf. zur Best. d. Traubenzuckers etc. (Lehmann) 394. Best. der künstl. Süfsstoffe in Nahrungsmitteln (Herzfeld u. Wolff) 395. — Harnunterss. (Buchner) 395. — Reduktion von Kupferoxyd (Bruhns) 396. — Unters. v. Hühnereiweifs (Dieterich) 396. — Volumetrische Best. nitrierter Phenolderivv. (Schwarz) 510. — Quantitative Methoxylbest. (Gregor) 510. — Best. d. Bernsteins. (Bordas u. de Raczkowski) 511. — Best. des Weinsteins (Sambuc) 511. — Analyse v. wss. Alkohol (Curtis) 512. — Trennung u. Best. d. Caffeïns u. Theobromins (Brunner u. Leins) 512. — Mafsanalytische Unters. des Opiums (Gordin u. Prescott) 512. — Best. von Glykogen (Lebbin) 513. — Acidbutyrometrie (Gerber und Craandijk) 561. — Nicotinbest. im Tabak (Hefelmann) 562. — Best. des Erstarrungspunktes von Paraffinen d. Handels (Singer) 563. — Jodzahl-Frage (Wijs) 563. — Nachw. u. Best. d. Methylalkohols im Äthylalkohol (Trillat) 585. — Polarisation v. Melassen und Osmosewässern (Diamant) 586; (Stift) 586. — Fälschungen d. Sumach (Spica) 608. — Best. d. Stärkemehlgehaltes in Cerealien (Lintner) 644. — Fettbest. in Futtermitteln, Fleisch, Koth etc. (Liebermann und Székely) 645. — Anw. v. Benzol bei d. Best. d. Jodzahl d. Fette (Farnsteiner) 646. — Fettbest. nach d. Liebermann'schen Verseifungsmethode (Tangl u. Weiser) 646. — Kolorimetrische Best. des Invertzuckers (Sidersky) 648. — Nachw. v. Baumwollsamenöl in Schweinefett (Bömer) 646. — Best. des Traubenzuckers (Riegler) 648. — Best. d. verschiedenen Proteïnindividuen in Bierwürze (Schjerning) 649. — Best. des Alkaloidgehaltes d. Cortex chinae succirubr. (Ekroos) 650. — Süfsweinanalyse (Glaser) 650. — Fällung d. Eiweifses (Halphen) 651. — Wein- und Essigunters. (Erckmann) 651. — Schnelle Analyse der Milch (Steinmann) 651. — Oxydiertes Cottonöl und Analyse oxydierter Öle (Fahrion) 679. — Vergärbarkeit und analytische Verwertung der Melitriose (Bau) 682. — Auffindung stöchiometrischer Beziehungen bei der gewichtsanalytischen Zuckerbest. (Luff) 683. — Best. d. Bitterstoffe im Hopfen (Lintner) 684. — Harnunters. (Alpers) 685. — Süfswein-Analyse (v. Raumer) 685. — Kürbiskernöl (Poda) 686. — Best. des Harnindikans (Wang) 796. — Best. d. Tannins in d. Eichenrinden des Canton Genf (Borel u. de Blonay) 796. — Bestimmung des Tannis (Vignon) 797. — Die flüchtigen und unlöslichen Fettss. der Butter (Henriques) 797. — Jodzahlen v. Wachs (Dieterich) 830. — Anw. der Methoxylbest. auf d. Unters. d. Harze, Balsame und einiger Drogen (Gregor) 831. — Analyse des Lysols, Creolins u. ähnlicher Prodd. (Ditz und Clauser) 831. — Best. d. Reichert-Meissl'schen Zahl (Siegfeld) 831. — Best. des Zuckers in d. Schokolade (Carles) 832. — Best. der Säure des Weines (Sellier u. Vivien) 873. — Nachw. des Nikotins im Tabakrauche (Kissling) 903. — Zuckerbestimmungsmethode v. Kjeldahl (Bruhns) 903. — Wasserbest. in Butter, Margarine etc. mittels der Acidbutyrometrie (Gerber u. Craandijk) 905. — Fettbest. in kondensierter Milch (Gerber u. Craandijk) 906. — Das Soxhlet'sche aräometrische und das Gottlieb'sche Fettgehaltsbestimmungsverfahren (Klein) 907. — Unters. u. Beurteilung v. Milch (Fritzmann) 944. — Farben- u. Fällungsrkk. d. Tannoide (Kunz-Krause) 945. — Best. d. Indigotins auf d. Faser (Binz u. Rung) 946. — Best. d. Schmutzgehaltes in Milch (Eichloff) 947. — Fettbest. in tierischen Geweben u. Fll. (Nerking) 947. — Best. d. Ranzigkeit v. Ölen (Bianchi) 948. — Gärungssaccharometer (Lohnstein) 991. — Säuregehalt d. Harns (Denigès) 992. — Beurteilung des Kolophoniums (Dieterich) 993. — Unters. des Butterfettes (Farnsteiner) 993. — Säuregehalt des Harns (Lépinois) 993. — Neuere Untersuchungsmethoden d. Balsame u. Harze (Dieterich) 994. — Analyse des Bergamottöles (Soldaini u. Berté) 997. — Malzanalyse (Bleisch) 1035. — Best. d. diffusiblen u. nicht diffusiblen Alkalis in serösen Fll. (Hamburger) 1036. — Mafsanalytische Bestimmung d. Acetaldehyds (Rocques) 1037. — Wasserbest. in Milch, Butter, Ölen u. dgl. (Wróblewski) 1037. — Best. d. Farbstoffes in Safran (Dow-

zard) 1285. — Rahmuntersuchung mit Dr. Gerber's Acidbutyrometrie (Kaemnitz) 1286. — Best. des Harnstoffs (de Böhtlingk) 1287. — Best. der Gelatine in d. Gummisubstanzen und Nahrungsmitteln (Trillat) 1288. — Süfsweinanalyse (Fresenius) 1288.

Gerichtliche Analyse.

Gerichtlich-chemische Ausmittelung der pflanzlichen Gifte (v. Sefikowski) 397. — Nachw. v. freier Salpeters. in Vergiftungsfällen (Vitali) 513. — Toxikologischer Nachweis d. Acetylens (Vitali) 586. — Ausmittelung der Alkaloide bei toxikologisch-chem. Unterss. (Mjöen) 798. — Zerstörung organ. Substanzen in d. gerichtlich-chem. Analyse (Kippenberger) 948. — Gerichtliche Chemie des Sulfonals (Kippenberger) 1037. — Gerichtlich-chemische Ausmittelung von Alkaloiden in Leichenteilen (Seyda) 1288. — Einw. d. Formaldehyds auf Blutflecke (Todeschini) 1289.

Technische Analyse.

Bewertung d. Gerbmaterialien (v. Schroeder) 143. — Technische Analyse von Asphalt (Peckham) 143. — Unters. des Masuts (Kromer) 143. — Nachweis von Holzmehl im Mehl (Le Roy) 397. — Unters. der Kunstdüngemittel (v. Grüber) 397. — Wertbest. d. Leimsorten (Kissling) 397. — Best. von Harz u. Harzöl in Leinöl (de Koningh) 398. — Flammpunktsbest. von hochsiedenden Erdöldestillaten (Martens und Holde) 652. — Unters. v. Kautschukleim (Thal) 882. — Rostschutzmittel (Treumann) 946. — Analyse d. Tafelleimes (Woy) 1289.

XIII. Technische Chemie.

Allgemeines.

Natürliche Färbungen d. Mineralien (Wöhler u. v. Kraatz-Koschlau) 67. — Siebvorrichtung (Bansa) 462*.

Apparate.

Filterpresse (Rümpler) 75*. — Erzeugung v. Triebkraft (Guattari) 75*. — Gefrierzelle (Blum) 78*. — Aufmauern v. mit Windkanälen versehenen Birnenböden (Haenel) 79*. — Dreiherdflammen (Peters) 79*. — Ofen zum gleichmäfsigen Wärmen (Poetter) 79*. — Anzeige der Einströmungsmenge v. Gasen u. Dämpfen (Johnson) 460*. — Ein- und Ausfluſs einer Fl. (Fuchs) 460*. — Extraktionsapp. (Lutze u. Heimann) 460*. — Entnahme gemessener Flüssigkeitsmengen (Rheinberg) 460*. — Verschluſs für Behälter zur Aufbewahrung flüchtiger Fll. (Grandjean, Zimmermann & Co.) 460*. — App. zum Auslaugen oder Lösen v. Stoffen (Longshaw) 461*. — Entwässern nasser Materialien (Wessel) 461*. — Gefäfs für elektrische Sammler (Markwald) 461*. — Vorrichtung zum Trocknen (Olschewsky) 461*. — Trockenschrank (Huber) 462*. — Behälter für verdichtetes Gas (Barbier) 592*. — Holzhorde (Zschocke) 592*. — Spektrometer (Tornoë) 592*. — Temperieren und Befeuchten von Luft (Brunner) 592*. — Wärmeaustauschvorrichtung (Clarkson) 592*. — Filterpresse (Williamson) 614*. — Kälteerzeugung (Hompson) 614*. — Vorrichtung zum Konditionieren v. Geweben (Fettweis) 614*. — Trockenturm (Maschinenbau-Anstalt Humboldt) 614*. — Teleskopfilterrohr (Morschheuser) 615*. — Schutzbekleidungen auf metallischen Hohlkörpern (Kaempf) 654*. — Darst. v. Kohlen u. Kohlefäden (Douglas-Willan u. Bowen) 737*. — Eindampfen v. Salzlsgg. etc. (Kumpfmiller u. Schultgen) 737*. — Einspritzkondensator (Balcke u. Co.) 737*. — Luftmanometer (Heele) 737*. — Wärmeaustauschvorrichtung (Slucki) 737*. — Darrapp. für Braunkohle (Haase) 738*. — Elektrisches Heizgerät (Chem. elektrische Fab. Prometheus) 738*. — Messen des in Vakuumtrocknern verdampften W. (Passburg) 738*. — Rotierende Trockentrommel (Diehl) 738*. — Trockencylinder (Jagenburg) 738*. — Trockenhaus für Holz etc. (Bergström) 738*. — Trockenvorrichtung (Tralls) 738*. — Filter (Philippe) 739*. — Filterpresse (Williamson) 739*. — Reinigen v. Fll. (Bennet u. Beresford) 739*. — Umfüllstutzen für fl. Kohlens. (Mellinghoff) 739*. — Fallröhren bei Quecksilberluftpumpe (Kahlbaum) 880*. — Filterpresse (Braun) 880*. — Filtriereinrichtung (Grandjean) 880*. — Gegenstromtrockenanlage (Schwager) 880*. — Salzwasserkühlrohrsystem (Schmitz) 880*. Gasmaschinen (Le Société les fils de A. Deutsch) 997*. — Messen d. Zugstärke v. Luft (Ostermann) 997*. —

Entstäubungsvorrichtung (Hofer und Küntzell) 998*. — Filtriereinrichtung (Hoch) 998*. — Getreidetrockenvorrichtung (Ellis) 998*. — Papierkapsel für Apothekerwaren (Gonzenbach) 998*. — Rahmenfilterpresse (Harzer) 998*. — Regelung d. Kohlensäurezufuhr zu Pflanzen (Schroeder) 998*. — Trockenofen (Lehmann) 998*. — Trommelfilter (Florack) 998*. — Filter mit Prellkörper (May) 1228*. — Kontinuierlich wirkende Scheidezentrifuge (Basselart) 1228*. — Kühlschrank (Hillger) 1228*. — Reinigungsvorrichtung für Destillations- und Absorptionskolonnen (Hirzel) 1228*.

Bergbau.

Konservieren von Grubenhölzern (Aradi) 1000*.

Elektrochemie.

Aluminium (Wallace) 68. — Auslaugung u. Amalgamation v. Edelmetallen (Becker) 76*. — Anode (Canning) 77*. — Elektrode für elektrische Sammler (Vaughan-Sherrin) 77*. — Erzeugung elektrischer Entladungen (Otto) 77*. — Darst. von Elektrodenkörpern (Krebs) 77*. — Galvanische Batterie (Jeanty) 77*. — Thermosäule (The Cor Thermo-Electric Comp.) 77*. — Zweiflüssigkeitsbatterie (Rowbotham) 77*. — Galvanisches Doppelelement (Krayn u. König) 78*. — Galvanisches Element (Heil) 78*. — Umkehrbares galvanisches Element (Moffath) 78*. — Füllkörper für Reaktionstürme (Kypke) 460*. — Blei-Zink-Sammler (Dannert) 461*. — Bleigitter f. Sammlerplatten (Heil) 461*. — Darst. von Sammlerelektroden (Bary, Swiatsky u. Wettstein) 461*. — Elektroden für Primär- u. Sekundärelemente u. Zersetzungszellen (Fabian) 461*. — Elektrolyse d. Chloralkalien (Winteler) 609. 1221. — Elektrolyse d. W. mit d. App. Garuti (Winssinger) 609. — Elektrolyse d. Alkalichlorids (Wohlwill) 610. App. zur Darst. v. Calciumcarbid (Pictet) 615*. — Diaphragma für elektrolytische App. (Darling u. Harrison) 615*. Elektrischer Ofen (Siemens u. Halske) 615*. — Elektrische Ofen-Anlage (Bergmann) 615*. — Galvanisches Element mit Brompentachlorid (Théryc) 615*. — Überziehen von Aluminium mit anderen Metallen (Quintaine, Lepsch u. Weil) 615*. — Auswaschen von Filtermassen (Dervaux) 616*. — Elektrodenträger für tragbare galvanische Batterie (Hubbell u. Bogland) 616*. — Formierung von Sammelelektroden (Pollak) 616*. — Galvanisches Element (Industriewerke Kaiserslautern) 616*. — Siebrost (Schwidtal) 616*. — Darst. elektrischer Widerstände (Helberger) 738. — Elektrisches Schmelzverfahren (Patten) 738*. — Leitende Niederschläge v. Kohlenstoff u. kohlenstoffhaltigen Körpern (Coehn) 738*. — Persulfate als Depolarisatoren (Peters) 738*. — Aldehydlampe (Fournier) 739*. Elektrisch leitender isolierender Körper aus Teer, Asphalt (Lessing) 742*. — D. elektrische Lichtbogen im Dienste der chem. Industrie (Lorenz) 832. — Elektrodenplatte für Akkumulatoren (Smith u. Willis) 880*. — Leitender Träger für elektrische Sammler (Boecker) 880*. — Vorbereitung v. Kathoden zur Herstell. polierter Metallblätter (Dessolle) 998*. — Behandlung v. Bogenlichtkohlen (Heil) 999*. — Elektrische Sammler (Harries u. Hollandt) 999*. — Flüssigkeitskondensator (Pollak) 999*. — Darst. v. Elektrodenplatten (Siedentopf) 1228*. — Elektrischer Ofen (Bradley) 1228*. — Kathode für d. Darst. v. Hohlspiegeln (The Reflector Syndicate, Lim.) 1228*.

Metalloide.

Die Dämpfe von d. heifsen Schwefelsäure (Morris) 144.

Techn. Darst. von Hypochloriten durch Elektrolyse (Engelhardt) 68.

App. zur Entwickelung von Wasserstoff (Eidner) 739*. — Gewinnung v. Kohlens. (Raydt) 1228*.

Darst. v. Borax (Masson) 880*. — Aufbereitung (Bromilow) 908*. — Darst. von borsauren Salzen (Rickmann u. Rappe) 908*.

Darst. v. amorphen Silicium (de Chalmot) 1145.

Darst. von Blockeis (Osmond) 1228*. — Filtrierapp. (Linke) 1228*.

Alkalien, Salze.

Darst. kaust. Alkalien (Bacon) 1229*.

Darst. v. Natriumnitrit (de Bechi u. Thibault) 78*. — Abscheidung d. org. Körper aus d. Sulfitablauge (Goldschmidt) 616*. — Darst. von Alkalinitrit (Chem. Fabr. Grünau, Landshoff u. Meyer) 616*. Extrahieren von Chlorkalium oder Kaliumsulfat (Meyerhoffer) 739*. — Gewinnen v. Salz aus Soole (Shedlock) 999*.

Reinigung v. Ammoniumnitrat (Lennox) 78*. — Darst. v. Ammoniumnitrat (Fairley) 463*.

Weifser Natronkalk (Lageman) 69.

Darst. v. Chloralkali-Chloraluminiumdoppelsalzen (Comp. Gen. l'Alumine, Exploitation etc.) 79*. — Trennung d. Thonerde (Brauner) 653*. — Darst. v. künstl. Korund (Döllner) 654*. — Industrielle Darst. d. Thorerde (Wyrouboff u. Verneuil) 833.

Blaue Chromgläser (Duboin) 453. 833. — Lampencylinder aus Glas mit Metalleinlage (Aktienges. f. Glasindustrie etc.) 740*. — Überspinnen von elektrischen Glühlichtbirnen (Dunlap) 999*. — Hartglas (Honwink) 1222.
Brennofen (Collombier) 79*. — Schachtofen (Neudecker) 79*. — Verzierungen auf Thonwaren (Schiller Sohn) 80*. — Darst. v. Email-Etiketten auf Flaschen (Busset u. Henry) 463*. — Handstreichmaschine mit zerlegbarer Form (Lüdike) 463*. — Darst. v. Isolatoren (Sembach) 463*. — Ausschleifen von Glasröhren (Van Hoesen u. Wilson) 654*. — Glasglocken mit innerer Riffelung (Ballou u. Scaver) 654*. — Kunststeinmassen (Bohm) 654*. — Pflastermaterial (Kasson) 654*. Ringofen mit Heizwänden (Wolf) 740*. — Thonwaren mit rauher schaumartiger Oberfläche (Gerlach) 740*. — Unterglasurdruckverfahren (Ohnemüller) 740*. — Ziegelsteine mit Längs- u. Querkanal (Konrad) 740*. — Brenn- u. Trockenofen (Heinrichs) 909*. — Gemusterte Platten aus Cement (Wernicke) 999*. — Glas, Porzellan- u. ähnliche Abfälle (Soc. anonyme belge pour la etc.) 999*. — Färbung d. Email im Scharffeuer d. Porzellanofens (Le Chatelier u. Chapuy) 1145. — Organ. Substanz in gebranntem Thon (Meldrum) 1145. — Darst. steinharter Gipsformstücke (Hafslacher) 1229*.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Festigkeit eines Cementes (Ackermann) 70. — Schachtofen (Cramer) 80*. — Erhärtungstheorie d. natürl. u. künstl. hydraulischen Kalkes (Zulkowski u. Löster) 229. Schlagmaschine zur Herst. durchlochter Steine (Müller) 999*. — Konst. d. hydraulischen Cemente (Rebuffat) 1146. — Imprägnieren u. Färben v. Holz (Lebioda) 1229*.
Darst. v. Diaphaniebildern (Zahradnik) 1229*.
Darst. v. massiven u. gelochten Bausteinen aus Gips etc. (Susset, Gebr.) 463*.

Metallurgie.

Allgemeines.

Filterschieber (Maschinenbau-Anst. „Humboldt") 76*. — Hydraulische Setzmaschine (Mayer) 76*. — Zentrifugal-Waschapp. (Maurice) 76*. — Fahrbarer Cupolofen (The Falk Manufacturing Comp.) 462*. — Gieſsen mehrer Gufsstücke (Ellis May Vacuum Steel Syndicate) 462*. — Metallene Gufsform (Gerhardi u. Co.) 462*. — Scheidevorrichtung (Manhattan Concentrator Comp.) 739*. — Trennung v. Metallgemengen (Sohn) 739*. — Behandlung v. zusammengesetzten Erzen, Steinen u. anderen Metallsulfiden (Armstrong) 909*.

Apparate.

Ausschmelzen von Wachsmodellen (Seckel u. Lampel) 653*. — Temperofen (Schnee) 653*. — Behälter zur Aufnahme zu entwässernder Kohle (Maschinenfabr. Baum) 908*. — Wärmen v. Knüppeln (Laughlin u. Reuleaux) 909*.

Eisen.

Elektrische Schmelzung (Horry) 833.
Kippbare Birne (Levoz) 462*. — Einfl. d. Si auf die Lösungswärme des Cokeroheisens (Campbell u. Hartman) 874*.
Mikrostruktur des Stahles (Sauveur) 70. 71. 229. — Härten v. Weichgufsscheren (Schmitz) 79*. — Abscheidung v. Kohlenstoff in einem Stück Kesselblech (Fay u. Talbot) 733. — Darst. von gegossenen Temperstahlgegenständen (Walrand und Legénisel) 909*.
Metallurgische Notizen (Kern) 72. — Bessemer Birne (Daelen) 462*.

Übrige unedle Metalle.

Elektrolyse v. Zinkchloridlsgg. (Foerster u. Günther) 513.
Elektrolytische Reinigung v. Zinn (Cowper-Coles) 1222.
Raffinieren d. Bleies auf elektrolytischem Wege (Cowper-Coles) 453. — Fällung v. Kobalt u. Nickel durch Zink (Grosse-Bohle) 462*. — Bleiweifsfarben (Macdonald) 463*. — Regenerierung v. Bleioxyd (Kassner) 463*. — Verarbeitung v. Schwefelblei u. Schwefelsilber (Ganelin) 739*. — Abscheidung v. Nickel aus Nickelcarbonyl (Mond) 1229*.
Elektrolytische Gewinnung von Alkali- u. Erdalkalimetallen (Rathenau u. Suter) 76*.

Edle Metalle.

Röstverfahren für edelmetallhaltige Erze (Campbell u. Kerry) 79*. — Extraktion oder Amalgamation v. Edelmetallen (The Mudros Syndicate Lim.) 909*.
Analyse d. Schleims bei d. elektrolytischen Affinage d. Cu (Hollard) 229. — Lsg. u. Fällung d. Goldcyanids (Christy) 230. 453. — Peletan-Clerici-Prozefs (Witter) 514. — Goldscheidung auf elektrolytischem Wege (Wohlwill) 833.

Verarbeitung der Metalle.

Massengalvanisierg. sperriger Gegenstände (Langbein) 908*. — Glätten v. auf elektrolytischem Wege erzeugten Körpern (Krüger) 909*.

Darst. v. Metallndd. auf Aluminium (Weil u. Levy) 1146.

Zuckerfabrikation.

Vernichtung d. Rübennematode (Marckwald) 739*. — Stickstoff- u. Aschegehalt v. Rübenproben (Herzfeld) 1223.

Kalksalze in d. Zuckerfabrikation (Jesser) 72. — Reinigung d. Zuckerprodd. auf elektrodialytischem Wege (Javaux, Gallois u. Dupont) 454. — Verschlechterung des Rohrzuckers durch Transport oder Lagern (Shorey) 454. — Zerlegung des Bariumsaccharats u. Bariumhydrosulfids durch Aluminium- u. Chromsalze (Langen) 457*. — Darst. v. Bleisaccharat (Wohl) 458*. — App. zum Entzuckern von Melasse durch Bariumhydroxysulfid (Langen) 458*. — Heizvorrichtung (Bettche) 458*. — Verdichten v. Fll. mittels Rieselung (Schwager) 458*. — Verkochen von Zuckersäften (Winter) 458*. — Filtration von Zuckersäften (Maschinenfabr. Grevenbroich) 459*. — Krystallabscheidung aus Abläufen d. Zuckerfabrikation (Bergreen) 459*. 1040*. — Abscheidung von Zucker aus Melasse (Langen) 591*. — Abscheidung von Zuckerarten als Bleisaccharate (Kassner) 591*. — Abscheidung von Zuckerarten als Bleiverbb. (Kassner) 591*. — Mundstück f. Kolben- u. Schneckenpressen (Sudenberger Maschinenfabr. u. Eiseng.) 591*. — Bläuen v. Zucker in d. Zentrifuge (Baker) 879*. — Darst. von Hohlkörpern aus Zucker (Sprengel u. Co.) 878*. — Mischturbine mit Prellplatte für Saturationsgefäfse (Müller) 879*. — Raffination von Rohzucker (Langen's Erben) 879*. — Verarbeitung d. Ablaufes vom ersten Prod. (Loeblich, J. u. O.) 879*. — Verhinderung d. Bildg. von Feinkrystallen im Vakuum (Abraham) 879*. 1040*. — Waschtrommeln für Rüben (Fritsche) 879*. — Regulieren d. Saftabzuges aus d. Diffusionsbatterie (Cerný u. Hýros) 910*. — Verkochen v. Zuckersäften (Winter) 911*. — Entfernen von Rückständen aus Diffusionsgefäfsen (Pfeiffer) 1040*. — Entfärbung von Zuckersaft (Ranson's Sugar Prozefs Lim.) 1040*. — Hin- u. Herbewegung d. Saftes in Verdampfern (Ibjanski) 1040*. — Manlochverschluſs für einen Diffuseur (Kröger) 1040*. — Veränderg. d. Zuckers beim Lagern (Jesser) 1146. — Kohlensäuresaturation (Weisberg) 1147. 1223. — Verh. d. Rohrzuckers beim Lagern (Rydlewski) 1147. — Rübenharze. in verschiedenen Zuckerfabriksprodd. (Andrlík) 1224. — Schleuderapp. zum Scheiden von Schlamm (Aktiebolaget Separator) 1230*. — Zus. zweier Torfmelassen (Hanamann) 1290.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Spiritus aus Cellulose u. Holz (Simonsen) 144. — Verh. verschieden ernährter Hefen in ihrer Gärwirkg. (Heinzelmann) 146. — Die fixen u. flüchtigen Säuren in Branntweinen (Rocques u. Lusson) 231. — Unters. russischer Trauben-, Frucht- u. Beerenweine (Wolpjan) 231. — Wirkungsweise d. Holzkohle bei d. Reinigung des Spiritus (Glasenapp) 258. 515. — Verlauf d. alkoh. Gärung (O'Sullivan) 454. — Beurteilung v. Cognac (Mansfeld) 514. — Zus. der Trinkbranntweine (Windisch) 516. — Destillier- u. Rektifizierapp. (Strauch) 878*. — Dämpfen v. Kartoffeln (Müh) 1040*. — Rührwerk f. Gärgefäfse (v. Wechmar) 1040*. — Darst. v. Spiritus aus Sägespänen (Simonsen) 1148.

Bier.

Malz (Ling) 72. — Gerstenmalz-Diastase (Seyffert) 73. 1224. 1291. — Malz (Frew) 73. — Einfl. d. Darrens u. Lagerns d. Malzes auf die Ausbeute an Extrakt u. Maltose (Schulte im Hofe) 74. — Vork. v. Furfurol im Malze, in d. Würze u. im Biere (Brand) 146. — Vorkommen u. Nachweis d. Furfurols im Biere (Heim) 146. — Kontrollapparat für Bierwürze (Schäffer u. Budenberg) 457*. — Einrichtung an Gerstenweichen (Bergmüller) 590*. — Darst. v. gärungsfähiger Furfuridzuckerlsg. (Bailey u. Ford) 590*. — Kohlens. (Dörries) 590*. — Darst. abgetöteter Dauerhefe (Buchner) 591*. — Einrichtung zum Darren v. Malz (Lutz u. Pschorr) 687*. — Trommel z. Keimen u. Darren v. Malz (Fesca & Co.) 687*. — Wendevorricht. f. Malz (Brunner) 687*. — Waschen u. Lüften v. Gerste (Hafslacher) 687*. — Zentrifugalmaischmühle (Ullrich) 687*. — Pasteurisiergefäfse (Rockström) 878*. — Vermeidung d. Kleistergehaltes d. Bierwürze (Prochâtzka) 910*. — Kontrolle seines Betriebes (Müller) 1040*. — Malzdarrböden (Toepfer) 1040*. — Die Acidität von Malz, Malzwürze u. Bier (Prior) 1148.

Wein.

Anw. des Schwefels zur Erzielung reiner Gärung (Müller) 147. — Der gekochte Wein v. den Abruzzen (Paris) 147. — Analyse süditalienischer Weine (Bornträger u. Paris) 147. — Nachgärung u. Umgärung von Wein (Müller) 147. — Chem. Zus. der Champagner (Grünhut) 147. — Translokation d. Kupfers beim Keltern gekupferter Trauben (Hoffmann) 148. — Erkennung v. Obstwein (Portele)

149. — Mikroorganismen d. umgeschlagenen Weine (Bordas, Joulin und de Raczkowski) 149. — Weifswein v. Mitidja (Malbot) 149. — Neue Fälschung der Weine (Hugounenq) 231. — Einw. v. Kohle bei d. Entfärbung v. Weinen (Astruc) 232. — Zus. der Schaumweine (Kulisch) 232. — Afrikanischer Muskatwein (Bömer) 454. — Natürl. gesalzene Weine (Bonjean) 611. — Best. der Trockensubstanz des Weines (Cellerin) 611. — Entfärbung des Weines mittels Mangansalzen (Jacob) 733. — Schlangengift (Wehrmann) 733. — Stickstoffgehalt des Weines (Laborde) 734. — Verschwinden d. Salpeters. in Weinen (Seifert) 833. — Haltbarmachen v. Traubensaft (Graeger) 910*. — Weinstatistik für 1896 (Moritz) 1149. — Weinstatistik für Deutschland X 1225.

Essig.

Andere.

Vergärung v. Heidelbeermosten (Otto) 734. — Branntweinschärfen u. Essenzen (Polenske) 1150. — Wodnjika (Zega) 1150.

Fette und Wachs.

Sauerstoffaufnahme trocknender Öle (Weger) 150. 232. — Verwertung d. Abfallschwefels. d. Mineralölindustrie und zur Wiedergewinnung d. Natrons aus Kreosotnatron (Heinrici) 150. — Japanesisches Holzöl (Jenkins) 151. — Gehalt an unverseifbarer Subst. in gekochtem Leinsamenöl (Williams) 152. — Japanisches Holzöl (Williams) 152. — Sauerstoffaufnahme trocknender Öle (Kissling) 232. — Ölfarben (Boettinger) 612. — Partielle Verseifung v. Ölen und Fetten (Henriques) 612. — Chinesisches und japanesisches Holzöl (Zucker) 834. — Esterharze und Esterlacke (Zucker) 834. — Best. d. spez. Gew. d. Landolinfette (Ullmann) 875. — Dephlegmierender Vorwärmer (Gröling u. Estlander) 1000*. — Öl d. Paradiesnüsse (de Negri) 1291.

Asbesthaltige Seife (Jolles) 656*. — Harzseifen (Arledter) 656*. — Seifenstücke mit Einsatzkörper (Schönert) 1000*. — Seifenzerkleinerungsmaschine (Sieglin) 1000*.

Schmierfähigkeit der Schmieröle (Weiss) 613. — Unters. d. Schmieröle (Chenevier) 1226.

Organ. Verbindungen, verschiedene.

Destillationsverf. für Sägemehl und Teer (Propfe) 80*. — Darst. von Kondensationsprodd. aromatischer Hydroxylaminderivv. mit Aldehyden (Farbenfabriken) 80*. — Reinigung teerige Produkte enthaltender Bleiacetatlösung (Schmidt) 80*. — Darst. von Kondensationsprodd. aus Chinonen u. Phenolen (Friedländer und Blumenfeld) 156*. — Darst. eines Kondensationsprod. aus p-Phenetidin u. Furfurol (Chem. Fabrik Pfersee-Augsburg) 157*. — Darst. eines Riechstoffes aus Triacetondiamin oder Triacetonamin (Chem. Fabr. auf Aktien) 157*. — Darst. v. Basen der Diphenylmethanreihe (Kalle & Co.) 158*. — Darst. von Bromoxazolid, bezw. Chloroxazolid (Claus) 158*. — Darst. von Reuniol (Heine & Co.) 158*. — Darst. v. alkylierten Dichloroxypurinen (Boehringer & Söhne) 159*. — Darst. v. Anhydro-m-methoxy-p-amidobenzylalkohol (Kalle & Co.) 159*. — Darst. v. Anhydro-p-amidobenzyl- und p-amidotolylalkohol (Kalle & Co.) 159*. — Darst. v. Amidooxykörpern aus Nitrokörpern (Farbwerke) 160*. — Darst. d. Trinitrophenylnatriumsuperoxyds (Voswinkel) 160*. — Darst. v. Amino- u. Hydrazinverbb. d. Purins (Boehringer & Söhne) 236*. — Darst. v. Heteroxanthin, Paraxanthin und methylierten Hypoxanthinen aus Theobromin (Boehringer & Söhne) 236*. — Darst. v. Acidylderivv. der stabilen unsymmetrischen Cyklobasen d. Acetenalkaminreihe (Chem. Fab. auf Aktien) 237*. — Darst. von Adenin (Boehringer & Söhne) 237*. — Darst. eines Dimethylamidophenyldimethylpyrazolons (Farbwerke) 237*. — Darst. von reinem o-Nitrochlorbenzol (Chem. Fabr. Griesheim) 238*. — Darst. einseitig geschlossener Hohlkörper aus Celluloidröhren (Schenke & Engelmann) 463*. — Darst. v. Guäthol (Kalle & Co.) 521*. — Darst. v. Pyrokatechin-p-sulfos. (Soc. Chim. des Usines etc.) 521*. — Darst. v. Zwischenprodd. mit zwei kombinationsfähigen Diazogruppen (Lange) 521*. — Abscheidung v. reinen trocknen Alkoholbasen (Knorr) 522*. — Darst. v. Halogensubstitutionsprodd. d. Benzidins (Levinstein Lim., Crumpsall etc.) 522*. — Desinfektionsmittel aus Harnstoff u. Formaldehyd (Goldschmidt) 523*. — Darst. von Methenyldi-p-phenetidin und -anisidin (Goldschmidt) 523*. — Additionsprodd. aus Jodoform u. quaternären Schwefelbasen (Farbenfabriken) 524*. — Darst. von o-Phtalaldehyds. (Soc Chim. des Usines etc.) 524*. — Darst. von p-amidoantipyrin (Farbwerke) 525*. — Darst. v. m-Amido-p-oxybenzoësäureester (Einhorn) 525*. 526*. — Darst. eines Methylphenmorpholins (Farbwerke) 525*. — Darst. v. p-Amido-m-oxybensoësäureestern aus p-Nitro-m-oxybenzoës. (Einhorn) 526*. — Darst. v. Hydroxylamin-

derivv. des Phorons (Chem. Fabrik auf Aktien) 526*. — Darst. des Dimethyläthylcarbionolesters der Opians. (Goldschmidt) 527*. — Darst. v. Imidohydrinen (Eschweiler) 527*. — Darst. von Theobromin (Boehringer & Söhne) 528*. — Darst. v. Bromderivv. d. Acetons (Lederer) 742*. — Darst. von Diazosalzen (Cassella & Co.) 742*. — Abscheidung v. o- u. p-Nitrobenzaldehyd (Farbwerke) 742*. — Abscheidung v. reinem p-Chlorbenzaldehyd (Ges. für chem. Industrie) 743*. — Darst. von Acetanilid oder d. Acettoluide (Matheson & Co.) 743*. — Darst. von (6)-Oxypurin (Boehringer & Söhne) 743*. — Darst. von Piperazin (Chem. Fabr. auf Aktien) 743*. — Darst. v. Sulfochloriden d. Toluols (Soc. chim. des Usines) 743*. — Darst. v. o-Brommethylchinolin und o-Brommethylbromchinolin (Claus) 744*. — Darst. eines Kondensationsprod. aus Tannin u. Chloral (Farbenfabriken) 744*. — Darst. v. Oxynaphtaldehydsulfoss. (Geigy & Co.) 799*. — Darst. von Chlorsubstitutionsprodd. d. Toluols (Soc. Chim. des Usines etc.) 800*. — Darst. von Eiseneiweifspräparaten (Anilinölfabrik Wülfing) 800*. — Darst. v. Leukoverbb. der Diphenylnaphtylmethanreihe (Farbenfabb.) 836*. — Darst. v. Oxynaphtaldehydsulfoss. u. -carbonss. (Geigy & Co.) 836*. — Verb. v. Piperidin u. Guajakol (Turner & Co.) 836*. — Darst. v. Cyaniden aus Sulfocyaniden (The United Alcali Comp. Lim.) 837*. — Best. des spez. Gew. d. Lanolinum anhydricum u. Adeps lanae (Rosauer) 875. — Darst. eines stärkefreien, eiweifsreichen Nahrungsmittels aus Bockshornsamen (Chem. Fabr. auf Aktien) 878*. — Konservieren v. Eiern mittels Kalkhydrats (Utescher) 878*. — Vorrichtung zur Best. d. Fettgehaltes d. Milch (Stange) 878*. — Darst. nikotinfreien Tabaks (Schliebs & Co.) 910*. — Darst. v. Isoeugenol aus Eugenol (Boehringer & Söhne) 950*. — Darst. v. m-Nitro- und p-Nitro-o-anisidin (Fabr. de Produit Chim. de Thann etc.) 950*. — Darst. aromatischer Aldehyde (Farbenfabriken) 951*. — Darst. v. Heteroxanthin (Boehringer & Söhne) 951*. — Doppelverbb. aus Antimonlaktat u. Laktaten d. Alkalien Boehringer & Söhne) 1231. — Darst. v. Triacetondiamin u. Triacetonalkadiamin (Chem. Fabr. auf Aktien) 951*. — Darst. v. p-Dinitrodibenzyldisulfos. aus p-Nitrotoluol-o-sulfos. (Geigy & Co.) 952*. — Darst. v. Salicylacet-p-phenetidid (Riedel) 952*. — Darst. von geschwefelten Basen aus Anhydroamidobenzylalkohol u. seinen Homologen (Kalle & Co.) 1152*. — Darst. von Acetophenonphenetidid (Valentiner & Schwarz) 1189. — Darst. von labilen Alkaminen der cyklischen Acetonbasen entsprechenden p-Aminopiperidinen (Harries) 1189*. — Darst. v. acetphenetidinsulfosaurem Natrium (Hoffmann-La Roche & Co.) 1189*. — Abscheidung v. Emedin aus d. Ipecacuanhawurzel (Whiffen) 1190*. — Dest. von labilen Alkaminen d. cyklischen Acetonbasen (Harries) 1190*. — Darst. von Carbonaten phenolartiger Stoffe (Chem. Fabrik v. Heyden) 1190*. — Darst. von alkylierten Xanthinen aus monoalkylharnss. (Boehringer & Söhne) 1191*. — Darst. v. alkylierten Xanthinen aus 3,7-Dimethylharns. (Boehringer & Söhne) 1191*. — Darst. v. geschmacklosen Erdalkali- u. Metallsalzen (Helmers) 1192*. — Darst. von m-Amidobenzaldehyd-osulfos. (Soc. anonyme des matières etc.) 1227*. — Elektrolytische Abscheidung v. Essigs. (Plater-Syberg) 1231*. — Entfetten und Entwässern v. Proteïnstoffen (Vis) 1231*. — Darst. v. künstl. Moschus (Fab. de Produits chim. etc.) 1232*. — Darst. ungesättigter Ketone aus d. Holzteerölen (Kestner & Cie.) 1232*.

Färberei.

Bleichen.

Lessive Phenix (Bömer) 232. — Bleichen, Färben etc. v. Gespinnstfasern (Homberg) 837*. — Farbmuster auf Geweben (Thies) 837*. — Eine d. Linoleum ähnliche Masse (Rheingauer Dünger- und Farbwerke Dietrich etc.) 837*.

Färben.

Theorie des Färbungsprozesses (Rötheli) 152. 153. — Fortschritte in d. Druckerei und Färberei (Gassmann) 154. 735. — Bildg. v. Metalltannaten auf Baumwolle (Flintoff) 154. — Erzeugung v. echtem Anilinoxydationsschwarz (Boehringer u. Söhne) 399*. — Elektrolytische Indigoküpe (Binz) 517. — Färbung u. Konst. d. Wolle (Prud'homme) 518. — Darst. echter Färbungen auf d. Faser (Farbwerke) 590*. — Druckluftregler für Farbenzerstäuber (v. Doehn) 590*. — Fadenspannungsregulator (Scharmann) 590*. — Färbebottich (Bündgenz) 590*. — Garnträger f. Garnfärbevorrichtungen (Kölzig) 590*. — Materialträger (Linkmeyer) 590*. — Imprägnieren u. Färben v. Holz (Lebioda) 655*. — Bemalen u. Vergolden v. Plüsch, Sammet u. ähnlichen Stoffen (Bretschneider) 688*. — Dachpappe (Christensen) 688*. — Färbungen auf gemischten Chromeisenbeizungen (Rolffs u. Co.) 688*. — Färben mittels d. Salze d. Ceriumgruppe (Kos-

mann) 688*. — Korkkleinplatte (Thiébaut) 688*. — Kupenbildg. durch galvanisch abgeschiedenes Zink (Binz) 834. — Farbsiebmaschine (Schmidt) 837*. — Vergoldung v. Holzleisten (Liepmann) 837*. — Darst. d. Milchs. (Dreher) 875. — Darst. v. irisierenden od. Regenbogenfarben (Franze) 911*. — Erzeugung seidenartigen Glanzes auf Baumwolle (Jenny) 911*. — Reinigung d. Extraktes d. Quillajarinde (Kauffmanu) 911*. — Weifs und Buntätzen v. Paranitranilinrot (Schlaepfer, Wenner & Co.) 911*. — Abziehbare Dekorationsmalereien (Vehrs jr.) 1109*. — Vervielfältigung v. Schriften u. Typendruck (Fry) 1109*. — Erzeugung echter brauner bis braunschwarzer Färbungen mittels Naphtol u. Tetrazocarbazol (Farbwerke) 1110*. — Färben v. Haaren mittels p-Diamidodiphenylamin (Erdmann) 1110*. — Ausnutzung d. Indigos in d. Küpenfärberei (Binz u. Rung) 1226. — Darst. geprägter Wandbekleidungen (Frölich & Son) 1230*. — Dampfvorrichtung für Gewebe (Esser & Scheider) 1230*.

Teerfarben.

Neuere Farbstoffe (Reverdin) 232. 1227. — Azoderivv. d. Safranine (Gassmann) 233. — Darst. blauvioletter Farbstoffe d. Rosanilinreihe (Chem. Fabr. vorm. Sandoz) 240*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus α_1-β_3-Naphtylendiamin-β_3-sulfos. (Kalle & Co.) 317. — Überführung v. Indophenolthiosulfoss. in Thiazinfarbstoffe (Badische) 317*. — Darst. v. o-Tolylrhodamin u. o-Tolylrhodolderivv. (Badische) 317*. — Darst. v. substantiven Baumwollfarbstoffen (Farbenfabriken) 318*. — Darst. direkt färbender Trisazofarbstoffe (Aktienges. f. Anilinfabr.) 318*. — Darst. v. Dis- u. Polyazofarbstoffen mittels Acidyl-m-diaminen (Farbwerk Friedrichsfeld) 319*. — Darst. v. neuen Trisazofarbstoffen aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_3-sulfos. S. (Farbwerke) 319*. — Darst. einer Azostilbendisulfos. (Farbwerk Mühlheim) 320*. — Darst. substantiver Baumwollfarbstoffe mittels d. α_1-β_1-Dioxy-β_1-naphtoë-α_3-sulfos. (Basler chem. Fabr. Bindschedler) 320*. — Darst. v. Disazofarbstoffen mit m-Amidophenylglycerin als Komponente (Farbwerke) 320*. — Fortschritte in d. Farbenindustrie v. 1896 u. 1897 (Ehrmann u. Suais) 518. — Darst. v. Polyazofarbstoffen mittels Acydil-m-diaminen (Farbwerk Friedrichsfeld) 528*. — Darst. methylenblauartiger Farbstoffe (Kehrmann u Schaposchnikoff) 565*. — Darst. roter Säurefarbstoffe aus benzylierten Metaamidophenolen (Badische) 566*. — Darst. v. Sulfoss. der Diphenylnaphtylmethanreihe (Farbenfabriken) 567*. — Darst. v. Disulfoss. d. Malachitgrünreihe (Farbenfabriken) 567*. — Darst. v. substantiven Azofarbstoffen (Aktienges. f. Anilinfabr.) 567*. — Darst. löslicher indulinartiger Farbstoffe (Gassmann, Ch. u. Soc. franç. de couleurs etc.) 568*. — Darst. v. Rosindonfarbstoffen (Aktienges. f. Anilinfabr.) 586*. — Darst. v. Rosindulinfarbstoffen (Aktienges. für Anilinfabr.) 587*. 588*. — Darst. v. substantiven Polyazofarbstoffen (Soc. anonyme des matières etc.) 588*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus α_1-α_2-Amidonaphtol (Cassella & Co.) 589*. — Darst. v. basischen Disazofarbstoffen (Farbwerke) 589*. — Darst. substantiver Baumwollfarbstoffe aus Thiazolverbb. (Farbenfabr.) 589*. — Substantive schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe aus Amidosulfoss. (Farbenfabr.) 688*. — Schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe (Farbenfabr.) 688*. — Substantive Polyazofarbstoffe (Farbenfabr.) 689*. — Rote bis violette basische Azinfarbstoffe (Farbenfabr.) 689*. — Beizenfärbende Farbstoffe aus Dinitrodibromanthrachryson (Farbwerke) 689*. — Sulfoss. amidierter Alizarinfarbstoffe (Farbenfabr.) 690*. — Alkaliechte grüne bis blaue Farbstoffe d. Trialphylmethanreihe (Farbwerke) 690*. — Basische rosindulinartige Farbstoffe (Kehrmann und Walty) 691*. — Beizenfärbende Farbstoffe aus substituierten Fluoresceïnen (Farbwerke) 691*. — Oxynaphtindophenolthiosulfoss. od. -sulfide (Badische) 691*. — Baumwolle direkt färbende sekundäre Disazofarbstoffe mit Nitro-m-phenylendiamin (Farbenfabr.) 692*. — Grüne saure Oxazinfarbstoffe (Levinstein Lim., Crumpsall etc.) 692*. — Acidylderivv. d. Vinyldiacetonalkamins (Chem. Fabr. auf Aktien) 693*. — Mono- u. Dioxypurin u. deren Alkylderivv. aus Trichlorpurin (Boehringer & Söhne) 693*. — Überführung d. C_2H_3-Gruppe aromatischen Kohlenstoffverbb. in d. Aldehydegruppe mittels Ozons (Otto u. Verley) 693*. — Anthrarufin (Farbenfabr.) 694*. — Darst. von monoalkylierten Amidobenzylalkoholen (Kalle & Co.) 694*. — Kondensation v. Aldehyden mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen negativen Gruppen enthalten (Knoevenagel) 695*. — Kondensationsprodd. d. p-Phenetidins mit Glucose u. Galactose (Claus u. Rée) 695*. — Darst. v. Guanidinsalzen (Goldberg, Siepermann u. Flemming) 695*. — Kondensation aromatischer Aldehyde mit Malons. (Knoevenagel) 695*. — Darst. v. o- u. p-Nitrobenzylanilin (Farbwerke) 696*. — Überführung v. Amido- in Oxyanthrachinone (Farbwerke) 696*. —

Neuerungen auf d. Gebiete d. Teerfarbenchemie (Buntrock) 736. — Darst. v. blauen stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 837*. — Darst. v. alkaliechten grünen Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen (Geigy & Co.) 838*. — Darst. alkaliechter grüner bis blauer Farbstoffe d. Trialphylmethanreihe (Farbwerke) 838*. — Darst. von Amidoazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfos. G. (Farbwerke) 838*. — Darst. eines braunen, beizenfärbenden Farbstoffs aus Gossypol (Marchlewski, Wilson u. Steward) 838*. — Darst. v. basischen Polyazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen (Farbwerke) 839*. — Darst. v. halogensubstituierten Beizenfarbstoffen aus Resorcincörulelnen (Farbwerke) 839*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus Äthenyltriamidonaphtalin (Farbwerk Friedrichsfeld) 839*. — Darst. v. Farbstoffen d. Malachitgrünreihe (Geigy & Co.) 839*. — Darst. v. direktfärbenden Polyazofarbstoffen (Schneider) 877*. — Darst. schwarzer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe (Vidal) 912*. — Darst. schwefelhaltiger Farbstoffe (Kalle & Co.) 912*. — Darst. v. basischen Polyazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen (Farbwerke) 949*. — Darst. von Dinitrochrysazin (Farbenfabr.) 949*. — Darst. gelber, wasch- u. lichtechter Farbstoffe aus β-Diketonen (Farbwerke) 949*. — Darst. brauner beizenfärbender Farbstoffe aus Gossypol u. Nitrosoverbb. (Marchlewski, Wilson u. Steverd) 949*. — Darst. v. sekundären basischen Disazofarbstoffen (Farbwerke) 949*. — Darst. roter Triphenylmethanfarbstoffe (Ville) 948*. — Darst. v. Baumwolle direkt färbenden sekundären Disazofarbstoffen mit Nitro-m-toluylendiamin (Farbenfabr.) 1111*. — Darst. blaugrüner Farbstoffe d. Triphenylmethanreihe aus o-Phtalaldehyds. (Soc. chim des Usines etc.) 1111*. — Darst. v. sekundären Disazofarbstoffen mittels β_1-Äthylamido-α_2-naphtol-β_4-sulfos. (Farbwerk Mühlheim) 1111*. — Darst. v. Farbstoffen aus d. Gruppe d. m-Amidophenolphtaleins (Badische) 1112*. 1151*. — Darst. v. gemischten substantiven Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1112*. — Darstellung von Azofarbstoffen aus Azoxyaminen (Soc. anoyme des matières etc.) 1150*. — Darst. v. Farbstoffen, welche ohne Beize färben (Vidal) 1151*. — Darst. v. Farbstoffen aus Dichloranthrachrysondisulfos. u. primären aromatischen Aminen (Farbwerke) 1152*. — Darst. substantiver Farbstoffe durch Kondensation v. Nitroazo- mit Amidoazofarbstoffen (Soc. anonyme des matières etc.) 1152*. — Darst. v. Wollfarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_3-disulfos. (Kalle & Co.) 1230*. — Darst. wasch- und lichtechter Azofarbstoffe aus β-Diketonen (Farbwerke) 1231*. — Neue Phenolfarbstoffe (Bernard) 1292.

Pflanzen- und Tierfarben.

Fälschungen d. Safrans (Wauters) 613. — Farbstoffe einiger Borragineen (Norton) 613.

Mineralfarben.

Darst. von Bleiweifs (Sanderson) 589*. — Sicherung d. Malgrundes v. Ölgemälden (Kreitmayr) 590*. — Darst. eines in W. löslichen Körpers aus Borax und Kolophonium (Chem. Fabr. Dr. H. Nördlinger) 912*. — Ersatzmittel für Bleiweifs (Ganelin) 912*. — Farbentube (Palmié) 912*. — Bodenanstrich (Gravert) 1109*. — Goldbronze oder Silberdruckfarbe (Maitre) 1109*. — Darst. von Schwärze (Strobents u. Fried) 1109*. — Explosion bei der Bereitung d. Aluminiumbronzefarbe (Stockmeier) 1292. — Prüfung v. Bleiweifs auf Calciumcarbonat (Hamberger) 1292.

Anstrichfarben und Lacke.

Darst. v. Fufsbodenbelag (v. Gerkau und Zietz) 590*. — Eisenkonstruktionen (Chem. Fabr. Zimmer u. Gottstein) 437*. — Darst. v. Mosaikfufsbodenbelag (Walton) 1110*.

Tinte.

Photographie.

Anw. der Photographie zur Entdeckung v. Urkundenfälschungen (Dennstedt und Schöpff) 233. — Einw. von Ammoniumpersulfat auf Silber (Lumière frères u. Seyewetz) 234. — Gewinnung mehrerer monochromer photographischer Bilder nach einem Negativ oder Positiv (Brasseur u. Sampolo) 459*. — Darst. haltbarer, direkt kopierender photographischer Papiere (Aktienges. f. Anilinfabr.) 460*. — Darst. dünner Überzüge von Hektographenmasse (Burmester) 460*. — Darstellung lichtempfindlicher Emulsion (Wandrowsky) 460*. — Transportbänder (Schwarz) 460*. — Dreifarbendruck für Farbenfilter (Meyer) 521*. — Photographischer Entwickler (Hauff) 687*. — Darst. v. Autotypieclichés (Cronenberg) 879*. — Überziehen v. Papier mit photographischer Emulsion (Thilmany) 1230*. — Einw. gewisser Substanzen auf das unentwickelte photographische Bild (Bothamley) 1292. — Photochem. Wrkg. d. Terpentinöles (Sperber) 1292.

Harze und ätherische Öle.

Haltbarmachung von Leinen (Giraud) 238*. — Verhinderung d. Hart- und Brüchigwerdens von Kautschuk u. Guttapercha (Hornung u. Hansel) 239*. — Vulkanisieren hohler Gummigegenstände (Brunessaux) 654*. — Analyse d. Kautschukstoffes „Batist" (Thal) 1293.

Faserstoffe.

Mercerisation d. Baumwolle (Binz) 234. — Absorption v. Fll. durch Gewebe (Vignon) 455. — Mercerisieren der Baumwolle (Ducat) 614; (Lefèvre) 1293. — Darst. v. Cellulose (Rotten) 741*. — Mercerisieren von Baumwollgarnen (Farbwerke) 1110*. — Mercerisieren vegetabilischer Fasern (Thomas und Prevost) 1110*. — Verseidung von pflanzlichen Fasern (Ungnad) 1110*. — Veredelung der Gespinnstfasern (Buntrock) 1293.

Entfernung v. Pechzeichen (Bunzel) 463*. — Unters. d. Textilstoffe (Losseau) 614. — Carbonisiermaschine (Bernhardt) 911*. — Entfetten v. Wolle, Baumwolle und ähnlichen Materialien (The Textile Cleaning Comp.) 911*. — Gelbe bis braune Mikadofarbstoffe aus p-Nitrotoluolsulfos. auf d. Pflanzenfaser (Liebmann) 1110*.

Doppelbrechung der Seide (Panebianco) 736. — Darst. künstlicher Seide (Pauly) 911*.

Aufbereitung v. Nesselfasern (Warburton) 240*. — Darst. reiner Fasern aus Torf (Ind. für C. Geige's gesetzlich gesch. Torffabrikate) 240*. — Darst. künstl. Roßhaare (Langbeck) 240*. — Eligieren v. Safran (Blümlein) 240*.

Elektro-kapillare Imprägnierung oder Färbung poröser Stoffe (Nodon u. Bretonneau) 239*.

Darst. v. Cellulose-Tuch (Wolf) 239*. — Ast- und Knotenfänger für Holzzellstoff (Dietrich) 464*. — Aufbrechen u. Fördern v. Papierzeug (Cadwgan u. The O. S. Kelly Comp.) 464*. — Siebwalze (Günther) 464*. — Exhaustor für Hackspäne (Dietrich) 655*. — Marmorieren endloser Papierbahnen (Hughes) 655*. — Metallpapier (Endruweit) 655*. — Zellstoffreiniger (Dietrich) 655*. — Badeschwamm (Schuhfabrik Ennenda, R. Sulzer & Co.) 741*. — Vorsortierer für Papier- oder Zellstoff (Aberg) 911*. — Verwertung d. Sulfitstoffabfallauge (Harpf) 1293. 1294.

Brennmaterialien.

Torfgewinnungsmaschine (Karnat) 909*.

Polarisation des Paraffinöles (Soltsien) 455. — Darst. von Briketts (Meyer) 464*. — Copsträger (Schroeter) 590*. — Brennstoffpreßsteine (George) 655*. — Koksofenthür (Neinhaus) 740*. — Spindelpresse zum Entwässern v. Torf (Schöning) 740*. — Torfpresse (Schöning) 740*. — Verkohlen von Torf (Vilén) 741*. — Ebenen d. Kokskohle in Koksöfen (Otto & Co.) 909*.

Vergasungsvorgang bei der Vergasung v. Gasölen (Eisenlohr) 234. — Acetylenentwickler (Gastine) 399*; (Saldaña) 399*; (Bernard, Decailliot und Thual) 400*; (Münsterberg) 655*; (Bosque) 740*. — Erhaltung eines gleichmäßigen Wasserstandes an Gasentwicklern (Dickerson) 399*. — App. zur Darst. von Acetylen (Morley-Acetylene-Gas-Comp.) 400*. — Erzeugung v. Acetylengas (Lédier) 464*. — Reinigung v. Acetylen (Pictet) 464*. — Carburieren v. Luft (Kremer) 464*. — Strangpresse zur Darst. künstlichen Brennstoffes (Forester) 464*. — Treibmittel für Kraftmaschinen (Aktienges. Xylolyse) 464*. — Umsteuern d. Wasserzuflusses bei Acetylenentwicklern (Fürbringer) 464*. — Acetylenerzeuger (Lewes) 455. — Absorption von Benzol in W. u. Paraffinöl (Müller) 456. — Glühkörper (Sterling Comp. Lim.) 655*; (Chem. Fabr. von M. Jasper) 656*. — Vork. v. Ammoniak im technischen Acetylen (Bamberger) 737. — Acetylen (Claude und Hefs) 740*. — Acetylengasentwickler (Lejeune) 740*. — Regulierung des Wasserzuflusses bei Acetylenentwicklern (Fourchotte) 740*. — Acetylenentwickler (Kesselring) 741*. — Darst. v. Acetylengas (Chesnay, Pillion u. Bertolus) 471*. — Darst. v. luftfreiem Acetylen (Pictet) 741*. — Darst. eines Acetylen-Wasserstoffgemisches (Macé) 741*. — Extraktion von Pottasche aus roher Wolle (Malard) 741*. — Umschaltvorrichtung für Carburierelemente (Koch) 741*. — Pyrogene Zers. v. Gasöl, Phenol u. Kreosot (Müller) 835. — Darst. reinen Acetylens (Ullmann) 909*. — Acetylenentwickler (Dreake) 909*. — Acetylenentwickler (Janssens) 909*. — Theorie d. Wassergasprozesses (Luggin) 1295. — Acetylen- u. Carbidfabrikation in wirtschaftlicher Bedeutung (Frank) 1296. — Zusatz von Riechstoffen zum Wassergas (Koch) 1296.

Acetylenbeleuchtung, insbes. Flammenrückschlag (Berdenich) 155. — Anw. d. Acetylens zu Beleuchtungszwecken (Bullier) 155. — Carburierapp. (Wolpert) 400*. — Behandlung v. Hölzern für Resonanzkörper mit Leuchtgas (Zách) 741*. — Unters. d. Glühkörper d. Handels (Hintz) 875. — Acetylenentwickler (de Résener u. Luchaire) 999*; (Thorn und Hoddle) 999*; (Münsterberg) 999*; (Schumacher)

1000*. — Erzeugung von Leucht- und Heizgas (Piotti) 1000*. — Elektrische Glühlampe mit Sumpfgas u. Luft gefüllt (Couriot u. Meunier) 1227.

Zündkörper für Selbstzünder an Gasbrennern (Deutsche Gasselbstzünder-Ges.) 399*. — Berechnung v. Nutzeffekt und Heizwert (Haber) 456.

Zünd- und Sprengstoffe.

Darst. von Ammoniaksalpeter-Sicherheitssprengstoffen (Frank) 459*. — Der neue Sprengstoff „Promethee" (Holan) 520. — Vervollkommnung der Sprengstoffe (Street) 520. — Signallicht (Cordes) 591*. — Sprengstoff zum Ersatz von Sprengpulver (Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktienges.) 591*. — Sprengstoffe aus Melasse (Regensburger) 591*. — Darst. v. Leucht- u. Feuerwerkssätzen (Schwartz u. Ver. Zündwarenfab. etc.) 592*. — Durchbohrtes Pulverkorn (Mac Gahie u. Schüpphaus) 592*. — Progressives Pulver (Erben der verstorbenen A. Nobel) 687*. — Nitroglycerin-Sprengstoffe (Sprengstoff A.-G. Carbonit) 687*. — Sprengstoffe aus nitrierten Teerbestandteilen (Müller, Oberländer, Fuchs u. Gomperts) 687*. — Nitrifikation des Glycerins (Ausenat) 835. — Sprengpatrone (Boehm) 879*. — Elektrischer Funkenzünder (Vobach) 1230*. — Darst. d. Zündmasse v. Zündhölzern (Craveri) 1230*. — Chem. Beständigkeit d. Schiefsbaumwolle (Dambergis) 1296*.

Leder und Gerberei.

Gerbtrommel (Brookes) 239*. — Darst. einer Bakterienbeize für Gerberei (Noerdlinger) 239*. — Brühbewegung für beschleunigte Gerbung (Diehl) 741*. — Einweichen, Kalken u. Gerben v. Fellen u. Häuten (de Geyter) 741*. — Gerbewalkfässer (Soc. anonyme des matières tannantes etc.) 741*. — Grubengerbung (Martin) 741*. — Trommel zur Behandlung v. Häuten (Diehl) 741*. — Bearbeiten von Häuten und Fellen (Turner) 1000*. — Enthaaren v. Fellen (Murgatroyd) 1000*. — Gerben in Trommeln (Schmidt und Laudini) 1000*. — Gerbtrommeln (Michel) 1000*. — Gerbverfahren (Burlingame) 1229*.

Bibliographie.

Seite 74. 155. 235. 316. 398. 563. 652. 686. 835. 876. 997. 1037. 1188.

Patente.

Seite 75. 156. 236. 317. 399. 457. 521. 565. 586. 614. 653. 737. 799. 836. 877. 908. 948. 997. 1039. 1109. 1150. 1189. 1227.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
Ä. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte. Spez. Gewicht.
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwickelung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
k. kalt.
K. Siedepunkt.
K_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
kl. kaum löslich.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
kons. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
—s. (am Schlufs) —säure.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikroskop.
Verb. Verbindung.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
verd. verdünnt.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 1. 6. Juli.

Apparate.

G. Sellier, *Kontinuierlicher Gasentwickelungsapparat.* Der App. besteht aus einer gewöhnlichen Flasche, die durch einen doppeltdurchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist, durch dessen eine Bohrung ein Hahntrichterrohr bis auf den Boden der Flasche, und durch dessen andere Bohrung ein mit Hahn versehenes Gasableitungsrohr geführt ist. Das Hahntrichterrohr taucht 3—4mm tief in eine Hg-Schicht am Boden der Flasche ein. Die Flasche wird z. T. mit einer gesättigten Alkalicarbonat- oder -Sulfidlsg. beschickt, der Hahntrichter mit verd. S. Öffnet man beide Hähne, so verdrängt die S. den Hg-Verschluſs im Trichterrohr, kommt mit der Salzlsg. in Berührung und entwickelt Gas. Durch den Hahn am Ableitungsrohr kann man die Gasentbindung leicht regulieren. Ist der Gasdruck im Inneren der Flasche gröſser als der der Säuresäule, so wirkt das Hg einem weiteren Säurezufluſs entgegen, also wie ein Druckregulator. Um den App. auſser Betrieb zu setzen, schlieſst man den Gasableitungshahn und, sobald das Hg im Trichterrohr 2 oder 3 cm gestiegen ist, auch den Hahn des Trichterrohrs, öffnet darauf den Gasableitungshahn, um den Überdruck zu entfernen. Man erhält auf diese Weise sehr reine Gase, wenn man reine Salze anwendet. — Entwickelt man Gase, die wie Cl das Hg angreifen, so läſst man das Trichterrohr in ein am Boden 3 cm weites Fläschchen mit Hg eintauchen, das seitlich zwei Löcher besitzt. Diese Anordnung empfiehlt sich auch überall da, wo man feste Stoffe wie Zn, $CaCO_3$, FeS, $CaOCl_2$, mit SS. zersetzt. Bei einem Druck von wenigstens 25 cm W. leistet der einfache App. viel und ist für Laboratorien zu empfehlen, welche keine gröſseren Gasquanten brauchen. (Ann. Chim. anal. appl. **3**. 151—53. 15/5.) HEFELMANN.

Cecil H. Cribb, *Neue Kühlerform.* Es liegt eine Modifikation bereits bekannter kompendiöser Kühlerformen vor, die wesentlich darin besteht, daſs das Kühlwasser des inneren Kühlers zum Überlauf und zur Berieselung der Auſsenfläche des ganzen Kühlers gebracht wird. Der Dampf tritt durch Rohr *A* (Fig. 1 u. 2) in den engen Kondensraum *B* zwischen den Röhren *C* u. *D* ein; nach der Kondensation flieſst das Dest. durch *E* ab. Das Kühlwasser läuft durch *F* auf den Boden von *C*, füllt dieses an u. läuft bei *J* über, um an der Auſsenfläche von *D* herabzurieseln u. durch Rohr *G* abzufliefsen. In Fig. 2 tritt noch eine bessere Ausnutzung des Überlaufwassers dadurch ein, daſs demselben durch einen spiralig um *D* gelegten Metalldraht (oder Metallband) *K* eine gleichmäſsige Berieselung ermöglicht wird, was für gewöhnlich nicht nötig ist. Wird der Kühler als Rückfluſskühler benutzt, so steigt der Dampf durch *E* auf; ist alle Luft aus *B* verdrängt, so kann *A* zur Vermeidung von Verlusten an flüchtigen Fll. durch Kork geschlossen werden. Der App. muſs selbstredend stets in vertikaler Stellung benutzt werden. Um eine gleichmäſsige Benetzung von *D* durch das Überlaufwasser zu erzielen, umgiebt man *D* mit Filtrierpapier oder Leinen. Kork I wird am Rande ringsum eingekerbt, bei Metallkühlern durch eine Metallscheibe *H* (Fig. 2) ersetzt. — An Wirksamkeit übertrifft Vf's. Kühler nicht allein den LIEBIG'schen Kühler, sondern auch den SOXHLET'schen Kugelkühler, bei dem der Kondensraum immer noch zu groſs erscheint. Durch Rohr *L* kann der Kühler mit der Luftpumpe verbunden werden zur Dest. unter vermindertem Druck, in heiſsen Klimaten füllt

man *C* mit Eis etc. (Bezugsquelle: J. J. Griffin and Sons, Garrick Street, London und C. E. Müller & Co., High Holborn.) (Analyst **23**. 119—22. Mai [16/3.*] (London.].) Hefelmann.

Giovanni Fiumi, *Apparat zum Demonstrieren der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die verschiedenen Metallsalze.* Der App. ist ca. 30 cm hoch und besteht aus sechs Gefäßen *a*, *b*, *c* und *a'*, *b'*, *c'*. Die Zeichnung (Fig. 3) zeigt nur die eine Hälfte des Apparates. Das obere Ableitungsrohr wird mit dem unteren Zuleitungsrohr eines zweiten analogen Apparates verbunden. Die Röhre *r* führt zum Schwefelwasserstofferzeuger. In die einzelnen Flaschen sollen die verschiedenen zu fällenden Metallsalzlsgg. kommen, und ist die Wirkungsweise des Apparates, der von der Firma Greiner und Friedrichs, Stützerbach, geliefert wird, ohne weiteres aus der Zeichnung verständlich. (Chem.-Ztg. **22**. 376. 11/5.) Posner.

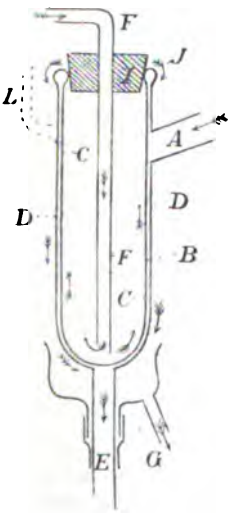


Fig. 1.

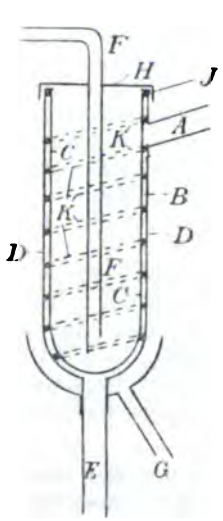


Fig. 2.

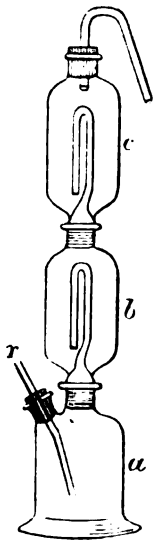


Fig. 3.

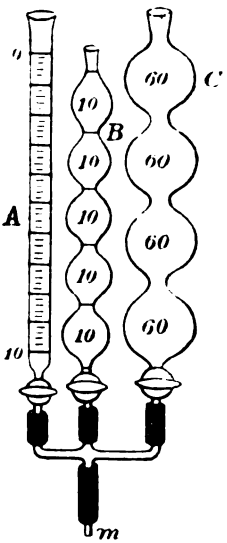


Fig. 4.

Otto Bleier, *Zum Messen von Flüssigkeiten.* Das Prinzip der in Fig. 4 abgebildeten Meßbürette ist dasselbe, wie bei der kürzlich (Chem.-Ztg. **22**. 298; C. **98**. I. 1089) beschriebenen zweischenkligen. Die drei Schenkel, deren jeder einen Glashahn besitzt, sind durch ein Gabelrohr mit der Auslaufspitze *M* verbunden. Der Schenkel *A* faßt 10 ccm und ist mit einer Kubikzentimeterteilung versehen, *B* besitzt fünf Erweiterungen, von denen jede zwischen zwei Marken 10 ccm faßt, und jeder der vier Kugelräume von *C* beträgt 60 ccm, also eben soviel, wie *A* + *B*. Will man eine bestimmte Menge Fl. ausfließen lassen, so entnimmt man zuerst das nächst kleinere Vielfache von 60 aus *C*, dann ein Vielfaches von 10 aus *B* und den Rest aus *A*. Beim Titrieren läßt man aus *C* ausfließen und wird nach Beendigung der Titration das Niveau gewöhnlich zwischen zwei Marken stehen. Dasselbe wird auf die nächst höhere Marke gebracht, indem man durch Hineinblasen oder mit Hilfe eines Druckballons die nötige Fl.-Menge aus *A* u. *B* hinübertreten läßt. Die Summe der Ablesungen in den drei Schenkeln zeigt dann die verwendete Fl.-Menge an. (Chem.-Ztg. **22**. 376. 11/5.) Posner.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Jaeger, *Das elektromotorische Verhalten von Kadmiumamalgam verschiedener Zusammensetzung.* Gegen ein Kadmiumamalgam mit 14,3% Cd zeigen Amalgame zwischen 5,3 u. 16,7% Cd absolut gar keine Spannung. Amalgame mit 1 u. 2% Cd haben gegen das Normalamalgam Spannungen von −0,021 und −0,013 Volt. Oberhalb eines Cd-Gehaltes von 18,2% steigt die Spannung gegen das Normalamalgam mit dem Cd-Gehalt. Festes, mit einem Überzug von Quecksilber versehenes Kadmium hat gegen das Normalamalgam anfangs die elektromotorische Kraft 0; diese steigt aber allmählich auf +0,044 Volt. Trägt man neues Quecksilber auf, so wird die Spannung wieder 0 und steigt wieder auf 0,044. Reines Kadmium hat gegen das Normalamalgam die Spannung +0,051 Volt. Für Kadmiumelemente ist demnach zwischen 5,3 und 16,7% Cd die Zusammensetzung des Amalgams auf die elektromotorische Kraft ohne Einfluſs. (WIEDEMANN's Ann. **65**. 106—10. 15/4. Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) BODLÄNDER.

Richard Abegg, *Über das dielektrische Verhalten von Eis.* Bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante nach der Methode von NERNST zeigte das Telephonminimum ungenügende Schärfe, so daſs die Bestimmung ungenau war. Die Ursache liegt wahrscheinlich in Kanälen von konz. Lsgg. der nie auszuschlieſsenden Verunreinigungen des W. (CO_2, NH_3, Alkalien). Diese Kanäle würden bei Benutzung sehr schneller Schwingungen nicht stören. Bei einer Periode von 5×10^6 ergab sich für Eis bei −24° die Dielektrizitätskonstante 3,2, für das Kochsalzkryohydrat bei −80° der Wert 3,8. Die Werte von DEWAR und FLEMING (Proc. Royal Soc. London **62**. 250; C. **98**. I. 546) sind keine wahren Dielektrizitätskonstanten, sondern durch zufällige Umstände, wie Lage der leitenden Kanälchen etc. entstellt. Das Gleiche gilt für die gefrorenen Lsgg. von Elektrolyten. Von den Suspensionen fester Körper in Eis haben diejenigen von Nichtleitern nach DEWAR und FLEMING sehr kleine, diejenigen von Leitern sehr groſse scheinbare Dielektrizitätskonstanten. Es ergiebt sich auch hieraus, daſs die leitenden Stoffe die Kapazität und damit die scheinbare Dielektrizitätskonstante steigern. Die Dielektrizitätskonstanten für fl. W. u. Eis gehen nicht in einander über, sondern sind auch bei 0° verschieden. W. zeigt bei sehr schnellen wie bei langsamen Schwingungen den dispersionsfreien Wert 87, während Eis, wenigstens bei sehr schnellen Schwingungen, den Wert 3,1 giebt. Die frühere Annahme des Vf., (WIEDEMANN's Ann. **62**. 249; C. **97**. II. 1067), daſs die Dielektrizitätskonstanten, welche DEWAR und FLEMING früher bei gefrorenen Lsgg. von Elektrolyten erhielten auf Polarisationserscheinungen zurückzuführen seien, ist unhaltbar, da auch bei sehr hohen Spannungen sehr groſse Werte erhalten wurden. (WIEDEMANN's Ann. **65**. 229—36; 15/4. Göttingen. Inst. f. Phys. Chemie.) BODLÄNDER.

J. Erskine-Murray, *Über Berührungselektrizität von Metallen.* Aus zahlreichen Verss., die nach der von Lord KELVIN (1880) beschriebenen Nullmethode ausgeführt worden sind, zieht der Vf. die folgenden Schlüsse. Metalle, die abgesehen von der Berührungsstelle mit nicht leitenden Überzügen von Wachs oder Glas versehen sind, haben fast dasselbe Potential wie die freien Metalle in der Luft. Der Ersatz von Wachs für Luft verändert das Potential jedes Metalles sehr wenig und immer in derselben Richtung. Natrium, das mit Wachs und Glas vollständig bedeckt ist, hat gegen Gold eine Spannung von 3,6 Volt. Eine sorgfältig durch Reiben mit Schmirgelpapier gereinigte Platte hat gegen Gold eine 0,2—0,3 Volt geringere Spannung, wenn sie eine rauhe, als wenn sie eine polierte Oberfläche hat. Es wurden die Temperaturkoeffizienten der Berührungselektrizität der Metalle bestimmt, sowohl wenn sie mit Luft, als wenn sie mit festen oder fl. Überzügen bedeckt waren. Es scheint, daſs

die Spannungen aller Metalle gegen Gold von 16° bei fallender Temperatur sinken, und dafs sie bei —200° für alle Metalle bei 0,4 Volt liegen. Vielleicht hört bei noch niederer Temperatur die Spannung ganz auf. Die Vers. wurden nur zwischen 15 u. 60° gemacht. Ein Flüssigkeitsüberzug auch von minimaler Dicke verändert das Potential einer trocken polierten Platte sehr beträchtlich, und der Einfluſs bleibt auch noch Stunden und Tage nach dem Verschwinden des Überzuges bestehen. Zwei Häute derselben Fl. auf den Oberflächen von zwei verschiedenen Metalle haben gegen einander nicht die Spannung 0, was bei festen Leitern der Fall ist, sondern haben gegen einander dieselben Spannungen, wie die trocknen Metalle, auf denen sie liegen. Eine dünne Oxydschicht verursacht nur eine geringe Änderung des Potentials der Metalle. Der Einfluſs wächst mit der Dicke der Oxydschicht bis zu einem Grenzwert. Wenn man frisch polierte Metalloberflächen an der Luft liegen läſst, so wird dadurch ihre Berührungsspannung nur langsam und wenig geändert, besonders wenn die Luft trocken und staubfrei ist. Im allgemeinen sinkt die Spannung gegen Gold durch den Einfluſs der Luft. Wenn man Kupfer, Zink oder Silber in eine Atmosphäre von reinem Sauerstoff bringt und dann ihre Spannung gegen dasselbe Metall untersucht, welches nur von Luft umgeben war, so hat es eine positive Spannung gegen das Metall ohne die Sauerstoffatmosphäre. Dagegen hat Zinn, welches von Sauerstoff umgeben ist, eine negative Spannung gegen Zinn, welches von Luft umgeben ist. Im allgemeinen folgt aber aus den Verss., dafs Gashäute keinen wesentlichen Einfluſs auf die Berührungselektrizität der Metalle haben. (Proc. Royal Soc. London **63** 113—46. 30/4.) BODLÄNDER.

G. Bredig, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumpermanganatlösungen.* Bezüglich einer Bemerkung von LEGRAND (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1011), dafs derselbe keine Angaben über die Leitfähigkeit von Kaliumpermanganatlsgg. in der Litteratur gefunden habe, erwähnt der Vf., dafs er solche veröffentlicht habe (Z. physik. Chem. **12**. 233; **13**. 217). Auſserdem existieren ähnliche Unterss. von FRANKE und LOVÉN (Z. physik. Chem. **16**. 475 u. **17**. 376) und von BOUTY (Ann. Chim. Phys. [6] **3**. 446). (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1269. [2/5.*].) POSNER.

Frederic Stanley Kipping u. **William Jackson Pope**, *Die Trennung optischer Isomeren.* In ihrer früheren Mitteilung (J. Chem. Soc. London **71**. 989; C. **97**. II. 404. 563) haben die Vff. darauf aufmerksam gemacht, dafs vielleicht eine Trennung optisch isomerer Stoffe durch Krystallisation aus einem aktiven Lösungsmittel möglich sei. Die Verss., inaktive Mandels. durch Krystallisation aus wss. Dextroselsg. in die aktiven Komponenten zu spalten, schlugen fehl. Dies konnte daran liegen, dafs die starke Neigung der Mandelss. die racemische Verb. zu geben, den trennenden Einfluſs des aktiven Lösungsmittels überwog. Es wurde daher das Verhalten eines Paares optischer Isomeren geprüft, die bei der Versuchstemperatur keine racemische Verb. geben. Das Natriumammonium-d- und -l-tartrat treten nur oberhalb 27° zur racemischen Verb. zusammen. Unterhalb 27° krystallisieren aus W. die rechte und die linke Form getrennt, aber in gleich groſsen Mengen. Krystallisiert man aber ein inaktives Gemisch der Salze aus wss. Dextroselsg. bei gewöhnlicher Temperatur, so überwiegt in den ersten Anschüssen das rechtsdrehende Salz bedeutend. Die Krystallisationen, welche aus der Lsg. gleicher Mengen Rechts- und Linkssalze in wss. Dextroselsg. in sechs Verss. erhalten wurden, zeigten $[\alpha]_D$ zwischen $+10{,}56$ und 23,30°, während das reine Rechtssalz $[\alpha]_D$ 23,70° hat. Die Vff. haben sich überzeugt, dafs nicht etwa eine Beimengung von Dextrose die Ursache der starken Rechtsdrehung war. Es ergiebt sich also, dafs Substanzen, die im Verhältnis der Enantiomorphie stehen, in Ggw. einer dritten enantiomorphen Substanz nicht gleich l. sind. Fraglich ist es, ob in allen Fällen der Unterschied der Löslichkeit unter diesen Be-

dingungen zur Trennung der optischen Antipoden ausreichen wird. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 193. 113—14. [21/4*.].) BODLÄNDER.

G. Platner, *Über hydrolytische und elektrolytische Dissociation.* Im Anschluſs an seine frühere Mitteilung (**98**. I. 431) führt Vf. weitere Beobachtungen an, welche nach seiner Ansicht die hydrolytische Dissociation der Salzlsgg. erweisen; er kommt dadurch zu dem Resultat, daſs die aus der Leitfähigkeit und den elektrolytischen Vorgängen gefolgerten Vorstellungen sich aus chemischen Thatsachen direkt ableiten lassen. Es folgt dann eine kurze Kritik der Lehre von der elektrolytischen Dissociation, deren Hauptstärke nach Ansicht des Vf.'s darin besteht, daſs sie überhaupt den Begriff der Dissociation eingeführt hat. Bei der Beurteilung der Frage nach der Art dieser Dissociation dürfe man sich jedoch in erster Linie nicht durch den Prozeſs der Elektrolyse leiten lassen, für den eine wirklich zureichende Erklärung noch immer ausstehe, vielmehr seien die chemischen Thatsachen zunächst maſsgebend, und diese sprächen für eine hydrolytische Dissociation. Indem Vf. diese Thatsachen noch einmal zusammenfaſst u. den Vorgang der Lsg. u. seine Beziehung zur Elektrolyse „vom Standpunkte des Chemikers" beleuchtet, kommt er zu dem Schlusse, daſs die chemischen Vorgänge für die theoretischen Betrachtungen bisher nicht in gebührender Weise berücksichtigt worden sind. (Elektrochem. Ztschr. **5**. 23—27. 1/5.) MEYER.

J. C. H. Kramers, *Über die elektrische Leitfähigkeit des Kaliumnitrats.* In der sehr sorgfältig durchgeführten Unters. wurden die Leitfähigkeiten von Lsgg. von Kaliumnitrat bei Gehalten von 5—100% und Temperaturen von 15—370° festgestellt. Es ist dadurch ein kontinuierliches Bild der Leitfähigkeit eines Stoffes vom Zustand der verdünnten Lsg. bis zum geschmolzenen Zustande gegeben. Die Resultate werden in Form von Tabellen u. in Form von Kurven mitgeteilt. Die angewandte Methode war die von KOHLRAUSCH. Um gute Minima zu erhalten, wurden in der Brückenanordnung nach dem Vorschlage von NERNST die Kapazitäten durch Kapazitäten u. die Polarisationen durch verstellbare Flüssigkeitswiderstände abgeglichen. Bei der graphischen Darst. wurden die Gewichtsmengen Nitrat auf 100 Gewichtsteile als Abscissen und die Leitfähigkeiten als Ordinaten aufgetragen. Die Isothermen gleichen sämtlich Parabeln. Alle Beobachtungen lassen sich durch eine gemeinsame Interpolationsformel ausdrücken:

$$\lambda_C^t = C\,(0{,}1477 + 0{,}005\,6817\,t - 0{,}000\,007\,833\,t^2) \times (0{,}037\,793 - 0{,}000\,357\,07\,C).$$

Hierin bedeutet λ_C^t die Leitfähigkeit bei der Temperatur t und der Konzentration C. Bei allen Konzentrationen steigt die Leitfähigkeit mit der Temperatur. Bei allen Temperaturen steigt die Leitfähigkeit mit der Konzentration bis zu einem Maximum und fällt dann. Das Maximum liegt für die Temperaturen 60, 80, 100 und 120° nahezu bei derselben Konzentration von 52,92. (Arch. néerland sc. exact. et nat. [2] **1**. 455—94.) BODLÄNDER.

V. A. Julius, *Hängt die Maximalspannung eines Dampfes ausschlieſslich von der Temperatur ab?* Es liegen Beobachtungen von WÜLLNER, TAMMANN und von SMITS vor, wonach in vielen Fällen bei der Kompression eines gesättigten Dampfes der Druck nicht konstant sei, sondern steigt. Der Vf. hat gemeinsam mit SMITS den Ursachen nachgeforscht, die dies abnorme Verhalten in den Verss. des letzteren bedingten. Es ergab sich, daſs eine minimale Menge Anilindampf die Kondensation des Wasserdampfes verzögerte, so daſs der Dampf längere Zeit im übersättigten Zustand verharrte. Wurde der Anilindampf durch Schwefels., welche etwas W. enthielt, weggenommen, so zeigte der Wasserdampf normales Verhalten. Wasserfreie Schwefels. absorbiert den Anilindampf nicht. In anderen Fällen, namentlich in den

Verss. von WÜLLNER, scheint das Glas der Gefäfse die abnorme Erscheinung verursacht zu haben, indem sich der Wasserdampf auf den Wandungen kondensierte und aus diesem Bestandteile des Glases aufnahm; dadurch wird die Dampfspannung beträchtlich vermindert. (Arch. néerland sc. exact. et nat. [2] **1**. 393—403.) BODL.

J. P. Kuenen, *Über die Kondensation eines Gemisches zweier Gase* (vergl. Z. physik. Ch. **24**. 667; C. **98**. I. 306). Der Vf. diskutiert die Theorie der Erscheinung auf Grund der Formeln von DUHEM und von VAN DER WAALS. Des Vf.'s frühere Beobachtungen an Gemischen von Kohlendioxyd und Chlormethyl zwischen 70 und 106,7° geben eine genügende Bestätigung der theoretischen Folgerungen. (Arch. néerland exact. et nat. [2] **1**. 331—41.) BODLÄNDER.

C. E. Linebarger, *Koagulierungsgeschwindigkeit kolloidaler Lösungen.* Vf. untersucht die Koagulierungsgeschwindigkeit von kolloidaler Eisenlsg., Kieselsäurelsg. und Eiweifslsg., um festzustellen, ob eine Analogie zwischen solchen kolloidalen Lsgg. u. übersättigten Lsgg. krystallisierender Substanzen besteht. Zur Beobachtung wurde die Lsg. in einen App. gebracht, der aus einem Probierglas bestand, in dessen Seite senkrecht ein Glasrohr eingeschmolzen war, welches in eine wieder nach oben gebogene Kapillare auslief. Das horizontale Rohr trug eine Millimeterteilung. Dann wurde die Kapillare zugeschm., die die Koagulation anregende Substanz zugesetzt und dann auch das Probierglas fest verschlossen. Es zeigte sich, dafs die in einem Teile der Lsg. angeregte Koagulation sich gar nicht notwendig durch die ganze Lsg. verbreitet. Demnach ist die bisher angenommene Analogie zwischen Kolloidlsgg. u. übersättigten Krystalloidlsgg. nur eine scheinbare u. unbegründete. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 375—80. Mai. [März.] Chicago, Illinois.) POSNER.

A. Ladenburg und **W. Herz**, *Über partielle Racemie.* In seiner früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 524; C. **98**. I. 914) hat LADENBURG Angaben über die Löslichkeiten des i- und d-pyroweinsauren Chinins gemacht. Zur Vervollständigung des Beweises, dafs das i-pyroweinsaure Chinin eine racemische Verb. und kein Gemenge sei, war die Bestimmung der Löslichkeit des l-pyroweinsauren Chinins erforderlich. Es stellte sich heraus, dafs das l-Salz noch weit leichter l. ist als das i-Salz. Während 100 Teile A. bei 18° 3,2 Teile i-pyroweinsaures Chinin u. 4,2 Teile d-pyroweinsaures Chinin lösen, werden von dem Chininsalz der l-Pyroweins. 15 Teile gelöst. Es geht daraus hervor, dafs das Chininsalz der inaktiven S. kein Gemisch der Salze von d- und l-Säure, sondern ein einheitliches Salz ist, also nur das Salz der racemischen S. sein kann. Damit ist der Beweis für das Auftreten partieller Racemie gebracht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 937. 9/5.) BODLÄNDER.

H. Le Chatelier und **O. Boudouard**, *Über die Grenzen der Entflammbarkeit brennbarer Dämpfe.* Zur Best. der Entflammbarkeitsgrenze eines Dampfes, d. h. derjenigen kleinsten Menge des Körpers, dessen Gemisch mit einer gegebenen Luftmenge entflammbar ist, haben Vff. von den leichtflüchtigen Fll., wie Ä., CS_2, Bzn. etc., nacheinander bekannte Mengen in eine Flasche von 2 l Inhalt eingeführt. Ein innerer Rührer beschleunigt die Verdampfung und die Mischung des Produktes mit der Luft. Die Bestimmungen wurden so vorgenommen, dafs die erhaltenen Zahlen bis auf 5% ihres Wertes genau sind. Bei weniger flüchtigen Körpern, wie A., Terpentinöl, Naphtalin etc. wurden die Verbb. in eine tarierte Flasche (500 ccm Inhalt) gegeben, welche auf eine bestimmte Temperatur gehalten wurde. Ein inneres Thermometer trägt einen Rührer, die Temperatur wurde bis auf 1° genau bestimmt. Um die Menge des bei dieser Temperatur in der Luft befindlichen Körpers zu bestimmen, wurden 2 l Luft durch eine kleine mit Bimsstein gefüllte und mit der Fl. getränkte Röhre, welche auf die gleiche Temperatur erhitzt wurde, geleitet. Der Gewichtsverlust ergab die Menge des verdampften, in den 2 l Luft sich befindenden Körpers.

Diese Methode ist natürlich ungenauer, die Fehler sind wenigstens zweimal gröfser, als bei der ersten.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsresultate enthalten. t ist die Temperatur der Sättigung der Luft, p das Gewicht des Dampfes pro Liter Luft, gemessen bei 15°, v das Mol. des Dampfes in 100 Vol. des Gemisches, o das zur vollständigen Verbrennung des Dampfes notwendige Vol. Sauerstoff u. q die Wärmemenge, welche durch Verbrennung von 1 Molekularvolum des Gemisches (23,5 l bei 15°) entwickelt wird.

Verbindung	t	p	v	o	q
Wasserstoff	—	—	10	5	6,9
Kohlenoxyd	—	—	16	8	11,0
CS_2	—	0,063 g	1,94	5,9	4,9
Leuchtgas	—	—	8,1	9	10
Petroläther	—	0,045 g	—	—	13
Petroleum	46,5°	0,057 g	—	—	14,5
Methan	—	—	6	12	12,9
Pentan	—	0,034	1,1	9	9,5
Hexan	—	0,048	1,3	12,7	13,1
Heptan	—	0,047	1,1	12,3	12,9
Oktan	—	0,049	1,0	12,6	13,1
Nonan	12	0,045	0,83	11,6	12,1
Acetylen	—	—	2,80	7	8,9
Amylen	—	0,046	1,6	11,9	12,8
Benzol	—	0,044	1,5	11,0	11,6
Toluol	—	0,049	1,3	11,4	11,8
Terpentinöl	30,5	0,042	0,73	10,2	10,9
Naphtalin	69,0	—	—	—	—
Aceton	—	0,073	2,9	11,6	12,7
Methylalkohol	8	0,081	6	9	10,8
Äthylalkohol	13,5	0,060	3,07	9,2	10,3
Propylalkyhol	25	0,065	2,55	11,5	12,5
Isopropylalkohol	17	0,068	2,65	12	12,7
Isobutylalkohol	27,5	0,053	1,68	10,1	10,8
Allylalkohol	25	0,074	3,04	12,5	13,4
Amylalkohol	38	0,045	1,19	9,0	9,5
Essigsäure	36	0,103	4,05	8,1	8,9
Äthyläther	—	0,060	1,9	11,7	12,5
Äthylacetat	—	0,087	2,3	11,7	12,3
Äthylnitrat	—	0,145	3,8	—	12,2

Nimmt man auf H und CS_2, deren Entflammbarkeit sehr grofs ist, keine Rücksicht, so ergiebt sich für alle anderen Körper, dafs die Verbrennungswärme des Grenzgemenges, berechnet auf ein Molekularvolum, zwischen 9 und 13 Cal., für die gröfste Zahl zwischen 12 u. 13 Cal. schwankt. Im allgemeinen entspricht also die Entflammbarkeitsgrenze der gröfsten Anzahl der C-Verbb. einer Verbrennungswärme von ca. 12,5 Cal. Die bei der Verbrennung verbrauchte Menge O ist gleichfalls wenig veränderlich und beträgt etwa 11,5% des Gesamtvolums. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1510—13. [23/5.*].) HESSE.

J. Traube, *Über die Molekulargewichtsbestimmung fester Stoffe. Erwiderung an Herrn A. Fock.* Gegenüber der Kritik, die FOCK (**98**. I. 1013) an Vf.'s Methode der Molekulargewichtsbestimmung fester Stoffe geübt hat, hebt Vf. den Unterschied in seiner und FOCK's Auffassung von den Molekulargewichten fester Stoffe hervor, FOCK hält sie für unimolekular, Vf. für bimolekular. Der Umstand, dafs die Volumverminderung beim Übergang vom flüssigen in den krystallisierten Zustand mit wachsendem Associationsgrade abnimmt, beweist nach Vf. den grofsen Einfluſs der

Association auf den Krystallisationsvorgang, den Fock leugnet. Auch würde, wie Vf. schon früher hingewiesen, sich bei Fock's Annahme eine ganz unverständliche Zweiteilung der festen Stoffe ergeben. Gegen Fock's Methode der Molekulargewichtsbestimmung wendet Vf. ein, dafs ja die Gültigkeit der von Fock (**98.** I. 653) aufgestellten Gleichungen durchaus nicht erwiesen ist, dafs man daher vorläufig kein Recht hat, die Theorie von Nernst in der Weise auf Elektrolyte anzuwenden, wie es Fock gethan hat. Vf. weist zum Schlufs auf die ausführliche Besprechung seiner Methode in Biltz's Lehrbuch: „Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung", hin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 1081—83. 23/5. [2/4.] Organ.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch. Berlin.) Roth.

Alex. Naumann, *Welche Grundlage ist für die Atomgewichtszahlen zu wählen, O = 16 oder H = 1?* Vf. führt aus, dafs als Grundlage für die Atomgewichtszahlen, O = 16 (H = 1,0076) in jeder Beziehung der Zugrundelegung von H = 1 (O = 15,879) vorzuziehen sei, eine Ansicht, die ja wohl von der Mehrzahl der Chemiker heutzutage geteilt wird. (Chem.-Ztg. **22.** 347—49. 30/4.) Meyer.

H. N. Warren, *Über einige bemerkenswerte thermische Wirkungen unter dem Einfluſs von starkem Druck.* In ein Platinrohr wurde etwas W. dicht eingeschlossen. Das Rohr wurde mit einem Stahlcylinder umgeben und auf Rotglut erwärmt. Beim Öffnen des Platinrohres zeigte sich, dafs noch $^3/_4$ des W. vorhanden waren. Das W. enthielt Wasserstoffsuperoxyd und roch stark nach Ozon. Wurde das Rohr mit W. auf Weifsglut erhitzt, so verschwand das W. aus dem Rohr vollständig. Rohrzucker ging, auf Rotglut in dem verschlossenen Platinrohr erhitzt, in krystallierten Graphit über; aufserdem fand sich in dem Rohr etwas W. und Acetylen. (Chem. News **77.** 192—93. 29/4.) Bodländer.

Paul R. Heyl, *Über eine mögliche Änderung des Gewichts bei Änderungen der Temperatur.* Es erscheint dem Vf. nicht unmöglich, dafs ein Körper beim Erwärmen nicht nur scheinbar, sondern wirklich an Gewicht verliert. Zur Prüfung konstruierte er einen App., in dem durch die Rk. von verd. Schwefels. mit Ätzkali Wärme erzeugt wird. Durch einen Mantel von gefrorenem Eisessig wurde die Abgabe der Wärme nach aufsen und damit die Verdünnung der umgebenden Luft vermieden. Es schienen minimale Gewichtsverluste, die aber innerhalb der Fehlergrenzen liegen, während der Rk. eingetreten zu sein. (J. Franklin Inst. **145.** 385—87. [15/3*.].) Bodländer.

A. Wentworth Jones, *Einfache experimentelle Demonstration des Gesetzes der multiplen Proportionen.* Man erhitzt in zwei Retorten äquivalente Mengen Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat und sammelt den Sauerstoff in Mefscylindern. Man wiegt die in beiden Fällen zurückbleibenden Mengen Chlorkalium und zeigt, dafs die der gleichen Menge Chlorkalium entsprechenden Mengen Sauerstoff im Verhältnis 3 : 4 stehen. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98.** Nr. 193. 110. [21/4.*].) Bodländer.

J. Murray Crofts, *Molekulargewichte von Permanganaten, Perchloraten und Perjodaten in Lösung.* Zur Best. des Molekulargewichts der Salze der drei SS. wurde die von Löwenherz (Z. physik. Ch. **18.** 70; C. **95.** II. 987) angegebene Methode benutzt, bei welcher geschmolzenes Glaubersalz als Lösungsmittel dient. Hierbei können die Natriumsalze der drei SS. keine Dissociation erleiden. Es ergaben sich für die Natrium- und für die Kaliumsalze der Permangans. und Perchlorsäure die Formeln $MMnO_4$ und $MClO_4$ u. für das Kaliumperjodat die Formel KJO_4. Es wird hierdurch die nahe Beziehung des Mangans zum Chlor bewiesen. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98.** Nr. 194. 124. [5/5.*].) Bodländer.

James Walker u. **John S. Lumsden**, *Bestimmung von Molekulargewichten. — Modifikation von Landsberger's Siedepunktsmethode.* Die Modifikation der Methode

von LANDSBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 458; C. **98**. I. 820) besteht hauptsächlich darin, daſs das Volum der Lsg. nach Best. des Kp. gemessen wird. Dies geschieht durch Graduierung des Siederohres. Die Messung an Stelle der Wägung gestattet, mit derselben Menge Substanz nach einander eine Reihe von Best. auszuführen. Es ist nur eine Wägung nötig, wodurch man in den Stand gesetzt wird, 4—5 Bestimm. in einer halben Stunde durchzuführen. Die Genauigkeit ist der der VICTOR MEYER'schen Dampfdichtemethode vergleichbar. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 194. 125. [5/5.*].) BODLÄNDER.

George George, *Apparat zur Bestimmung der Zusammensetzung von Ammoniak, Schwefeldioxyd, Wasser etc.* (Fig. 5.). Das Glasrohr AF wird durch die Marken C, D, E, F in vier gleiche Teile geteilt. Man füllt vom Niveaugefäſs HG aus den App. mit trockenem Quecksilber und füllt dann das Rohr AF mit trockenem Ammoniakgas. In die Kugel K bringt man Kupferoxyd und läſst so viel Ammoniak entweichen, daſs genau der Raum A bis D mit dem Gas gefüllt ist. Zwischen den Elektroden L läſst man die Funken eines Induktoriums überschlagen, bis alles Ammoniak zersetzt ist. Das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff erfüllt dann das Rohr bis zur Marke F. Erhitzt man das Kupferoxyd K, so wird der Wasserstoff verbrannt, und der Stickstoff nimmt nur den Raum AC ein. Es wird hierdurch die volumetr. Zus. des Ammoniaks bequem demonstriert.

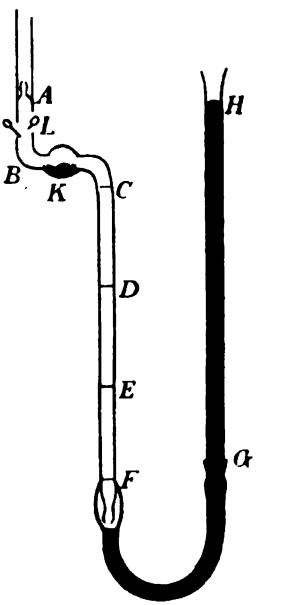


Fig. 5.

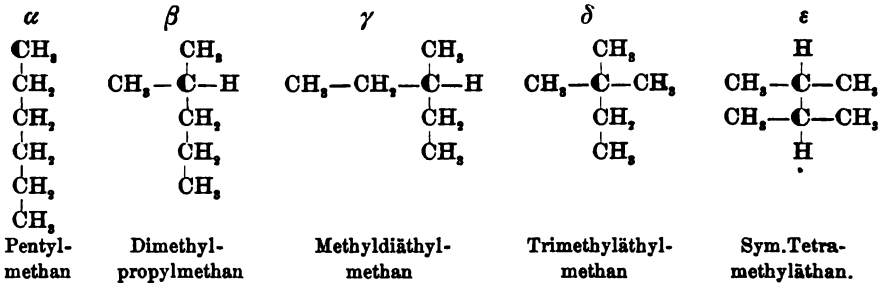
Wenn man das Rohr mit Sauerstoff füllt u. in die Kugel K Schwefel giebt, der von aufsen erhitzt wird, kann man demonstrieren, daſs 1 Volum Sauerstoff 1 Volum Schwefeldioxyd giebt. — Füllt man Knallgas in den App. und läſst explodieren, so kann man die Zus. des W. demonstrieren. Um die Zus. von Stickoxyd und Stickoxydul zu zeigen, reduziert man die Gase im App. durch Kalium. (Chem. News 77. 203. 6/5.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

A. Offret, *Krystallographische und optische Untersuchung organischer Verbindungen. β-Methyladipinsäureanilid*, $C_6H_5NH \cdot C_7H_{12}O_3$, dargestellt von BARBIER und BOUVEAULT, rhombisch, a : b = 0,709 : 1, sehr dünne Nadeln {110}, {100} ohne Endflächen, negative Doppelbrechung. — *Hexachlorphenol*, $C_6Cl_5 \cdot OCl$, dargestellt von BARRAL (Ann. d. l'univ. Lyon **1895**), krystallisiert aus Chlf. oder Schwefelkohlenstoff, tetragonal, a : c = 1 : 0,2785, {110}, {111}. Spaltbarkeit nach {110}, negative Doppelbrechung. — *p-Dichlorhexachlorbenzol*, $C_6Cl_6 \cdot Cl_2^{(1,4)}$, dargestellt von BARRAL (wie oben), triklin, 2,1597 : 1 : 0,8859, b c = 88° 10′, a c = 91° 18′, a b = 88° 30′. Beobachtet: {100}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {310}, {101}, {10$\bar{1}$}, {011}. — *Pentachlorphenolacetat*, $C_6Cl_5O \cdot C_2H_3O$. Darsteller siehe oben. Monoklin, 2,158 : 1 : 1,581, a c = 99° 30′. Beobachtet: {001}, {100}, {101}, {102}, {10$\bar{1}$}, {110}, {221}, {021}. — *Pentachlorphenolbenzoat*, $C_6Cl_5O \cdot C_7H_5O$. Darsteller siehe oben. Monoklin, 0,964 : 1 : 9004, a c = 97° 5′. Beobachtet: {100}, {001}, {110}, {10$\bar{1}$}, {101}, {$\bar{1}$12}, {011}, {121}, {123}, {$\bar{2}$12}, {$\bar{1}$21}. — *α-Hexachlorphenoldichlorid*, $C_6Cl_5 \cdot OCl \cdot Cl_2$. Darsteller siehe oben, F. 104°, D. 2,081.

Rhombisch, 0,4795 : 1 : 0,4521. Beobachtet: {110}, {130}, {010}, {011}. — *β-Hexachlorphenoldichlorid*, isomer mit dem vorigen, mit dem es zusammen erhalten wurde, F. 90°, D. 2,016. Rhombisch, 0,2622 : 1 : 0,1561. Beobachtet: {110}, {010}, {141}, {131}, {100}. Nach (010) vollkommene, nach (001) deutliche Spaltbarkeit. Positive Doppelbrechung. — *γ-Hexachlorphenoldichlorid*, wie das vorige, F. 88—89°, D. 2,058. Monoklin, 0,8996 : 1 : 1,2060, a c = 123° 26′. Beobachtet: {110}, {010}, {100}, {120}, {001}, {$\bar{1}$12}, {$\bar{1}$01}, {012}. Negative Doppelbrechung. (Bull. Soc. franç. Minéral. **19**. 390 bis 442. 1896; Z. Krystall. **29**. 679—82. Ref. GROTH.) HAZARD.

A. Goldberg, *Zur Ermittelung der Anzahl der isomeren Äthane* (C_nH_{2n+2}, *Paraffine*) *mit Bezugnahme auf die Genfer Nomenklatur*. Die vom Vf. in Gemeinschaft mit O. KORSCHELT bearbeitete Methode geht von folgender Überlegung aus. Faſst man z. B. die Hexane als Methan-, bezw. Äthanderivate auf, so kommt man zu folgenden Formeln:



Bezeichnet man den Kohlenstoffgehalt des Kernes (Methan oder Äthan) mit römischen Ziffern, den der substituierenden Alkyle mit arabischen Ziffern, so kann man abgekürzt schreiben:

$$\alpha = 5.\ \mathrm{I} \qquad \beta = 1,1,3.\ \mathrm{I}.$$
$$\gamma = 1,2,2.\ \mathrm{I}. \qquad \delta = 1,1,1,2.\ \mathrm{I}.$$
$$\varepsilon = \widehat{1,1},\ \widehat{1,1}.\ \mathrm{II}.$$

Die Quersumme dieser gekürzten Formeln beträgt stets 6. Die arabischen Ziffern bei α bis δ (Methansubstitutionen) sind 5, sowie alle möglichen Kombinationen von 3 und 4 Zahlen < 5 zur Summe 5. Die Kombinationen von zwei Zahlen < 5 zu 5 (1,4 u. 2,3) fehlen, weil sie, wie leicht zu ersehen ist, identisch sind mit 5. Ebenso wären identisch für Heptane die Formeln 6. I = 1,5. I = 2,4. I = 3,3. I oder allgemein:

$$(n-1)\ \mathrm{I} = (n-2),\ 1.\ \mathrm{I} = \cdots\left(\frac{n-1}{2}\right),\ \left(\frac{n-1}{2}\right). \quad \text{für n ungerade}$$

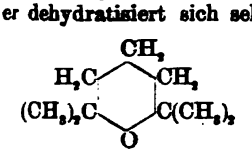
$$(n-2)\ \mathrm{I} = (n-2),\ 1.\ \mathrm{I} = \cdots\left(\frac{n-2}{2}\right),\ \frac{n}{2}.\ \mathrm{I} \quad \text{für n gerade, d. h. zwei}$$

Alkylsubstitutionen von zusammen nC im Methan liefern dieselbe Kombination wie eine Alkylsubstitution von nC. Die Kombinationen von 3 und 4 Zahlen $< n-1$ zur Summe n—1 liefern stets neue Kombinationen. Mehr als 4 Substitutenten sind im Methan nicht möglich, d. h. C_nH_{2n+2} liefert neben (n—1), I so viele isomere Methansubstitutionen, wie sich die Zahlen $< n-1$ zu je 3 und 4 zur Summe n—1 kombinieren lassen. Im Äthan sind auch 5 oder 6 Substitutionen möglich. Haben im Äthan überhaupt nur 3, oder haben 4 Substitutionen so stattgefunden, daſs in die eine Kohlenstoffsphäre 3 in die andere nur 1 Alkyl eingetreten sind, so erhält man Formeln, die schon als Methan-

substitutionen dagewesen sind, d. h. sollen die Äthansubstitutionen neue Isomere darstellen, so müssen mindestens je 4 Substitutionen und an jedem Kohlenstoff des Äthans je 2 Substitutionen stattgefunden haben. Ebenso ergiebt sich der Satz: Sollen die Propan-, Butan- etc. Substitutionen neue Isomere geben, so müssen an den beiden endständigen Kohlenstoffatomen des Kerns mindestens je 2 Substitutionen stattgefunden haben. Die Anzahl der so berechneten Isomerien deckt sich durchgängig mit der von anderen Forschern angegebenen.

Die Genfer Nomenklatur behält die Namen Methan, Äthan, Propan etc. für die normalen Glieder bei, weicht aber insofern von dem im Obigen befolgten, früher allgemein herrschenden Gebrauche ab, als sie bei verzweigten Ketten die Benennung von der längsten normalen Kette, die sich auffinden läfst, ableitet. So wird z. B. Trimethylmethan als Methylpropan aufgefafst. Vf. zeigt, wie sich die oben entwickelten Isomeren nach der Genfer Nomenklatur auffassen und dem entsprechend abgekürzt schreiben lassen, wobei kleine, eingeklammerte arabische Ziffern über den die Alkyle repräsentierenden Zahlen den Substitutionsort in der Hauptkette angeben. (Chem.-Ztg. **22**. 395—400. 14/5.) POSNER.

Ph. Barbier, *Über einen neuen, ungesättigten tertiären Alkohol, das Dimethylheptenol.* Die Darst. dieses neuen A. erfolgt in folgender Weise: 200 g Lemonol (Geraniol) werden mit 100 g KOH (gel. in sehr wenig A.) 8 Stunden lang auf 150° erhitzt, Öl mit W. gefällt, mit verd. Essigs. gewaschen, getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Das so gewonnene *Dimethylheptenol*, $C_9H_{18}O$, ist eine farblose, leichtbewegliche, ähnlich wie natürliches Methylheptenon riechende Fl., Kp_{10}. 79°, addiert ein Molekül Br und giebt mit Essigsäureanhydrid erhitzt das *Dimethylheptenylacetat*, $C_9H_{17}(OC_2H_3O)$, angenehm, aromatisch riechende Fl., Kp_{11}. 84—86°. — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch giebt der neue Alkohol: Aceton, Methylheptenon und wenig Lävulins., er hat also die Formel: $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH)-CH_3$ und ist als *Dimethyl-2,6-hepten-2-ol-6* zu bezeichnen. Bei Einw. von 50%ig. H_2SO_4 addiert das Dimethylheptenol 1 Mol. H_2O unter Bildung des ditertiären Glykols $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H(OH)-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH)-CH_3$. Dasselbe ist sehr wenig beständig, er dehydratisiert sich sehr leicht und bildet *Dimethylheptenoxyd* von nebenstehender Formel, eine farblose, leicht bewegliche, campher- u. pfefferminzähnlich riechende Fl., Kp. 132—133°.



Die Umwandlung des Lemonols (Geraniols) in Dimethylheptenol erfolgt mit sehr guter Ausbeute. Läfst man die Temperatur nicht über 150° gehen u. wiederholt die Einw. des alkoh. KOH, so gelingt es, ca. $^3/_4$ des Geraniols zu Dimethylheptenol zu oxydieren. — Das Dimethylheptenol kommt in geringer Menge im Linaloeöl vor. Aus den niederen Fraktionen der Darst. von Licarrhodolacetat liefs sich ein Ester von der Formel und dem Geruch des Dimethylheptenolacetats u. dem Kp_{10}. 83—85° isolieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1423—26. [16/5.*].) HESSE.

Ernst Edw. Sundwik, *Über Psyllostearylalkohol. Zweite Mitteilung.* Die Formel des Psyllostearylalkohols, den Vf. (Ztschr. physiol. Ch. **17**. 425; C. **93**. I. 10) in der von Psylla Alni sezernierten, fettartigen Substanz aufgefunden hat, ist nach Bestimmungen des Molekulargewichtes zu verdoppeln. F. der durch Einw. von Bromwasserstoffs. erhaltenen Verb. 87—88°. Diese Zers. durch Bromwasserstoffs. geschieht nach folgender Gleichung:

$$C_{36}H_{66}<^{O}_{O}>C_{36}H_{66} + H_2O = 2C_{36}H_{66}<^{OH}_{OH}.$$

Den letzteren Körper nennt Vf. jetzt Psyllostearylalkohol. Er krystallisiert in schrägen, kantenförmigen Tafeln, ist wasserhaltig unl. oder swl. in Ä., swl. in PAe., ll. in Bzl. und Essigester. Wasserfrei ist er sll. in h. Ä., auch in A. Sowohl dieser A. als die ursprüngliche ätherartige Verb. nehmen reichlich W., der erstere 13 Mol. oder mehr, auf, ein Verhalten, dem für die Wärmeregulierung der Tiere eine grofse Bedeutung zugesprochen wird. Es können so die Insekten am Tage in der Sonne das in der Nacht aufgenommene W. abgeben. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 116—21. 10/5. [6/3.] Helsingfors. Physiologisch-chemisches Institut.) SIEGFRIED.

L. Darmstädter u. J. Lifschütz, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung des Wollfetts.* (VI.; Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 97; C. **98**. I. 602.) Aus der bei der Trennung der *Alkohole des Weichfetts* mittels Methylalkohol erhaltenen halbfl. Fraktion 2 liefsen sich isolieren: *Alkohol 2a.* Kleine Nadeln aus Ä., die bei 76—77° schm. und bei 70—72° wieder erstarren; zeigt keine Cholesterinrkk. — *Alkohol 2b.* Kolophoniumähnliche, spröde Substanz. — *Alkohol 2c.* Hellgelbe, dickfl., honigähnliche M.; unl. in W., sonst ll.; zeigt folgende charakteristische Rk.: Löst man wenige Milligramme des Körpers in Eg. u. setzt zur k. Lsg. 4—5 Tropfen konz. Schwefels., so färbt sich die Fl. ohne Selbsterwärmung schwach rotgelb, wird beim Stehen intensiv grün und zeigt dann ein Absorptionsspektrum in Gestalt eines schmalen, tief dunklen Streifens im Rot zwischen c u. d und eines viel schwächeren Streifens auf D; innerhalb 10—15 Stdn. geht die Farbe der Lsg. durch grüngelb in braungelb über, während das Spektrum sich unverändert erhält. Dafs dieser A. 2c ein *Hydrat des Cholesterins* ist, machen die näheren Beziehungen desselben zum Cholesterin und Isocholesterin sehr wahrscheinlich. Erwärmt man den A. 2c mit 2—3 Tln. Benzoësäureanhydrid auf dem Wasserbade, oder erhitzt man 2 Stdn. im offenen Gefäfs auf 120°, so erhält man ein Gemisch von drei Estern, von denen zwei fest sind, der dritte jedoch fl. und fettartig ist. Das Gemisch der festen Ester ist ll. in Aceton, Ä., unl. in Methylalkohol, wl. in k. A.; es krystallisiert aus Eg. in mkr. hexagonalen Tafeln, deren Verseifung mit alkoh. KOH *Cholesterin* und *Isocholesterin* ergab. Der fettige Ester ist ll. in Eg., wl. in Methyl- und Äthylalkohol; bei der Verseifung mit alkoh. KOH liefert er den A. 2c zurück. — Durch Wasserentziehung, z. B. beim Zufügen von Essigsäureanhydrid zu der mit konz. Schwefels. versetzten Eg.-Lsg., geht der A. 2c in ein Gemenge von Cholesterin u. Isocholesterin über; umgekehrt gelingt die (teilweise) Umwandlung des Cholesterins in den A. 2c durch 8-stünd. Kochen mit doppeltnormaler alkoh. KOH. — *Umwandlungen des Isocholesterins in Cholesterin* liefsen sich beobachten beim Kochen der Eg.-Lsg. unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefels. oder etwas $ZnCl_2$, ferner beim Erwärmen der Lsg. des Isocholesterins in viel Essigsäureanhydrid mit einigen Tropfen konz. Schwefels. bis nahe zum Sieden. — 100 Tle. *Alkohole des Weichfetts* enthalten: 50 bis 54 Tle. A. 2c, 11 Tle. sogen. Isocholesterin, 3—4 Tle. A. 2a, 6—7 Tle. A. 2b, 24 bis 30 Tle. Nichtcholesterine. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1122—27. 23/5. [1/4.] Lab. d. Lanolinfabrik JAFFÉ & DARMSTÄDTER, Martinikenfelde bei Berlin.) STELZNER.

E. Schulze, *Über einige Bestandteile des Wollfetts.* Für das *Isocholesterin* ist von DARMSTÄDTER u. LIFSCHÜTZ kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 101; C. **98**. I. 603) die Formel $C_{36}H_{44}O \cdot H_2O$, bezw. $(C_{36}H_{45}O)_2O$ angegeben worden, während Vf. früher (J. pr. Ch. [2] **7**. 163; **9**. 325; C. **73**. 457; **74**. 356) die Zus. zu $C_{36}H_{44}O$ oder auch $C_{35}H_{42}O$ ermittelt hatte; die Formel $C_{36}H_{43} \cdot OH$ wurde jetzt nochmals durch die Analyse sorgfältigst gereinigten Isocholesterinbenzoats, $C_{36}H_{43} \cdot O \cdot COC_6H_5$ (F. 194—195°) bestätigt. — Die Zus. des Wollfetts ist bezüglich der einzelnen Be-

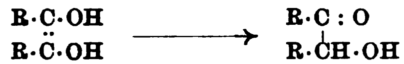
standteile großen Schwankungen unterworfen; während DARMSTÄDTER u. LIFSCHÜTZ ein Wollfett untersucht haben, das viel Isocholesterin und nur wenig oder gar kein Cholesterin enthielt, hat Vf. mehrmals Proben unter den Händen gehabt, die sehr wenig Isocholesterin, dagegen 15 und mehr Prozente Cholesterin aufwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 1200—2. 23/5. [9/5.].) STELZNER.

Adrian u. Trillat, *Über die sauren Phosphoglycerate.* (J. Pharm. Chim. [6] **7.** 527—32; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19.** 455—59. — C. **98.** I. 1263.) DÜSTERBEHN.

Aug. Basse und **Heinr. Klinger,** *Zur Kenntnis der Butyroïne und des Isovaleroïns.* Die durch Einw. von Na oder Na-Amalgam auf Säurechloride entstehenden Verbb. sind nicht, wie man zuerst glaubte, α-Diketone, sondern besitzen das doppelte Molekulargewicht und müssen als Dialkylacetylenglykoläther aufgefaßt werden. Dies wiesen KLINGER und STANDKE, sowie KLINGER und SCHMITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24.** 1264. 1271; C. **91.** I. 1061. 1062) zuerst an dem aus Benzoylchlorid und Na-Amalgam in äth. Lsg. entstehenden sogen. Isobenzil nach, welches sie als Diphenylacetylenglykoldibenzoat, $C_6H_5 \cdot C(O \cdot COC_6H_5) : C(O \cdot COC_6H_5) \cdot C_6H_5$, erkannten. Die Ausdehnung dieser Rk. auf die Chloride der n- u. i-Butters., sowie der i-Valerians. ließ erkennen, daß Na auf die völlig getrocknete Lsg. der Chloride nicht einwirkt, daß vielmehr die Ggw. einer geringen Quantität nascierenden H nötig ist, damit die Rk. wie folgt verlaufen kann:

$$4R \cdot COCl + 2H_2 = R \cdot C(O \cdot CO \cdot R) : C(O \cdot CO \cdot R)R + 4HCl$$
$$4HCl + 4Na = 4NaCl + 2H_2 \quad \text{etc.};$$

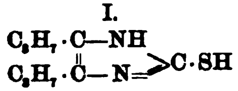
man leitet deshalb vorteilhaft den Prozeß in nicht völlig getrocknetem Ä. ein. — Die B. benzoïnartiger Körper, der *α-Ketole*, bei der Verseifung der Acetylenglykoläther ist durch Umlagerung der zunächst entstehenden ungesättigten Ketone im Sinne des Schemas:



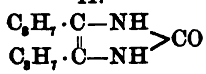
zu erklären.

Di-n-propylacetylenglykol-di-n-butyrat (sogen. *Dibutyryl*), $C_3H_7 \cdot C(O \cdot COC_3H_7) : C(O \cdot COC_3H_7) \cdot C_3H_7$, wurde aus n-Butyrylchlorid und Na-Draht nach MÜNCHMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19.** 153. 1845) dargestellt; fast farbloses Öl von schwachem Geruch; Kp_{18}. 119—130°, Kp_{22}. 155—165°; vgl. KLINGER, SCHMITZ, l. c. — *Butyroïn*, $C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$, wird in fast quantitativer Ausbeute durch mehrstündiges Kochen von 10 Tln. Dibutyryl mit 12 Tln. KOH und 50 Tln. W. erhalten; schwach gelbliches Öl; Kp_{18}. 80—110° unter geringer Zers.; reduziert w. FEHLING'sche Lsg.; geht beim Durchsaugen von Luft durch seine sd. alkal. Lsg. allmählich in *Dipropylglykolsäure*, $(C_3H_7)_2C(OH) \cdot COOH$, über. Fettglänzende Nadeln, F. 78°; ll. in h. W.; verflüchtigt sich beim Schmelzen u. mit Wasserdämpfen leicht; Ag- u. Ba-Salz sind in W. ll. Die Ausbeute an S. war nur eine geringe, doch gelang es nach dem Verf. von RAFALSKY (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **13.** 237) überhaupt nicht, ein krystalli-

I.



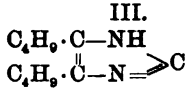
II.



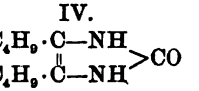
siertes Prod. zu erhalten. — Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die alkoh. Lsg. des Butyroïns bildet sich das *Dibutyrylosazon*, $C_3H_7 \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_3H_7$, biegsame Nädelchen aus verd. A., F. 138°. — In gleicher Weise wie das Benzoïn (ANSCHÜTZ, LIEBIG's Ann. **284.** 8; C. **95.** I. 541) liefern auch die Butyroïne mit Thioharnstoffen μ-Merkaptoimidazole, mit Harnstoff Dialkylacetylenmonoureïde, wenn

man die Komponenten in alkoh. Lsg. einige Stunden auf ca. 150° erhitzt. — *α-β-Di-n-propylglyoxalin-μ-sulfhydrat* (I.). Gelbliche Nadeln aus verd. A., die sich bei 230° dunkel färben, bei 290° aber noch nicht schm.; das K-Salz wird durch h. W. zerlegt. — *α-β-Di-n-propylacetylenmonoureïd* (II.). Seidenglänzende Nädelchen aus W., F. 216° unter Zers. — Das *Isobutyroïn*, $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$, wird, neben Isobutters., beim Verseifen des aus Isobutyrylchlorid und Na entstehenden Diisopropylacetylenglykoldiisobutyrats gewonnen; stark campherartig riechendes, fast farbloses Öl, Kp_{14}. 75—77°, Kp_{760}. 152—154°. — *α-β-Diisopropylglyoxalin-μ-sulfhydrat* (I.). Harte Nädelchen aus viel A., die bei 290° noch nicht schm. — *α-β-Diisopropylacetylenmonoureïd* (II.). Glänzende Nädelchen aus verd. A., die bei 295° noch nicht schm. — *Diisobutylacetylenglykoldiisovaleriat*, $C_4H_9\cdot C(O\cdot COC_4H_9):C(O\cdot COC_4H_9)\cdot C_4H_9$ (identisch mit dem Divaleryl von Brühl; vergl. auch Klinger, Schmitz, l. c.). Fast farblose Fl.; Kp_{18}. 145—155° nicht ganz unzers.; bei der Verseifung entstehen Isovalerians. und *Isovaleroïn*, $C_4H_9\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_4H_9$, fast farbloses Öl, das unter 13 mm Druck zwischen 80—105° übergeht. — *Diisovalerylosazon*, $C_4H_9\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_4H_9$. Gelbliche Nadeln aus A., die am Licht nachdunkeln, F. 163°. — *α-β-Diisobutyl-μ-sulfhydrat* (III.). Blendend weiſse Nadeln aus verd. A., die sich bei 230° bräunen, bei 290° aber noch nicht schm. —

III.



IV.



α-β-Diisobutylacetylenmonoureïd (IV.). Seidenglänzende Nadeln aus Bzl. oder verd. A., F. 182—183°; wl. in W. — *Isovaleroïnoxim*, $C_4H_9\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(OH)\cdot C_4H_9$, glänzende Blättchen aus verd. A., F. 128°. — *Diisobutylglykolsäure*, $(C_4H_9)_2C(OH)\cdot COOH$, wurde, neben Valerians., beim Durchleiten von Luft durch k. wss.-alkal. Isovaleroïnlsg. erhalten. Biegsame, fettglänzende Nadeln aus W., F. 119,5—120°; sublimiert leicht; Ag- u. Ba-Salz sind in W. ll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1217 bis 1225. 23/5. [April.] Pharmazeut.-chem. Lab. d. Univ. Königsberg.) Stelzner.

Robert Selby Morrell u. **James Murray Crofts**, *Einwirkung von Ferrichlorid auf Ketonsäureester*. (J. Chem. Soc. London **73**. 345—50. Mai. Cambridge. — C. **98**. I. 939.) Bodländer.

R. S. Morrell u. **J. M. Crofts**, *Notiz über die Enol- und Ketonform des Acetessigesters*. Das durch die Einw. von wasserfreiem Ferrichlorid auf Acetessigester erhaltene purpurfarbene Öl wird in Ggw. von Ä. durch W. in Ferrichlorid und die Ketonform des Esters zerlegt. Zum Nachweis der Ketonform wurde die von Schiff und Bertini (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 207; C. **98**. I. 603) angegebene Methode benutzt. Der Benzanilinacetessigester hat Zus., F. u. Eigenschaften der Ketonform. Die isomere Umlagerung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daſs bei der Zers. der Ferrichloridverb. durch W. Salzs. abgespalten wird, durch welche die Enolform in die Ketonform übergeführt wird. Benzaldiacetessigester bildet mit Ferrichlorid in Bzl. ein purpurfarbenes Öl, während in alkoh. Lsg. keine solche Färbung auftritt. Dieses Öl konnte in feste Form gebracht werden; die Vff. untersuchen es noch weiter. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 194. 121—22. [5/5.*].) Bodländer.

Thomas Purdie und **G. Druce Lander**, *Die Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbermalat und Silberlaktat*. (Kurzes Referat nach Chem. News **74**. 290 u. Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 191. 75; s. C. **97**. I. 87 u. **98**. I. 930.) Das Prod. der Einw. von Isopropyljodid auf Silbermalat wurde mit k. 10%iger Kalilauge 24 Stunden behandelt. Es wird dabei nur das Propylmalat verseift. Es bleibt das *Isopropylpropoxy-* oder *-isopropoxysuccinat*, $C_{13}H_{24}O_5$, unverseift. Es hat $[\alpha]_D$ — 58,47°

und $D_4^{17,5}$. 0,9762. Das Bariumsalz der *Propoxybernsteinsäure* wurde aus dem Ä. durch Verseifung mit h. alkoh.-wss. Lsg. von Baryt dargestellt; $[\alpha]_D$ nimmt bei der Verdünnung sehr stark zu. Die freie Propoxybernsteins. hat in wss. Lsg. $[\alpha]_D$ —35,29 bis —36,59°. Das Calciumsalz, $C_7H_{10}O_5Ca$, hat $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. —19,57°. Es ist in h. W. wl., in w. W. noch weniger l. Das saure Kaliumsalz hat $[\alpha]_D$ —31,78°, das neutrale Salz, $C_7H_{10}O_5K_2$, hat $[\alpha]_D$ —19,02°. Es konnte nicht entschieden werden, ob die S. ein Propoxy- oder Isopropoxyderivat der Bernsteins. ist. Bei der Einw. von Isopropyljodid auf Silbermalat entstehen etwa 80% Isopropylmalat und 20% Propoxysuccinat.

Bei der Einw. von Äthyljodid auf Silbermalat entsteht neben dem Äthylmalat eine kleine Menge *Äthoxysuccinat*. Es gelang nicht, letzteren Ester zu isolieren. Durch fraktionierte Dest. wurde das Prod. in eine höher sd. Fraktion von niederer Drehung und eine niedriger sd. von höherer Drehung getrennt, ohne daſs die Trennung vollständig war. Auch durch fraktionierte Verseifung konnte keine vollständige Trennung bewirkt werden. — Auch bei der Einw. von Butyljodid auf Silbermalat entstand neben dem normalen Butylmalat ein Ester der stärker links drehenden Butoxybernsteins., welcher nicht isoliert werden konnte.

Auch bei der Einw. von Isopropyljodid auf Silberlaktat entstand neben dem normalen Prod. der Rk., dem Isopropyllaktat, etwas *Propoxypropionat*. Die Abscheidung dieses Esters durch fraktionierte Dest. gelang nicht, wohl aber durch fraktionierte Verseifung. Der durch k. Kalilauge nicht verseifte Ester wurde durch Verseifung in der Wärme in *Propoxypropionsäure* verwandelt. Die Säure giebt ein Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, welches aus W. in kleinen Nadeln krystallisiert, sowie ein wl. Silbersalz, $C_6H_{11}O_3Ag$. Es entstehen etwa 20—40% Ester der Propoxypropionsäure neben 60—80% Propyllaktat. Auch bei der Einw. von Äthyljodid auf Silberlaktat entsteht ein Alkoxypropionsäureester, der aber seiner geringen Menge wegen nicht isoliert werden konnte. (J. Chem. Soc. London **73**. 287—301. Mai. Univ. of St. Andrew's.) BODLÄNDER.

G. Massol, *Thermische Daten für die Äthylmalonsäure. Vergleich mit ihren Isomeren, der Glutarsäure und der Methylbernsteinsäure.* Äthylmalonsäure. Dieselbe krystallisiert mit einem Mol. Krystallw., welches sie langsam bei 100° verliert. F. der wasserfreien S. 111,5°. Löst sich in W. unter Wärmeabsorption. Dieselbe beträgt für ein Molekulargewicht = 132 g in 4 l. — 2,96 Cal. Kaliumsalz. Die Neutralisationswärmen sind:

$$C_5H_8O_4 \text{ gelöst} + KOH \text{ gelöst} = C_5H_7O_4K \text{ gelöst} = + 14{,}08 \text{ Cal.}$$
$$C_5H_7O_4K \text{ gelöst} + KOH \text{ gelöst} = C_5H_6O_4K_2 \text{ gelöst} = + 13{,}80 \text{ Cal.}$$

Die Lsg. des neutralen Salzes giebt beim Abdampfen eine sirupöse M., welche erst bei 150—160° im Wasserstoffstrom wasserfrei wird. Das wasserfreie Salz löst sich in W. unter Wärmeentbindung von + 4,45 Cal. für ein Molekulargewicht = 208 g in 8 l. Die Bildungswärme des neutralen festen Salzes aus S. u. Alkali beträgt:

$$C_5H_8O_4 \text{ fest} + 2KOH \text{ fest} = C_5H_6O_4K_2 \text{ fest} + 2H_2O \text{ fest} = + 48{,}25 \text{ Cal.}$$

Thermischer Wert der drei Isomeren. Eine Zusammenstellung der thermischen Daten für die drei Isomeren zeigt, daſs deren acidimetrischer Wert, gemessen durch die Bildungswärmen der festen neutralen Kaliumsalze mit wachsendem Abstand der Carboxyle abnimmt:

Stellung 1 : 3	Äthylmalons.	+ 48,25 Cal.
„ 1 : 4	Methylbernsteins.	+ 45,18 „
„ 1 : 5	n-Glutars.	+ 44,23 „

Diese Daten sind mit den analogen für die drei Phtalss. vergleichbar:

Stellung 1 : 2	o-Phtals.	+ 44,38 Cal.
„ 1 : 3	m-Phtals.	+ 39,12 „
„ 1 : 4	p-Phtals.	+ 38,42 „

mit dem Unterschied, daſs die Ggw. des Benzolringes den Wert der Säurefunktion überhaupt vermindert, so daſs die o-Phtals. der Glutars. nahe kommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1354—55. [9/5.*].) POSNER.

W. H. Perkin jun. u. C. H. G. Sprankling, *Über die Einwirkung von Bromacetal auf Natriummalonsäureäthylester*. Mit Rücksicht auf die Abhandlung von HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 37; C. **98**. I. 448) teilen die Vff. folgende vorläufige Resultate mit. Bromacetal hat bei 100° geringe Einw. auf den Natriummalonsäureester. Bei Erhitzung auf 140—150° im geschlossenen Rohr entsteht *Acetalmalonsäureäthylester*, $(CO_2C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Der Ester hat Kp_{15}. 151—154° u. giebt bei der Hydrolyse mit alkoh. Kali *Acetalmalonsäure*, $(CO_2H)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$; ein farbloser Sirup, der bei Erhitzung mit W. auf 190° CO_2 und A. abspaltet u. eine Substanz bildet, die wahrscheinlich der Halbaldehyd der Bernsteins. $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ ist. Die Verb. ist ein farbloser Sirup, der bei langem Stehen krystallisiert, FEHLING'sche Lsg. reduziert, sich mit Phenylhydrazin verbindet und bei der Oxydation mit Salpeters. Bernsteins. bildet. Diese Substanzen und die Einw. von Bromacetal auf die Natriumderivate anderer Ester werden von den Vff. näher untersucht. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 193. 112. [21/4.*].) BODL.

Henry J. Horstman Fenton, *Mitteilung über die Oxydation gewisser Säuren in Gegenwart von Eisen*. Der Vf. hat früher gezeigt (J. Chem. Soc. London **65**. 899; C. **95**. I. 202), daſs Weins. in Ggw. einer geringen Menge Ferrosalz zu Dihydroxymaleïns. oxydiert wird. Am stärksten wirkt als Oxydationsmittel Wasserstoffsuperoxyd. Aber auch Chlor, Hypochlorite, Brom, atmosphärischer Sauerstoff im Sonnenlicht rufen bei Ggw. von etwas Ferroeisen diese Oxydation hervor. Wesentlich für sie ist die Ggw. von Ferrosalz; dessen Menge scheint die Ausbeute der S. nicht zu beeinflussen. Der Zusatz von Eisen muſs früher erfolgen, als der Zusatz des Oxydationsmittels. Da die Hydroxymaleïns. beim Erhitzen mit W. Glykolaldehyd liefert, und da dieser sich leicht zu einer Hexose kondensiert, kann diese Rk. in Beziehung stehen zur natürlichen B. der Kohlehydrate. Die B. der Dihydroxymaleïns. aus Weins. wird am leichtesten durch die Annahme gedeutet, daſs die beiden nicht zu Hydroxylen gehörenden H-Atome entfernt werden:

$$C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2 - H_2 = C_2(OH)_2(CO_2H)_2.$$

Man könnte allerdings erwarten, daſs bei einer solchen Rk. eine fumaroïde statt einer maleoïden S. entstehen würde; doch ist die Annahme einer stereoisomeren Umlagerung nicht unwahrscheinlich.

Zur Deutung der Rolle des Eisens nimmt der Vf. an, daſs die beiden nicht zur Hydroxylgruppe gehörigen Wasserstoffatome wegen der Nachbarschaft zur Hydroxyl- und Carboxylgruppe schwach saure Funktion besitzen u. durch ein Atom Ferroeisen ersetzt werden, wobei die Verb. $CO_2H \cdot C(OH) < \overset{Fe}{\underset{}{}} > C(OH)CO_2H$ entsteht. Durch das Oxydationsmittel wird das Eisen dreiwertig u. kann als solches nicht gebunden bleiben, so daſs es austritt, während die beiden Kohlenstoffatome mit einer Doppelbindung zusammentreten. Das entstandene Ferrisalz wird durch die Dihydroxymaleïns. in der Kälte leicht zu Ferrosalz regeneriert, wobei zwei Atome durch ein Molekül der S. reduziert werden.

Auſser auf hydroxylfreie Säuren sind auch auf Milchs., Äpfels., Citronens. und Tartrons. Oxydationsmittel in Ggw. von Ferrosalzen ohne Einfluſs. Nach der ge-

gebenen Erklärungsweise würde der Eintritt der Rk. nur bei SS. zu erwarten sein, die mindestens zwei CH(OH)-Gruppen enthalten. Das wäre bei Schleim- u. Zuckers. der Fall. Thatsächlich geben beide bei Behandlung mit einer gewissen Menge Wasserstoffsuperoxyd u. Ferrosalz in der Kälte intensive Violettfärbung. Der Vf. versucht, die Oxydationsprodd. zu isolieren. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 194. 119 bis 120. [5/5.*].) BODLÄNDER.

Henry J. Horstman Fenton, *Eigenschaften und Beziehungen von Dihydroxyweinsäuren. Teil II. Metallsalze.* Es werden mehrere Salze der S. beschrieben. Die Löslichkeiten der normalen Salze von Natrium, Kalium, Rubidium u. Cäsium nehmen mit dem Atomgewicht des Metalls zu. Das Lithiumsalz bildet eine Ausnahme, da es löslicher ist, als das Natriumsalz. Man kann die Unterschiede in den Löslichkeiten vielleicht zur Trennung der Alkalimetalle benutzen. Lagg. der l. Salze reduzieren Silber-, Kupfer- u. Quecksilbersalze kräftig, werden aber von Stanno- u. Ferrosalzen zu Dihydroxymaleïns. reduziert. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 194. 120 bis 121. [5/5.*].) BODLÄNDER.

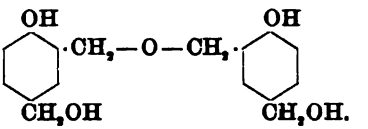
S. Skinner, *Die Affinitätskonstanten von Dihydroxymaleïnsäure, Dihydroxyfumarsäure, Dihydroxyweinsäure und Tartronsäure.* Abgesehen von der Tartrons. macht die Bestimmung der Leitfähigkeit dieser SS. in wss. Lagg. wegen ihrer allmählichen Zers. Schwierigkeiten. Die Konstanten wurden mit denen der Malons., Bernsteins., Fumars., Maleïns. u. Weins. verglichen. Die Affinitätskonstante nimmt durch Einführung einer Hydroxylgruppe zu. Sie ist bei den niedrigeren Gliedern größer als bei den höheren derselben Reihe, und bei den ungesättigten SS. größer als bei den gesättigten Isologen. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 194. 121. [5/5.*].) BODL.

James Wyllie Rodger und **J. S. Strafford Brame**, *Die optischen Drehungen von Methyl- u. Äthyltartrat.* (J. Chem. Soc. London **73**. 301—6. Mai. — C. **98**. I. 930.) BODLÄNDER.

Percy Frankland und **J. Mac Crae**, *Stellungsisomerie und optische Aktivität. Vergleich der Drehungsvermögen von Diäthylmonobenzoyl- und Diäthylmonotoluyltartraten.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. **98**. I. 929), *Diäthylmonobenzoyltartrat*, $C_{16}H_{18}O_7$, wurde durch Erhitzung von Diäthyltartrat ($[\alpha]_D^{20} + 7{,}643$) mit Benzoylchlorid dargestellt, F. 66—66,5°, D_4^{56}. 1,1701, $[\alpha]_D^{24} + 20{,}71°$. *Diäthylmono-p-toluyltartrat*, $C_{16}H_{20}O_7$, Prismen F. 94°, D_4^{100}. 1,1122, $[\alpha]_D^{100} + 15{,}83°$. *Diäthylmono-o-toluyltartrat*, $C_{16}H_{20}O_7$, F. 32,5°, D_4^{15}. 1,1933, $[\alpha]_D^{20} + 11{,}82°$. *Diäthylmono-m-toluyltartrat*, $C_{16}H_{20}O_7$, F. 56°, D_4^{58}. 1,1452, $[\alpha]_D^{14,5} + 13{,}63°$. Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Eg. ergaben für alle vier Verbb. das normale Molekulargewicht. Die Drehung der substituierten Äthyltartrate ist bei niedrigen Temperaturen größer, als die Drehung des Äthyltartrats, bei der Erwärmung kehrt sich das Verhältnis um. In Eg. ist die Drehung der vier Verbb. beträchtlich niedriger als im geschmolzenen Zustande. Die Drehung der drei isomeren Monotoluyltartrate ändert sich in derselben Richtung wie ihre Molekularvolume. Die Molekularvolume aller Mono- und Diacidyltartrate mit aromatischen Säureradikalen sind beträchtlich größer, als sich nach der Formel von J. TRAUBE ergiebt. Jedenfalls sind die Verbb. demnach nicht associiert. Das Molekularvolum des Äthyltartrats ist das berechnete, das des Methyltartrats ist kleiner als das berechnete. (J. Chem. Soc. London **73**. 307—29. Mai.) BODLÄNDER.

Carl Goldschmidt, *Einiges über Formaldehyd.* Läßt man Asparagin in schwach alkalischer Lag. mit einem Überschuß von Formaldehyd mehrere Tage stehen, so entsteht ein sehr unbeständiges, hoch molekulares Anlagerungsprod. Auch mit Guanidin liefert Formaldehyd ein loses Additionsprod. Mit Oxanils. entsteht ein rötliches Harz. Konzentrierte Lagg. von Formaldehyd lösen Chinolin, Isochinolin und

Chinaldin auf; schwächere Lagg. thun dies nicht. Vf. sieht in diesem Verhalten einen Beweis dafür, daſs Formaldehyd u. W. eine glykolartige Verb. eingehen. Beim Erhitzen von Sulfitabfalllauge mit Formaldehyd scheidet sich eine braune M. aus, welche die Methylenverbb. der Zuckerarten des Holzes darstellt. Man stellt die Verb. rein dar, indem man die durch Schütteln der Lauge mit Benzoylchlorid und Kalilauge abgeschiedenen Benzoylverbb. der Zucker mit kochendem W. verseift u. dann mit Formaldehyd u. Salzs. kocht. Kocht man Formaldehyd eine halbe Stunde mit *p-Phenolsulfonsäure* und Salzs., so entsteht ein weiſser amorpher, in allen Lösungsmitteln unl. Körper, der sich bei 150° zers. und mit Alkalien Formaldehyd abgiebt. Die Analyse deutet auf die Zus. $C_{16}O_5H_{16}$. Vf. hält die Verb. für ein hochmolekulares Anhydroprod. eines Oxydibenzylalkohols, etwa:



(Chem.-Ztg. **22**. 374—75. 11/5.]) POSNER.

Wyndham R. Dunstan u. **Arnold L. Bossi**, *Die Darstellung und Eigenschaften des Formaldoxims.* (Kurzes Ref. nach Chem. News **69**. 199; s. C. **94**. I. 1021). Eine wss. Lsg. von Formaldehyd wurde mit einer Lsg. von salzsauren Hydroxylamin versetzt, die so viel Ätznatron enthielt, um gerade die Salzs. zu binden. Die Mischung erwärmt sich. Wenn man sie, solange sie noch warm ist, unmittelbar nach der Mischung mehrmals mit Ä. auszieht, die äth. Lsg. mit Kaliumcarbonat oder Chlorcalcium trocknet und den Ä. bei möglichst niedriger Temperatur abdestilliert, so erhält man eine farblose Fl., die sich leicht polymerisiert, aber vorsichtig destilliert werden kann. Es ist dies *Formaldoxim*, $CH_2:NOH$. Man erhält die Verb. auch aus dem salzsauren Salz durch Auflösung in W., genaue Neutralisation der abgespaltenen Salzs. und fraktionierte Dest. Formaldoxim ist eine farblose, stark lichtbrechende Fl., Kp. 84°, gelatiniert bei gewöhnlicher Temperatur allmählich und geht in die amorphe, polymere Verb. über. Die Umwandlung ist umkehrbar; man erhält aus der polymeren Verb. durch Dest. bei 140° das Formaldoxim. Aus der Gefrierpunktserniedrigung der Lsg. in Eg. ergab sich das einfache Molekulargewicht. Die Verb. brennt mit grüner Flamme unter Entwickelung von Blausäure.

Beim Einleiten von HCl in die Lsg. in wasserfreiem Ä. entsteht das salzsaure Salz, $(CH_2NO)_3HCl$, Prismen (aus Methylalkohol und Ä.), F. 136°. Das Salz entsteht auch aus dem polymeren Formaldoxim durch Chlorwasserstoffgas. Das Hydrobromid $(CH_2NO)_3HBr$ ist dem salzsauren Salz ähnlich und wird durch W. gleichfalls dissociiert. Das Hydrojodid bildet Prismen, F. 136°, unter Zers. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die äth. Lsg. des Oxims entsteht *Acetylformaldoxim*, F. 133°, dessen Formel nach kryoskopischer Bestimmung in Eg. $(CH_2:NO\cdot COCH_3)_3$ ist. Das analog dargestellte *Benzoylformaldoxim*, $(CH_2:NO\cdot CO\cdot C_6H_5)_3$, bildet aus h. A. dünne Nadeln, F. 159 oder 168,5° (?) unter Zers.

Erhitzt man Formaldoxim mit verd. SS., so wird es teilweise in Formaldehyd und Hydroxylamin, teilweise in Ameisens. und Ammoniak gespalten. Letzterer Spaltung geht wahrscheinlich eine Umwandlung in Formamid voran. Bei der Erhitzung mit konz. Salzs. erfolgt nur die Spaltung in Hydroxylamin u. Formaldehyd. Reduziert man das Oxim oder das salzsaure Salz in saurer oder alkal. Lsg. mit Zinnchlorür oder anderen Reduktionsmitteln, so wird der gesamte Stickstoff in Ammoniak übergeführt. Reduziert man aber die Acetylverb. mit Essigs. und Zinkstaub oder mit verd. Schwefels. und Natriumamalgam, so gehen zwei Atome Stickstoff in Ammoniak, das dritte in Methylamin über. Vielleicht wird intermediär die Acetyl-

verb. teilweise in Acetylformamid umgewandelt. Methyljodid giebt mit Formaldoxim die Verb. $(CH_2NO)_3CH_2J$. (Vgl. DUNSTAN und GOULDING, Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. 76; J. Chem. Soc. London **71**. 573; C. **97**. I. 802. II. 22.). Bei der Einw. von Brom auf Formaldoxim entsteht neben dem Hydrobromid ein Öl und eine krystallinische Substanz, die sich selbst in Lsg. bei 40—50° zersetzt und die Formel CNOH·HBr zu haben scheint. Phosphorsäureanhydrid bildet mit Formaldoxim in der Wärme Blausäure. Natrium giebt das Natriumderivat, $CH_2 : NONa$. Wss. Lsgg. von Merkurichlorid, Silbernitrat, Goldchlorid, Kupfersulfat werden durch Formaldoxim reduziert. Bei der Rk. mit Kupfersulfat entstehen grüne Prismen, deren Zus. noch nicht ermittelt ist. Ferrichlorid, Mangansulfat und Nickelsulfat geben Farbenrkk., Kaliumsulfat giebt eine gut krystallisierte Verb. mit Formaldoxim. (J. Chem. Soc. London **73**. 353—61. Mai.) BODLÄNDER.

C. F. Cross, E. J. Bevan u. **Claude Smith**, *Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate in Gegenwart von Eisen.* Die von FENTON bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Weins. in Ggw. von l. Eisenverbb. erhaltenen Resultate veranlafsten die Vff., auch die Oxydation von Hexosen und Rohrzucker unter gleichen Bedingungen zu prüfen. Bei Zusatz von $^1/_{10000}$ der Flüssigkeitsmenge an Eisenvitriol ergab sich eine sehr erhebliche Einw. des Wasserstoffsuperoxyds bei gewöhnlicher Temperatur, während bei Abwesenheit von Eisen keinerlei Einw. stattfand. Die Oxydation erfolgte unter starker Wärmeentwickelung. Die Lsgg. enthalten nach der Rk. viel SS., und zwar entstehen bei der Oxydation der Dextrose 15—20% Ameisens. u. 4—7% Essigs. Aufserdem bilden sich etwa ebenso viel nicht flüchtige SS. als flüchtige SS. Die nicht flüchtigen SS. bestehen zum gröfsten Teil aus Tartrons. Aufserdem entstehen aus Dextrose und Rohrzucker 7—9% Furfuroïde; aus Lävulose entstehen nur Spuren der Furfurol bildenden Stoffe. Durch Zusatz von A. und Ä. wird das Reaktionsprod. in zwei Schichten geteilt. Die äth. Schicht enthält gummiartige Massen, die mit Phenylhydrazin Osazone bilden. Es ist noch nicht festgestellt, von welchen Prodd. diese krystallisierten Körper sich ableiten. Benzoate und Acetate der Verbb. konnten nicht erhalten werden. Die Vff. schliefsen aus ihren Versuchen, dafs das Wasserstoffsuperoxyd zunächst eine innere Umlagerung im Hexosemolekül hervorruft, dafs dagegen die Oxydationswirkungen untergeordnete, sekundäre Rkk. sind. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. No. 194. 115—19. [5/5*.].) BODLÄNDER.

A. Wróblewski, *Über die Eigenschaften der löslichen Stärke und über eine einfache Methode zur Darstellung derselben.* Die l. Stärke ist das erste hydrolytische Umwandlungsprod. der Stärke, reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht u. färbt sich mit Jod rein blau. Nach Ansicht des Vf.'s giebt es nur eine l. Stärke, und ist dieselbe als das erste Abbauprod. der Stärke oder als höchstes Dextrin anzusehen. Die l. Stärke bildet Acetylverbb., die jedoch nicht krystallisiert erhalten wurden. Zur Darst. zerreibt man 20 g Stärke im Mörser mit ca. 100 ccm k. W., gieſst ca. 1 l sd. $^1/_2$%iger Kalilauge dazu und kocht nach dem Umschwenken $1^1/_2$—2 Stdn. am Rückflufskühler. Den dünnflüssig gewordenen Kolbeninhalt filtriert und neutralisiert man mit verd. Essigs. u. fällt mit dem gleichen Volum 95%igen Alkohols. Das abfiltrierte Prod. wird erst mit 50%igem, dann mit 95%igem, schliefslich absolutem A. u. mit Ä. ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Schneeweifses, staubiges Pulver mit 0,4—0,6% Asche. Durch mehrfaches Lösen in W. und Wiederausfällen mit W. erhält man ein Prod. von nur 0,15—0,18% Aschengehalt. Löst sich in W. etwa 3:100. Die Löslichkeit in verd. A. ist von der Menge der anwesenden Salze abhängig. Das von SYNIEWSKI mit Natriumsuperoxyd erhaltene Prod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2415; C. **97**. II. 1107) ist keine l. Stärke, sondern ein Oxydationsprod. der Stärke. (Chem.-Ztg. **22**. 375—76. 11/5. Krakau. Allgem. Untersuchungsamt für Lebensmittel.) POSNER.

Émile Bourquelot u. **H. Hérissey**, *Über die gelatinöse Substanz (Pektin) der Gentianawurzel* (vgl. **98.** I. 498. 830. 1137). Die gelatinöse Substanz der Gentianawurzel ist bereits von POUMARÈDE und FIGUIER dargestellt worden, welche ihr die Eigenschaften eines Pektins zuschrieben. Vff. haben über die Frage, ob das Pektin in der Gentianawurzel vorgebildet existiert, Unterss. angestellt, die sie zu folgender Annahme führen: In der Gentianawurzel kommt ein in W. unl. Stoff (Pectose FREMY's?) vor, welcher durch einen der Hydratation ähnlichen Vorgang in eine l. gelatinöse Substanz umgewandelt wird. Das W. kann diese Hydratation bewirken, weniger bei Ggw. von organ. S., und zwar bei wenigstens 60° C. Um die l. gelatinöse Substanz zu erhalten, kochen Vff. das Gentianapulver mit 60%igem A. aus, trocknen dann und behandeln mit W. Man kann dazu verwenden 15 g des Pulvers und 150 ccm dest. W., 24 Stdn. stehen lassen; darauf wird filtriert u. zu 50 ccm der Fl. 100 ccm 95-gräd. A. zugesetzt. Es bildet sich eine Koagulation. Das Koagulum drückt man aus, wäscht es mit A., trocknet es im Vakuum. — Man kann ferner 80 g des Gentianapulvers am Rückflußkühler mit A. auskochen und dann mit 800 ccm W. behandeln. Nach zweistündigem Kochen filtriert man und erhält aus 300 ccm der Fl. mittels 95%igem A. 2,9 g Nd. Schließlich gelingt es auch, das Pektin durch Auskochen des Pulvers im Autoklaven bei 110° u. Fällen mit Salzs. zu gewinnen. Alle Prodd. sind schwach gelblich gefärbt, in W. l. u. geben nur leicht opaleszierende Fll. Die geringsten Mengen Mineralstoffe enthält das mit salzsäurehaltigem A. gereinigte Prod. — Verwendet man zum Extrahieren 20%ige Schwefels., so gewinnt man rein weiße Prodd., die sich jedoch nicht völlig im W. auflösen.

Fügt man zur Lsg. der gewonnenen Stoffe Pektase enthaltende Fll. hinzu, so gelatiniert sie; hat man durch Kochen der Pektaselsg. das Enzym vorher zerstört, so tritt Gelatinierung nicht ein. Kalkw. und Barytw. führen mehr oder weniger vollständig das Gelatinieren herbei. Zusatz von Salzsäure zu alkal. Lsg. scheidet unl. Pektins. aus. Bleiacetat, Quecksilberlsg. oder Fe_2Cl_6 fällt das Pektin aus, das nicht niedergeschlagen wird durch Natriumsulfat, wohl aber durch $MgSO_4$ u. $(NH_4)_2SO_4$. Die Lsg. reduziert alkal. Kupferlsg. nicht, sie ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +82° 3'$. Das mit angesäuertem W. extrahierte Prod. unterscheidet sich vielfach von dem mit reinem W. gewonnenen. Es ist möglich, daß im ersteren Falle ein mit Kohlehydraten verunreinigtes Pektin gewonnen wird, da die Drehung dieses Prod. $[\alpha]_D = +145° 3'$ beträgt. (J. Pharm. Chim. [6] **7**. 473—79. 15/5.) PROSKAUER.

Ludwig Knorr u. **Hermann Matthes**, *Über das Äthanolmethylamin und Diäthanolmethylamin.* Die in der Überschrift genannten Basen sind von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2088; C. **89**. II. 759) aus Methylamin und Äthylenchlorhydrin, $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, bereits dargestellt und als *Oxäthylmethylamin*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, bezw. *Dioxyäthylmethylamin*, $CH_3 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$, kurz beschrieben worden. Man erhält ein durch fraktionierte Destillation leicht trennbares Gemisch derselben innerhalb kurzer Zeit, wenn man Methylamin in konz. Lsg. auf Äthylenoxyd, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > O$, unter 0° einwirken läßt. — *Äthanolmethylamin*, C_3H_9NO. Farbloses, ziemlich dickflüssiges, stark basisches Öl von an Häringslake erinnerndem Geruch; D^{20}. 0,937; Kp_{747}. 159° (F. i. D.); n_D^{20}. 1,4385; Molekularrefrakt. 21,03 gef., 21,13 ber., mit W., A. oder Ä. in jedem Verhältnis mischbar; zieht W. und CO_2 aus der Luft an; die Dämpfe rauchen an der Luft; greift Cu, Messing, Kork und die Haut ziemlich stark an. $HgCl_2$ fällt einen weißen, amorphen Nd., der nach kurzer Zeit gelb, beim Erwärmen orangerot wird und im Überschuß der Base wie auch des $HgCl_2$ l. ist. Kaliumwismutjodid scheidet noch in der Verdünnung 1 : 20 000 einen orangeroten krystallinischen Nd. aus. — Pikrat, $C_3H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Verfilzte Nadeln; F. 148—150°; ll. in A.; fast unl. in Ä. — Chlorhydrat. Weißes Krystallpulver, das an der Luft

zerfließt. — Au-Salz, $C_5H_9NO \cdot HAuCl_4$. Prismen; F. 145—146°; zll. in W.; vgl. auch FREUND und GOEBEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1387; C. **97**. II. 317). — Pt-Salz, $(C_5H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Derbe Tafeln aus W.; zers. bei 125—130°. — *Diäthanolmethylamin*, $C_5H_{13}NO_2$. Dickflüssiges, stark basisches Öl von schwachem Geruch; D^{20}. 1,0377; Kp_{747}. 246—248° (F. i. D.); n_D^{20}. 1,4678; Molekularrefrakt. 31,86 gef., 32,20 ber.; mischbar mit W., A.; swl. in Ä.; greift die Haut sowie Metalle stark an; nimmt aus der Luft W. und CO_2 auf. — $HgCl_2$ fällt einen weißen käsigen Nd., der schon bei geringem Erwärmen ziegelrot wird und im Überschuß der Base wie auch des $HgCl_2$ l. ist. — Phosphormolybdänsäure bewirkt eine harzige, gelbe, im Überschuß des Reagenzes l. Fällung. — Tannin scheidet noch aus 1%ig. Lsg. der Base einen weißen, im Überschuß ll. Nd. ab. — Kaliumwismutjodid bewirkt eine noch in der Verdünnung 1 : 10 000 sichtbare, orangerote, krystallinische Fällung. — Pikrat, $C_5H_{13}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Verfilzte Nadeln aus konz. wss. Lsg.; F. 94—95°; sll. in W., etwas schwerer l. in A. — Chlorhydrat, $C_5H_{13}NO_2 \cdot HCl$. Weiße, sehr hygroskopische Krystallmasse. — Au-Salz, $C_5H_{13}NO_2 \cdot HAuCl_4$. Schief abgeschnittene, sll. Prismen aus W.; F. 101—102°. — Pt-Salz, $(C_5H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rhomboëdrische Prismen; sintert bei 145°, zers. bei 148—150°; sll. in W.; zwl. in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1069—72. 23/5. [20/4.] Chem. Inst. d. Univ. Jena.) STELZNER.

Ludwig Knorr u. **Werner Schmidt**, *Über Alkoholbasen aus Äthylamin.* Aus Äthylenoxyd und Äthylamin wurden in gleicher Weise wie die zugehörigen Methylaminderivate (vgl. des voranstehende Ref.) dargestellt. *Oxäthyläthylamin (Äthanoläthylamin)*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Stark basisches Öl von schwachem Geruch; D_4^{20}. 0,914; Kp_{751}. 167—169° (F. i. D.); n_D^{20}. 1,444; Molekularrefrakt. 25,66 gef., 25,735 ber.; ll. in W., A., Ä.; schwer flüchtig mit Wasserdampf; raucht stark an der Luft; zieht W. und CO_2 an; greift Metalle, Kork und die Epidermis an. — $HgCl_2$ fällt einen weißen, amorphen Nd., der im Überschuß der Base und des Reagenzes l. ist. — Phosphormolybdäns. bewirkt eine gelbe krystallinische Fällung. — Kaliumkadmiumjodid fällt noch in der Verdünnung 1 : 2000 einen weißen, im Überschuß l. Nd. — Kaliumwismutjodid erzeugt in der wss. Lsg. eine orangerote, krystallinische Abscheidung und fällt aus der salpeters. Lsg. der Base dunkelrubinrote, glänzende Prismen vom F. 170°. — Pikrat, $C_4H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe monokline Prismen aus konz. Lsg.; F. 125—127°. — Chlorhydrat, $C_4H_{11}NO_4 \cdot HCl$. Glänzende Nadeln, die an der Luft sofort zerfließen. — Au-Salz, $C_4H_{11}NO \cdot HAuCl_4$. Hellgelbe, Nadeln aus konz. wss. Lsg.; F. 127°. — Pt-Salz, $(C_4H_{11}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Kleine, dunkelorangegelbe, sehr flächenreiche Krystalle aus W. + A.; F. ca. 146°; äußerst hygroskopisch. — *Dioxäthyläthylamin (Diäthanoläthylamin)*, $C_2H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$. Etwas gelbliches Öl von schwach ammoniakalischem Geruch; D_4^{20}. 1,0135; Kp_{750}. 251—252° (F. i. D.); n_D^{20}. 1,4663; Molekularrefrakt. 36,37 gef., 36,81 ber.; ll. in W., A.; wl. in Ä.; nicht flüchtig mit Wasserdampf; sehr hygroskopisch; zieht begierig CO_2 an; wirkt ätzend auf die Haut und einige Metalle. — $HgCl_2$ liefert eine weiße, beim Erwärmen rotbraune Fällung, die im Überschuß ll. ist; Phosphormolybdäns. giebt einen gelblichen krystallinischen Nd.; Kaliumkadmiumjodid und Tanninlsg. rufen weiße, im Überschuß ll. Ndd. hervor. — Kaliumwismutjodid fällt die wss. Lsg. noch in der Verdünnung 1 : 1000 orangerot und scheidet aus der salpeters. Lsg. der Base einen amorphen ziegelroten Körper ab, der bei 154—156° schm. — Pikrat, $C_6H_{15}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Citronengelbe büschelförmige Nadeln, bezw. kurze durchsichtige Prismen oder Tafeln; F. 100—101°; ll. — Chlorhydrat, $C_6H_{15}NO_2 \cdot HCl$. Eisblumenartige Blättchen, die an der Luft sofort zerfließen. — Au-Salz, $C_6H_{15}NO_2 \cdot HAuCl_4$. Große, hellorangegelbe Prismen; schm. nach vorhergehendem Sintern bei 81°. — Pt-Salz, $(C_6H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe, flache, rhombische Prismen, bezw. radialfaserige seideglänzende Nädelchen aus W. vom F. 49—50°; das wasserfreie

Salz schm. bei 108—110°; sehr hygroskopisch. — Jodäthylat, $C_6H_{15}NO_2 \cdot C_2H_5J$. Weifse glänzende Schuppen; F. 212—214°. — Am Schluſs dieser Arbeit finden sich 2 Tabellen, in welchen die Eigenschaften des Äthanolamins (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 909; C. **97**. I. 1154) mit denen des Äthanolmethyl- und Äthanoläthylamins verglichen werden; analog sind die Konstanten des Diäthanolamins (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 916; C. **97**. I. 1154) und seiner Salze denen des Diäthanolmethyl- und Diäthanoläthylamins gegenübergestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1072—77. 23/5. [20/4.] Chem. Inst. d. Univ. Jena.) STELZNER.

Louis Henry, *Über die gechlorten Nitrile der Reihen C_3 und C_4 und die Flüchtigkeit der gechlorten Nitrile im allgemeinen.* Durch Einw. von PCl_5 auf das Nitril der gewöhnlichen Milchs., $CN \cdot CHOH \cdot CH_3$, erhält man *α-Chlorpropionitril*, $CN \cdot CHCl \cdot CH_3$, farblose Fl., Kp_{744}. 122—123°, D_{10}. 1,0792. Analog wird aus Äthylenmilchsäurenitril *β-Chlorpropionitril*, $CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, Kp_{752}. 174—176°, $D_{18,5}$. 1,1443 bereitet. PCl_5 u. *α-*, bezw. *β*-Oxybuttersäurenitril lieferte *norm.-α-Chlorbutyronitril*, $CN \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_3$, farblose Fl., Kp_{760}. 142—143°, D_0. 1,0440 und *norm.-β-Chlorbutyronitril*, $CN \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$, Kp_{760}. 175—176°, D_0. 1,0772. Aus Trimethylenchlorobromid u. Cyankalium entsteht *norm.-γ-Chlorbutyronitril*, Kp. 195°, D_{11}. 1,1620. Die DD. aller aufgefundenen Verbb. wurde bestimmt. Auch durch die Kp. dieser Verbb. wird wiederum erwiesen, daſs die Koexistenz von Stickstoff u. Chlor in einem Punkt eines organischen Mol. eine starke Ursache der Flüchtigkeit ist, welche ihr Maximum bei den Verbb. erreicht, indem N und Cl an dasselbe Kohlenstoffatom gekettet sind. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **35**. 360—67.) FROMM.

Benno Hirsch, *Über halogenisierte Diazoniumrhodanide und deren Umlagerung in rhodanierte Diazoniumsalze.* Wie HANTZSCH u. Vf. früher berichtet haben, lagert sich p-Chlorbenzoldiazoniumrhodanid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot N_2SCN$, unter gewissen Bedingungen in p-Rhodanbenzoldiazoniumchlorid, $NCS \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$, um. Vf. verfolgt diese Rk. weiter. Die monohalogenisierten Diazoniumrhodanide sind gelb, die dihalogenisierten orangegelb, die trihalogenisierten rot. Die Lagg. dieser Salze sind in W. meist farblos, ihr L. in W. nimmt mit der Zunahme der Halogenatome ab. Alle Diazoniumrhodanide zers. sich leicht, meist unter starker Explosion; je halogenreicher die Verbb. sind, um so zersetzlicher sind sie auch. Die Umlagerung der Halogenbenzoldiazoniumrhodanide erfolgt leicht, am besten in Ggw. von A.; ob die Ggw. von S. dabei von Vorteil ist, scheint fraglich. Wie Chlor in p-Stellung gegen Rhodan ausgetauscht wird, so auch Brom und wahrscheinlich Jod. Wie in p-Stellung wird Chlor auch in o-Stellung gegen Rhodan ausgetauscht, nicht aber in m-Stellung; gleichwohl ist m-Chlorbenzoldiazoniumrhodanid explosiv. Die Umlagerung mehrfach halogenisierter Diazoniumrhodanide verläuft ziemlich kompliziert. So wandelt sich das aus molekularen Mengen von Tribromdiazoniumsulfat u. KSCN gewonnene Tribromdiazoniumrhodanid (rot) leicht u. rasch um, indessen nicht unter B. einheitlicher Prodd. Hier scheint in erster Phase das rhodanierte Bromid, $(NCS)Br_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br$, zu entstehen, sich aber sofort nach der Gleichung:

$$(SCN) \cdot Br_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br + Br_2 \cdot C_6H_4 \cdot {}_2 \cdot SCN = (SCN)Br_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot SCN + Br_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br_2$$

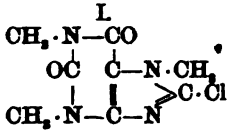
in rhodaniertes Rhodamid und Tribrombenzoldiazoniumbromid umzulagern. — Wird dagegen das Tribrombenzoldiazoniumsulfat gleich von Anfang mit überschüssigem Rhodankalium behandelt, so werden wohl nacheinander alle drei Bromatome gegen Rhodan ausgetauscht, u. man erhält als Endprod. Trirhodanbenzoldiazoniumrhodanid.

Werden 0,8 g neutrales p-Chlordiazoniumchlorid in 2 ccm absol. A. bei 8° mit 0,443 g Rhodankalium in 15 ccm abs. A. vereinigt, in der Kälte das ausgeschiedene KCl abfiltriert u. kalt mit abs. Ä. versetzt, so fällt *p-Chlorbenzoldiazoniumrhodanid*,

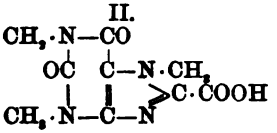
$Cl \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot SCN$, anscheinend amorphe M., ll. in W., l. in abs. A. Filtriert man dagegen bei gewöhnlicher Temperatur und versetzt bei 18° mit Ä., so erhält man ein weifses, perlmutterglänzendes Salz, das *p-Rhodanbenzoldiazoniumchlorid*, $NCS \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$. Analog werden bereitet *p-Brombenzoldiazoniumrhodanid*, gelbe, hygroskopische, explosible Verb., und *p-Rhodanbenzoldiazoniumbromid*, $NCS \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br$, weifses bei 94° explodierendes Salz. p-Jodbenzoldiazoniumrhodanid konnte nicht isoliert werden. Wie die p-Chlorverb. wird auch *o-Chlorbenzoldiazoniumrhodanid*, gelbes, bei 46° explodierendes Salz, isoliert, welches durch A. in Ggw. von HCl in das weifse bei 105° explodierende *o-Rhodandiazoniumchlorid* umgelagert wird. Die gelben Nadeln des *m-Chlordiazoniumrhodanids*, welche analog bereitet werden, explodieren zuweilen spontan, lagern sich aber nicht um. Aus dem entsprechenden Diazoniumsulfat gewinnt man *3,5-Dibrom-p-toluoldiazoniumrhodanid*, ($CH_3 : Br : Br$ = 1 : 3 : 5), orangefarbene Verb., die sich zwischen 40° u. 50° zers., mit A. bei gewöhnlicher Temperatur 3,5-Dibromtoluol bildet und mit A. in der Kälte sich umlagert unter B. von zwei Verbb., deren eine bei 58° explodierend wahrscheinlich das rhodanierte Rhodanid, $(NCS) \cdot Br \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot N_2 \cdot SCN$, darstellt, deren andere bei 94° explodierend rhodanfrei ist. Gleichfalls aus dem Sulfat erhält man bei Verwendung äquimolekularer Mengen von Rhodankalium in konz. Lsg. das blutrote, äufserst explosive *Tribrombenzoldiazoniumrhodanid*, $Br_3C_6H_2 \cdot N_2 \cdot SCN$, welches mit A. bei gewöhnlicher Temperatur Tribrombenzol liefert, bei niedriger Temperatur sich dagegen umlagert unter B. von wahrscheinlich $Br_3(SCN)C_6H_2 \cdot N_2 \cdot SCN$ und von Tribromdiazoniumbromid. Wird das Tribromdiazoniumsulfat dagegen bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Rhodankalium vereinigt, so erhält man das gelbe *Trirhodanbenzoldiazoniumrhodanid*, $(SCN)_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot SCN$, swl. in W., welches bei 79—80° explodiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1253—68. 23/5. [30/4.*].) FROMM.

Alfred Einhorn und **Eduard Baumeister**, *Über einige Derivate des Caffeïns.* Nach GOMBERG (Amer. Chem. J. **14**. 402; C. **95**. II. 305) entsteht bei der Umsetzung von Chlorcaffeïn (I.) mit KCN in verd. alkoh. Lsg. nicht das Nitril, sondern gleich das Amid der Caffeïncarbonsäure (II.), aus welchem man durch Kochen mit verd. Schwefels. oder Einw. von N_2O_3 die S. selbst gewinnt. Analog wie MALY und ANDRASCH (Monatshefte f. Chemie **4**. 231; C. **83**. 612) das Caffeïn in Caffeïdinmonocarbons. übergeführt haben, kann man die Caffeïncarbons. durch Kochen mit NaOH zu *Caffeïdindicarbonsäure* (III.) aufspalten. Feinkrystallinischer Nd.; F. 141° unter Gasentw.; unl. in k. W. — Na-Salz, $C_9H_{10}N_4O_5 \cdot Na_2$. Kleine prismatische Nadeln aus verd. A.; enthält bei gewöhnlicher Temperatur 3, bei 120° noch 1 Mol. H_2O. —

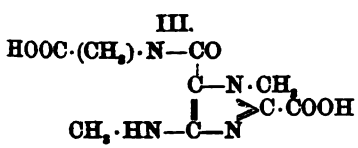
I.



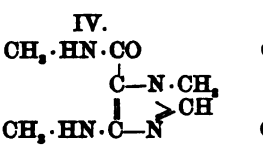
II.



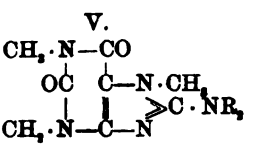
III.



IV.



V.



Ag-Salz, $C_9H_{10}N_4O_5 \cdot Ag_2$. Gelatinöser, amorpher Nd., der sich bei 100° gelblich färbt. — Kocht man die S. einige Zeit mit W., so spaltet sie 2 Mol. CO_2 ab und geht in *Caffeïdin* (IV.) über. Nach Unterss. von CRAMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3089; C. **95**. I. 60) setzt sich das Chlorcaffeïn mit primären Basen um; analog reagiert es

auch beim 4—6-stündigen Erhitzen mit sekundären Basen in alkoh. Lsg. auf 130 bis 180° unter B. von Aminocaffeïnderivaten vom Typus V. — *Piperidylcaffeïn*, $C_8H_9N_4O_2 \cdot C_5H_{10}N$. Nadeln aus verd. A.; F. 142°; unl. in sd. W.; l. in verd. Salzs. — *Diäthylaminocaffeïn*, $C_8H_9N_4O_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Kleine Prismen aus verd. A.; F. 109°. — *Dipropylaminocaffeïn*, $C_8H_9N_4O_2 \cdot N(C_3H_7)_2$. Prismen aus A.; F. 95°. — *Diamylaminocaffeïn*, $C_8H_9N_4O_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Kleine Nadeln aus A.; F. 99,5°. — *Dibenzylaminocaffeïn*, $C_8H_9N_4O_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Nadeln aus A.; F. 162°. — Die letztgenannten Basen, über welche die Dissertation von BAUMEISTER (München 1898) nähere Angaben enthält, werden aus ihrer Lsg. in konz. Salzsäure durch W. abgeschieden. — *Benzylaminocaffeïn*, $C_8H_9N_4O_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, wird durch 9-stündiges Erhitzen gleicher Mengen Chlorcaffeïn und Benzylamin in alkohol. Lsg. auf 180° gewonnen. Kleine Nadeln aus A., die bei 226° sintern und bei 231° schm. — Über die physiol. Wirkung dieser Verbb. und ihrer Abbauprodd. werden EINHORN und HEINZ demnächst berichten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1138—41. 23/5. [4/5.] Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

S. S. Sandelin, *Über Furbernsteinsäure*. Analog der Synthese der Phenylbernsteins. durch BREDT und KALLEN (LIEBIG's Ann. **293**. 343; C. **97**. I. 26) wurde Furalmalonester mittels KCN in die (nicht isolierte) β-Fur-β-cyanpropions. übergeführt, welche bei der Verseifung die Furbernsteins. ergab:

$$C_4H_3O \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2 + 2KCN + 3H_2O = C_4H_3O \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2K + KHCO_3 + 2C_2H_5 \cdot OH.$$

$$C_4H_3O \cdot CH(CN)CH_2 \cdot CO_2K + KOH + H_2O = C_4H_3O \cdot CH(CO_2K) \cdot CH_2 \cdot CO_2K + NH_3.$$

Der *Furalmalonester*, $C_4H_3O \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, nach MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1080; C. **88**. 737) aus Furol u. Malonester in Ggw. von Essigsäureanhydrid dargestellt, bildete eine krystallinische M., die bei 42° zu einem lichtgelben Öl schmolz und unter 29 mm Druck bei 196—197° siedete. Als 1 Mol. dieses Esters mit 2 Mol, 98%ig. KCN 6 Stdn. in wss.-alkoh. Lsg. gekocht und dann mit KOH verseift wurde, erhielt man ca. 80% der Theorie an *Furbernsteinsäure*, $C_4H_3O \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Kugelige Gebilde aus W.; F. 154° unter Aufbrausen; ll. in W., A., Ä.; unl. in $CHCl_3$, Bzl.; färbt sich beim Kochen in wss. Lsg. oder beim Erhitzen auf 100° dunkel; die Salze sind amorph. — Äthylester, $C_{12}H_{16}O_5$. Gelbe, dicke Fl.; $Kp_{12} \cdot 199,5—200°$. — Methylester, $C_{10}H_{12}O_5$. Gelbliches Öl; Kp_{20}. 162—163°. — Das *Anil*, $C_{14}H_{11}NO_3$, wird beim 3-stündigen Erhitzen der S. mit Anilin auf 150—160° erhalten, neben einer in W. unl. Substanz, die vermutlich das Dianilid ist. Sternförmig gruppierte Nädelchen aus A.; F. 152,5°. — Erhitzt man die Furbernsteins. unter 67 mm Druck, so findet bei 145° Aufbrausen statt, und destilliert bei 196—200° *β-Furpropionsäure*, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, über (vgl. BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 357; C. **77**. 294). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1119—22. 23/5. [28/4.] Univ. Lab. Helsingfors.) STELZNER.

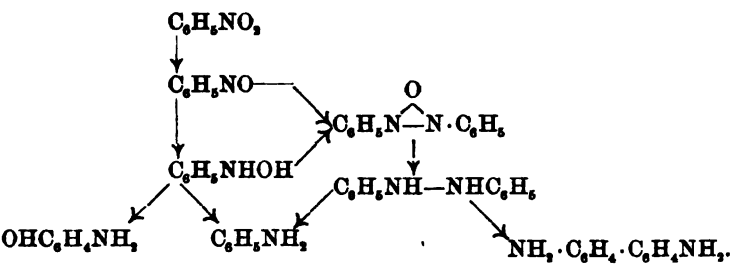
Léo Vignon, *Die Bildung von Furfurol aus der Cellulose und ihren Oxy- und Hydroderivaten*. Wenn man reine Cellulose mit verd. Salzs. kocht, so erhält man die von GIRARD angegebene Hydrocellulose. Auf ähnliche Weise erhält man unter Zusatz von Kaliumchlorat, wie Vf. früher angegeben hat (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 448; C. **97**. II. 843) Oxycellulose und unter Zusatz von Zinnchlorür ein Prod., das der Hydrocellulose ähnlich ist. Diese drei Verbb., sowie zum Vergleich Stärke, mit Chlor gebleichte Cellulose und mit Chroms. hergestellte Oxycellulose behandelt Vf. mit sd. Salzs. (D. 1,06) und bestimmt die sich bildenden Mengen von Furfurol durch Überführung in das Phenylhydrazon. Diese Mengen schwanken zwischen 0,8% (aus Stärke) u. 3,5% (aus mit Chroms. dargestellter Oxycellulose). Außerdem untersucht der Vf. das Verhalten der beiden Oxycellulosen gegen Kalilauge u. findet,

dafs der gröfsere, ungel. bleibende Teil das Verhalten der unveränderten Cellulose zeigt. Der gel. Teil enthält eine durch W. fällbare Substanz, welche bei der Zers. ziemlich bedeutende Mengen (bis 5%) Furfurol liefert und Aldehydcharakter zeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1355—58. [9/5.*].) POSNER.

F. Haber, *Über stufenweise Reduktion des Nitrobenzols mit begrenztem Kathodenpotential.* Für die organ. Chemie ist der elektrische Strom bisher als in seinen Wirkungen nur von der Stromdichte, Stromdauer u. zuweilen vom Elektrodenmaterial abhängig betrachtet worden. Vf. zeigt, dafs die elektrolyt. Oxydations- u. Reduktionsprozesse im Gegenteil wesentlich vom Elektrodenpotential abhängen. Nun wird die platinierte Platinelektrode bei kathodischer Polarisation mit der Zeit immer negativer, d. h. ihre Reduktionsenergie z. B. gegen das gelöste Nitrobenzol wird immer gröfser. Die Wirkung derselben ist also so, als ob man bei einem rein chemischen Prozefs immer neue u. immer stärker wirkende Agenzien einführt. Handelt es sich um einen Prozefs, welcher nur in einem Sinne verläuft, so ist dies unbedenklich, kann aber das Prod. in mehreren Stufen reduziert werden, so ist Sonderung nur durch konstantes Kathodenpotential möglich. Auf den im Original abgebildeten zu diesem Zwecke hergerichteten Apparate kann hier nicht näher eingegangen werden. Elektrolysiert man eine alkoh.-alkal. Lsg. von Nitrobzl. bei einem Potentialmaximum von 0,93 Volt, d. h. bei entsprechender, langsamer Verkleinerung der Stromstärke so entsteht fast nur Azoxybzl. Vf. zeigt, dafs bei dieser Reduktion als Zwischenstufe Nitrosobzl. auftritt, und dafs dieses spurenweise bis zu Hydrazobzl. und Anilin reduziert wird. Das Nitrosobzl. wird zunächst weiter zu Phenylhydroxylamin reduziert, und dieses giebt mit nachgebildetem Nitrosobzl. Azoxybenzol:

$$C_6H_5NO + NHOH \cdot C_6H_5 = C_6H_5\overset{O}{\overset{\frown}{N}}N \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

In saurer alkoh. Lsg. wird das gebildete Phenylhydroxylamin zum grofsen Teil durch Umlagerung in p-Amidophenol, bezw. p-Phenetidin verwandelt, ein kleiner Teil wird zu Anilin reduziert. Aufserdem bildet sich wie vorher Azoxybenzol, welches weiter zu Hydrazobenzol reduziert wird. Letzteres lagert sich gröfstenteils in Benzidin um und liefert in geringen Mengen durch weitere Reduktion wiederum Anilin.



(Z. f. Elektrochemie **4**. 506—13. 20/5. [14/4.*] Karlsruhe.) POSNER.

Ferd. Keppler, *Zur Kenntnis des Phenyljodidchlorids.* Die Angabe von WILLGERODT (J. pr. Chem. [2] **33**. 154; Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3494; C. **86**. 350. **33**. I. 301), dafs das *Phenyljodidchlorid*, $C_6H_5J \cdot Cl_2$, im geschlossenen Gefäfs anscheinend unbegrenzt haltbar sei, ist nicht zutreffend; die Substanz verwandelt sich vielmehr, in Glasröhren eingeschmolzen u. im Dunkeln aufbewahrt innerhalb einiger Monate, im Sonnenlicht schon innerhalb 4—5 Stunden unter Abspaltung von Salzs. in *p-Chlorjodbenzol*:

$$C_6H_5J \cdot Cl_2 = Cl \cdot C_6H_4J + HCl.$$

Dagegen ist die Substanz gut haltbar, wenn man sie auf den Boden eines offenen Exsikkators bringt, darüber eine Schale mit konz. Schwefels. stellt und das Gefäfs im Dunklen aufbewahrt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1136—37. 23/5. [6/4.] Lab. f. allgem. Chemie d. kgl. Techn. Hochschule. Stuttgart.) STELZNER.

Arthur G. Green u. **André R. Wahl**, *Über die Oxydation der p-Nitrotoluolsulfosäure.* Vff. verteidigen ihre kürzlich veröffentlichte Arbeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3097; C. **98**. I. 328) gegen die Angriffe von RIS und SIMON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 354; C. **98**. I. 839). — Bezüglich der sauren Na-Salze u. freien SS., *Dinitrodibenzyldisulfosäure*, $C_{14}H_{12}N_2S_2O_{10}$, und *Dinitrostilbendisulfosäure*, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot S_2O_{10}$, ist zu beachten, dafs sich beim Behandeln der neutralen Na-Salze mit Salzs. aus ziemlich konzz. Lagg. gewöhnlich die sauren Na-Salze, aus verdd. die freien SS. abscheiden; aus Lagg. mittlerer Konzentration erhält man bei langsamem Abkühlen die Salze, bei schnellerem Abkühlen die SS.; bleiben die freien SS. längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so wandeln sie sich in die sauren Na-Salze um. — Dafs dem Oxydationsprod. der Dinitrodibenzyldisulfos. nicht, wie RIS und SIMON annehmen, die Formel $C_{14}H_8N_2S_2O_8Na_2$ zukommt, ist aus folgenden Gründen sicher: Bei der Oxydation von p-Nitrotoluolsulfos. zur Dinitrostilbendisulfos. wird für jedes Mol. der ersteren S. ein Atom O gebraucht. — Die Formel mit nur 9 Atomen O ist mit der weiteren Oxydation der Substanz zur p-Nitrobenzaldehydsulfos. nicht gut in Einklang zu bringen. — Die bereits mitgeteilten Analysen stimmen besser zur Formel mit 10 Atomen O. — Bei der Ermittelung der bei der Reduktion des Dinatriumsalzes der Dinitrostilbendisulfos. gebrauchten Menge Zn-Staub nach der Methode von WAHL (J. Soc. Chem. Ind. **1897**. 15; C. **97**. I. 562) wurden ebenfalls auf die O-reichere Formel stimmende Werte erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1078—80. 27/5. [22/4.] Lab. d. Clayton Aniline Co., Manchester.) STELZNER.

Fréd. Swarts, *Über einige Fluorderivate des Toluols.* (Erste Mitteilung.) Durch Einw. von Antimonfluorür auf Benzotrichlorid erhält man die Fluorderivate des Toluols. Die Darst. von Monofluordichlortoluol wurde vergeblich versucht. Die beiden anderen Fluoride entstehen am besten bei Einw. von $^2/_3$ des Gewichtes an Antimonfluorür auf einen Gewichtsteil Benzotrichlorid, indem das Gemenge möglichst rasch zum Sieden erhitzt und ungefähr 5 Minuten im Sieden erhalten wird. Man erhält so *Difluorchlortoluol*, $C_6H_5 \cdot CCl_2F$, farblose Fl. Kp_{770}. 142,6°, D_{18}. 1,254 45, dessen Refraktionsindex zu 1,469 69, und dessen DD. bestimmt wird, neben *Trifluortoluol*, $C_6H_5CF_3$, farblose Fl., Kp. 103,5°, D_{14}. 1,196 32, dessen Refraktionsindex zu 1,417 07 gefunden, und dessen DD. bestimmt wird. Das Trifluortoluol oder Phenylfluoroform ist im Gegensatz zum Benzotrichlorid beständig gegen W., Alkalien, Phenole und Aniline, reduziertes Kupfer, Phenylhydrazin und hohe Temperaturen und wird von rauchender HNO_3 in *m-Nitrotrifluortoluol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CF_3$, Kp. 201,5°, D_{15}. 1,435 71, Refraktionsindex 1,475 82 verwandelt, dessen Konstitution durch die folgenden Umsetzungen erwiesen wird. Durch Zinnchlorür u. HCl wird das Nitrotrifluortoluid zu *Trifluor-m-toluidin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CF_3$, Kp. 187,5°, $D_{17,5}$. 1,304 67, Refraktionsindex 1,4847 reduziert, dessen Chlorhydrat, $HCl \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CF_3$, u. Nitrat dargestellt werden, und welches durch Essigsäureanhydrid in *Acetotrifluor-m-toluidin*, Nadeln aus W., F. 103°, Kp. 287°, übergeführt werden kann. Über die Diazoverb. wird das Trifluor-m-toluidin in das *Trifluor-m-tolunitril*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CF_3$, F. 14,5°, Kp. 189°, D_{20}. 1,28126, Refraktionsindex 1,450 48 übergeführt, welches bei der Verseifung zwei Prodd. liefert nämlich *Isophtalsäure* und *Trifluor-m-toluylsäure*. Die B. von Isophtals. ist beweisend für die m-Stellung aller oben beschriebenen Derivate. Die Trifluor-m-toluyls., $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CF_3$, zeigt F. 103°, Kp_{770}. 238,3°, bildet Nadeln aus Chlf. und liefert krystallisierende Na-, Ag-, Pb- u. Ba-Salze. Vf. benutzt die dargestellten Verbb. zur Bestimmung physikalischer Konstanten, welche in Anbetracht des Fluorgehaltes

der Prodd. ein gewisses Interesse in Anspruch nehmen. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **35**. 375—420. [1/3.] Gent. Univ.) FROMM.

Elbs, *Elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol zu p-Hydrazotoluol.* Vf. hat festgestellt, daſs man bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern zu Azokörpern Stromdichten von 1000—2000 Amp. auf 1 qm anwenden kann, bei der Reduktion von Azokörpern zu Hydrazokörpern solche von 200—600 Amp. auf 1 qm. Die Umwandlung von 10 g *p-Nitrotoluol* zu *p-Azotoluol* läſst sich in 25 Minuten zu *p-Hydrazotoluol* in 50 Minuten beendigen. Die Prodd. scheiden sich krystallinisch, in sehr guter Ausbeute und sehr rein aus. (Z. f. Elektrochemie **4**. 499. 5/5. [14/4.*] Gieſsen.) MEYER.

W. Autenrieth und **O. Hildebrand**, *Über die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die wässrig-alkalische Lösung der Phenole.* AUTENRIETH hat vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2369; C. **97**. II. 1008) gezeigt, daſs beim Schütteln einwertiger Phenole und ihrer Substitutionsprodd. mit $POCl_3$ in wss.-alkal. Lsg. — der „Phosphorylierung“ — nebeneinander die meist gut krystallisierenden Phosphorsäurealphylester, $OP(O \cdot R)_3$, und dialphylierte Phosphorss., $OP(OR)_2 \cdot OH$, entstehen. — Jetzt wurde dieses Verf. zur Charakterisierung, bezw. zum Nachweis von Phenolen auf das *Phosphorsulfochlorid*, $SPCl_3$, übertragen. Diese Substanz wird von k. W. nicht, von sd. W. nur in Spuren zerlegt, ja sie kann fast völlig unzers. mit Wasserdampf destilliert werden; wss. Alkalien wirken in der Kälte so gut wie gar nicht, auch in der Hitze nur langsam ein. Mit Phenolen wurde das $SPCl_3$ bereits von SCHWARZE (J. pr. Chem. [2] **10**. 233; C. **74**. 740) und von ANSCHÜTZ und EMERY (LIEBIG's Ann. **253**. 117; C. **89**. II. 649) in Bk. gebracht; diese Autoren erhielten durch Kochen, bezw. Erhitzen der Komponenten auf 170° die neutralen Ester der Thiophosphors., $SP(OR)_3$. Als die Vff. jedoch 2—3 Mol. der Phenole in 10%ig. NaOH lösten und mit 1 Mol. $SPCl_3$ in der Kälte schüttelten, beobachteten sie in fast allen Fällen die B. von vier verschiedenen Prodd., nämlich von Monochloriden, $SP(OR)_2 \cdot Cl$, Dichloriden, $SP(OR)Cl_2$, den neutralen Estern, $SP(OR)_3$, und den gel. bleibenden Alkalisalzen von Dialphylsulfophosphorss., $SP(OR)_2 \cdot OH$; die neutralen Thiophosphorsäureester muſsten jedoch bei einigen Phenolen durch Kochen der alkal. Lsgg. mit $PSCl_3$ bereitet werden. Die Chloride lassen sich leicht durch Dest. unter vermindertem Druck trennen; sie sind gegen W., sowie wss. Alkalien und SS. selbst in der Hitze beständig, werden dagegen von alkoh. KOH verhältnismäſsig leicht in Mono-, bezw. Dialphylsulfophosphorss., $SP(OR)(OH)_2$, bezw. $SP(OR)_2 \cdot OH$, umgewandelt; mit NH_3, primären und sekundären Aminen reagieren sie leicht, wobei Amide, Anilide etc. der alphylierten Sulfophosphorss. entstehen oder auch Alphylsulfophosphaminss., $SP(OR)(OH) \cdot NH_2$, gewonnen werden. — Das $SPCl_3$ ist also ein allgemeines Reagenz auf einwertige Phenole und ermöglicht die Einführung der anorganischen Radikale, SP‴, SPCl″ und $SPCl_2'$ in das Molekül derselben.

Experimenteller Teil. Löst man krystallisiertes *Phenol*, $C_6H_5 \cdot OH$, in 15 bis 20%ig. NaOH auf und erwärmt die stets stark alkal. zu erhaltende Mischung mit der berechneten Menge $PSCl_3$ etwa 2 Stdn. auf dem Wasserbad, so bildet sich *Triphenylsulfophosphat*, $SP(OC_6H_5)_3$ (feine Prismen aus A.; F. 53°; unl. in W.; zll. in A., Ä., $CHCl_3$, Bzl., Aceton), arbeitet man jedoch in der Kälte und läſst 2 Mol. $PSCl_3$ auf 3 Mol. in nur 10%ig. NaOH gel. Phenol einwirken, so erhält man neben der Diphenoxylsulfophosphors. (s. u.) ein Gemisch von etwa $^2/_3$ Dichlorid u. $^1/_3$ Monochlorid, das durch fraktionierte Dest. im Vakuum zu trennen ist. *Diphenoxylsulfophosphorchlorid*, $SP(OC_6H_5)_2Cl$. Häufig gipsähnliche Zwillingskrystalle aus A.; F. 66 bis 67°; unl. in W.; zll. in Ä., A., $CHCl_3$; sehr beständig gegen W., SS., wss. Alkalien. — *Diphenoxylsulfophosphoramid*, $SP(OC_6H_5)_2NH_2$, bildet sich bei längerem Digerieren des Chlorids mit konz. NH_3 auf dem Wasserbad. Perlmutterglänzende

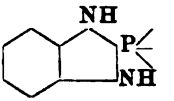
Blättchen aus verd. A.; F. 115°; fast unl. in k. W., wl. in h. W.; zll. in A., Ä., $CHCl_3$. — *Diphenoxylsulfophosphoranilid*, $SP(OC_6H_5)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, wird erhalten, wenn man Anilin in 10%ig. NaOH suspendiert und mit dem Chlorid unter häufigem Umschütteln einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Feine Prismen aus A.; F. 92°; unl. in W.; zll. in A., Ä.; recht beständig gegen wss. Alkalien und Mineralss. — *Diphenoxylsulfophosphordiäthylamid*, $SP(OC_6H_5)_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, entsteht bei Einw. von Diäthylamin auf die äther. Lsg. des Chlorids. Glänzende Prismen aus A.; F. 58°; unl. in W.; l. in A., Ä., $CHCl_3$; von sd. KOH wird $NH(C_2H_5)_2$ abgespalten. — *Phenoxylsulfophosphordichlorid*, $SP(OC_6H_5)Cl_2$. Farblose, wasserklare, lichtbrechende Fl.; Kp_{16}. 132°; von Anschütz u. Emery (Liebig's Ann. **253**. 116; C. **89**. II. 649) durch Erhitzen von Phenylphosphorigsäurechlorid, $P(OC_6H_5)Cl_2$, mit S auf 190° bereits dargestellt; wird von konz. NH_3 schon in der Kälte in *Phenoxylsulfophosphordiamid*, $SP(OC_6H_5)(NH_2)_2$, umgewandelt. Glänzende Blättchen aus W.; F. 119°; wl. in k. W.; zll. in h. W., A., Ä., $CHCl_3$. — Das analoge *Phenoxylsulfophosphordianilid*, $SP(OC_6H_5)(NH \cdot C_6H_5)_2$, läßt sich bereiten durch Schütteln des Dichlorids mit etwas mehr, als der berechneten Menge Anilin und verd. NaOH, unter zeitweisem Anwärmen der Fl. auf dem Wasserbade. Glänzende Krystalle aus A.; F. 126°; unl. in W.; ll. in A., Ä. — *Phenoxylsulfophosphordiphenylhydrazid*, $SP(OC_6H_5)(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, wurde durch kurzes Erwärmen der äther. Lsg. des Dichlorids mit Phenylhydrazin dargestellt. Glänzende Nadeln aus A.; F. 136°; unl. in W.; zll. in A., Ä. — *Diphenoxylsulfophosphorsäure*, $SP(OC_6H_5)_2 \cdot OH$, findet sich bei der Darst. der Chloride als Na-Salz in Lsg. und entsteht bei kurzem Erwärmen des Triphenylsulfophosphats oder des Diphenoxylsulfophosphorchlorids mit 1 Äqu. alkoh. NaOH. Gelbliches Öl; ll. in A., Ä., $CHCl_3$; wl. in W.; zers. sich leicht. — Na-Salz. Glänzende, in W. u. A. sll. Blättchen. — *Phenoxylsulfophosphaminsäure*, $SP(OC_6H_5)(NH_2)(OH)$, wird beim Erwärmen des Dichlorids mit konz. NH_3 gewonnen. Feine Nadeln aus Ä. + Bzl.; F. 127—128°; zll. in W., A., weniger l. in Ä., Bzl.; färbt sich an der Luft rot; wird beim Kochen mit W. zers. nach der Gleichung:

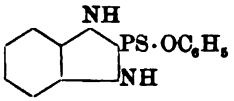
$$SP(OC_6H_5)(NH_2)(OH) + 3H_2O = OP(O \cdot NH_4)(OH)_2 + C_6H_5 \cdot OH + H_2S.$$

Phenoxylsulfophosphorsäure, $SP(OC_6H_5)(OH)_2$, bildet sich beim kurzen Erwärmen von 1 Mol. Dichlorid mit 4 Mol. alkoh. NaOH; mit A. und Ä. in jedem Verhältnis mischbarer Sirup. — *p-Kresol*, $CH_3^1 \cdot C_6H_4 \cdot OH^4$, reagiert mit $PSCl_3$ sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme nur unter B. von *Di-p-kresoxylsulfophosphorchlorid*, $SP(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2Cl$. Schön ausgebildete Krystalle aus A.; F. 53°; unl. in W.; ll. in A., Ä., $CHCl_3$; geht beim Behandeln mit konz. wss. NH_3 in *Di-p-kresoxylsulfophosphoramid*, $SP(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot NH_2$, über, das aus A. in Form glänzender Blättchen vom F. 131° krystallisiert, die in A., Ä. und h. W. zll. sind. — *Di-p-kresoxylsulfophosphoranilid*, $SP(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln aus A.; F. 106°; unl. in W.; l. in A., Ä., $CHCl_3$. — Von den Umsetzungsprodd. des *p-Chlorbenzols*, $ClC_6H_4 \cdot OH$, mit $PSCl_3$ ließen sich der neutrale Sulfophosphorsäureester u. das Monochlorid in reiner Form abscheiden. *Tri-p-chlorphenylsulfophosphat*, $SP(O \cdot C_6H_4Cl)_3$. Tafeln aus viel A.; F. 113—114°; unl. in W.; zll. in Ä., $CHCl_3$, sd. A. — *Di-p-chlorphenoxylsulfophosphorchlorid*, $SP(O \cdot C_6H_4Cl)_2Cl$. Krystalle aus verd. A.; F. 92°; zl. auch in verd. A.; wird von konz. wss. NH_3 in der Kälte in das *Di-p-chlorphenoxylsulfophosphoramid*, $SP(O \cdot C_6H_4Cl)_2NH_2$, umgewandelt. Silberglänzende Blättchen aus verd. A.; F. 96°; fast unl. in W.; ll. in A., Ä. — Bei der Einw. von $PSCl_3$ auf wss.-alkal. β-Naphtollsgg. bildet sich ein Gemisch von Mono- u. (überwiegend) Dichlorid, welches in die Amide übergeführt wurde, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in A.-Aceton trennen ließen. *β-Naphtoxylsulfophosphordiamid*, $SP(OC_{10}H_7)(NH_2)_2$. Silberglänzende Blättchen; F. 176°. — *Di-β-naphtoxylsulfophosphoramid*, $SP(OC_{10}H_7)_2 \cdot NH_2$. Nadeln aus verd. A.; F. 215°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1094—1111. 23/5. [19/4.] Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) Stelzner.

W. Autenrieth u. **O. Hildebrand**, *Über die Synthese eines Phosphazins.* Das *Phenoxylsulfophosphordiamid*, $SP(OC_6H_5)(NH_2)_2$ (vgl. das vorstehende Ref.), reagiert mit Benzil, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, beim Erhitzen unter Aufschäumen, doch gelang es nicht, das zu erwartende Reaktionsprodukt der Formel I. zu fassen. — Läßt man 1 Mol. Diamid mit 2 Mol. o-Phenylendiamin in sd. äther. Lsg. auf einander wirken, so entsteht eine klare Fl.; erhitzt man den Abdampfrückstand aus dieser zunächst auf dem Wasserbad u. steigert die Temperatur, nach dem Aufhören des Schäumens, auf 150—170°, so erstarrt die Schmelze u. wird unter Entw. von HCl dunkelviolett. Das Prod., ein Derivat des *Phenphosphazins* (II.), krystallisiert aus verd. A. in feinen Prismen, aus viel W. in seidenglänzenden Nadeln vom F. 185°. Die neutrale, erst

I. $C_6H_5O \cdot SP<\begin{matrix}N{=}C \cdot C_6H_5\\ N{=}C \cdot C_6H_5\end{matrix}$

II. 

III. 

durch längeres Kochen mit alkoh. KOH oder andauerndes Erhitzen mit konz. HCl zersetzbare Substanz, ist in A., Ä., Aceton, $CHCl_3$ zll.; sie ist als *P-Thiophenoxylphenphosphazin* (III.) anzusehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1111—13. 23/5. [19/4.] Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) STELZNER.

A. Piutti und **R. Piccoli**, *Über die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf p-Amidophenol und dessen Äther.* (Arch. der Pharm. **236**. 161—62. — C. **98**. I. 837.) v. SODEN.

E. Haworth u. **W. H. Perkin jun.**, *Cis- und trans-Tetramethylen-(1 : 3)-dicarbonsäure und die Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäureäthylester.* (Vorläufiges Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. **98**. I. 829). Bei der Einw. von Natriumäthylat auf α-Chlorpropionsäureäthylester entsteht neben dem Ester der *trans-Tetramethylen-1 : 3-dicarbonsäure*, $C_4H_6(COOH)_2$, F. 170—171°, auch der Ester der *cis-Tetramethylendicarbonsäure*. Die S., $COOH \cdot CH<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>CHCOOH$, wurde aus den Mutterlaugen der trans-Säure gewonnen, farblose Krystalle, F. 135—136°, sll. in W. Das *cis-Tetramethylendicarbonsäureanhydrid*, $C_4H_6(C_2O_3)$, wurde durch Behandlung der cis-Säure mit Acetylchlorid gewonnen; Nadeln, F. 50—51°. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die trans-Säure entsteht das Doppelanhydrid, $C_4H_6(CO_2C_2H_3O)_2$. Es ist ein dicker Sirup, der nur langsam krystallisiert und durch sd. W. in die trans-Säure und Essigs. gespalten wird.

Wenn man das durch Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäureester erhaltene Prod. fraktioniert und die Fraktion Kp_{70}. 130—190° bei gewöhnlichem Druck destilliert, so geht bei 200—212° etwa die Hälfte der Fl. über. Der Rest wird bei vermindertem Druck destilliert, wobei die Fraktionen Kp_{40}. 210—230° und Kp_{40}. 250—300° erhalten werden. Die bei 200—212° unter gewöhnlichem Druck sd. Fl. geht nach einigen Tagen in eine harte wachsartige Masse über. Sie hat die Zus. des Methylenmalonsäureesters $CH_2 : C(COOC_2H_5)_2$ und scheint eine polymere Modifikation des Esters zu sein. Der Vf. bezeichnet die Substanz als *Paramethylenmalonsäureäthylester*. Sie schm. zwischen 146 und 150°, ist swl. in A., Ä., PAe. und Bzl., zl. in Eg. Die Gefrierpunktserniedrigung der Lsg. in Eg. ergab unregelmäßig schwankende Zahlen. Bei der Dest. zerfällt die p-Verb., und es entsteht *Methylenmalonsäureäthylester*, $CH_2 : C(COOC_2H_5)_2$, Kp. 208—210°. Der Ester ist nicht polymerisiert. Er ist ein farbloses Öl, ll. in organischen Lösungsmitteln. Die Lsg. in Chlf. addiert Brom unter B. des *α-β-Dibromäthan-α-α-dicarbonsäureäthylesters*, $C_9H_{12}Br_2O_4$. Der bei 208—210° sd. Ester polymerisiert sich rasch und bildet dabei eine Substanz, die von der Paraverbindung ganz verschieden ist und als *Metamethylenmalonsäureäthylester*

bezeichnet wird. Die Substanz ist hornartig, durchsichtig, sehr schwer zu brechen, aber leicht zu schneiden; sie ist in den üblichen Lösungsmitteln swl., sintert bei 225° und zersetzt sich bei 240—250°.

Bei der Einw. von alkoh. Kali auf Paramethylenmalonsäureäthylester entsteht *cis-Tetramethylen-1 : 3-dicarbonsäure*, $C_4H_6(COOH)_2$, farblose Krystalle (aus verdünnter Salzs.), F. 131—132°. Die wachsartige Paraverb. darf aber nicht als Äthylester der Tetramethylentetracarbonsäure aufgefaßt werden, da dieser Ester eine farblose Fl. ist, die keine Neigung zur Polymerisierung zeigt. Die cis-Tetramethylen-1 : 3-dicarbonsäure wurde auch aus dem Öl Kp_{40}. 250—300°, welches bei der Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäureester entsteht, durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge erhalten. Das Silbersalz, $C_4H_6(COOAg)_2$, ist ein gelatinöser Nd., das Anhydrid der S. hat F. 50—51°. (J. Chem. Soc. London **73**. 330—45. Mai. Manchester, Owens College.) BODLÄNDER.

Ch. Moureu, *Äthanbrenzkatechin und seine Derivate*. Das Äthanbrenzkatechin (I.) kann in größerer Menge leicht durch Erhitzen von Brenzkatechin mit KOH, Äthylenbromid u. W. am Rückflußkühler unter Einleiten von Wasserstoff in den Kochkolben dargest. werden, ist ein Öl, Kp. 216°, D°. 1,186, unl. in W. Durch Kochen mit HJ wird die Verb. kaum angegriffen. Zur Unters. der Beständigkeit des O-haltigen Ringes wurden Substitutionsderivate dargestellt. Durch Einw. von Dibromhydrin, $CH_2Br—CHBr—CH_2OH$, auf Dinatriumbrenzkatechin wurde eine *Verbindung* (Formel II.), weiße, geruchlose Nadeln, F. 89—90°, Kp. 283—286°, erhalten. — Der entspr. Essigester hat Kp_{30}. 185—188°.

Substitution im aromatischen Kern. Durch Einw. von HNO_3 auf Äthanbrenzkatechin entsteht ein Mononitroderivat. Zur Feststellung der Konstitution desselben wurde einerseits Protokatechualdehyd in den entsprechenden Äthylenäther, dieser dann in das Oxim und Nitril verwandelt, andererseits ergab das Nitroäthanbrenzkatechin beim Reduzieren ein Amin u. dieses ein Nitril, welches mit dem aus Protokatechualdehyd dargestellten identisch war. — *Äthanprotokatechualdehyd* oder *Homopiperonal* (III.) entsteht beim Erhitzen von Natriumprotokatechualdehyd mit

I. $C_6H_4<^{OCH_2\,(1)}_{OCH_2\,(2)}$ II. $C_6H_4<^{OCH_2\,(1)}_{OCH—CH_2OH\,(2)}$ III. $(CHO)^4\cdot C_6H_3<^{O—CH_2}_{O—CH_2}$

Äthylenbromid, weiße, glänzende Nadeln, F. 50—51,5°, Kp. 299°, feiner, angenehmer Geruch. — *Äthanprotokatechualdehydphenylhydrazon*, $C_6H_3O_2{=}N_2HC_6H_5$, F. 107 bis 108°. — *Äthanprotokatechualdoxim*, $C_6H_3O_2{=}NOH$, F. 75—75,5°. — *Äthanprotokatechunitril*, $C_6H_7O_2CN$, feine Nadeln, F. 105°.

Bei der Red. des Nitroäthanbrenzkatechins entsteht die Base $(NH_2)C_6H_3(O_2C_2H_4)$, ein schweres, dickes Öl, Kp_5. 162°, unl. in W. — Chlorhydrat, $HCl\cdot NH_2\cdot C_6H_3(O_2C_2H_4)$, zers. bei 220°. — Pikrat, $(NH_2\cdot C_6H_2O_2CH_4)C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, zers. bei 180°. — Chloroplatinat, $(HCl\cdot NH_2\cdot C_6H_3\cdot O_2C_2H_4)_2PtCl_4$, F. 213° unter Zers. Die entspr. Diazoverb. giebt mit Kupfercyanür ein mit dem aus Homopiperonaloxim erhaltenen Nitril identisches Prod. Die bei der Verseifung entstehende S. hat F. 137°. Hieraus ergiebt sich, daß das beim Nitrieren von Äthanbrenzkatechin entstehende Nitroprodukt die NO_2-Gruppe in Stellung 4 besitzt. Der Dimethyläther des Brenzkatechins (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 477; C. **96**. I. 799) giebt beim Nitrieren ein analog konstituiertes Derivat. Der Einfluß, den der O-haltige Ring auf den aromatischen Kern ausübt, ist also ein ähnlicher, wie derjenige von zwei Oxymethylgruppen. Der Einfluß der beiden Benzolkerne im Naphtalin aufeinander ist dagegen ein anderer. Beim direkten Nitrieren von Naphtalin entsteht nicht ein (4)-Derivat, sondern ein (3)-Derivat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1426—28. [16/5.*].) HESSE.

Watson Smith, *Eine neue Synthese des Guajakols.* Der Vf. beschreibt das Verf. von KALLE & Co. — o-Anisidin, $C_6H_4(OCH_3)NH_2$, wird diazotiert und die Lsg. wird in eine konz. Schwefels. gegossen, die viel Natriumsulfat enthält. Man erhitzt auf 135—150° und bewirkt dadurch, daſs das Prod. der Einw. von Schwefels., das Guajakol, $C_6H_4(OCH_3)OH$, sofort mit dem Wasserdampf übergeht. Dadurch wird die B. von Nebenprodd. sehr eingeschränkt. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 314—15. 30/4. [4/4*.] London. Sektion.) BODLÄNDER.

Heinr. Klinger u. Wilh. Kolvenbach, *Die Bildung von Acetohydrochinon aus Acetaldehyd und Benzochinon im Sonnenlicht.* Unter dem Einflusse des Sonnenlichtes bilden sich aus Phenanthrenchinon und Aldehyden Äther des Phenanthrenhydrochinons (LIEBIG's Ann. **249**. 137; C. **89**. I. 103):

$$C_6H_5\cdot CHO + \begin{matrix} CO\cdot C_6H_4 \\ CO\cdot C_6H_4 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4 \\ HO\cdot C\cdot C_6H_4 \end{matrix}$$

bei Anwendung von Benzochinon u. Benzaldehyd (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1340; C. **91**. II. 23) wird dagegen kein Hydrochinonbenzoat, $C_6H_4(OH)(O\cdot COC_6H_5)$ erhalten, sondern unter Kernsubstitution, Benzoylbenzohydrochinon, $C_6H_5CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. Wie in letzterem Falle verlief auch die Rk., als Benzochinon mit der 6-fachen Menge Acetaldehyd in Glasröhren insoliert wurde; neben *Benzochinhydron*, $C_6H_4O_2\cdot C_6H_4(OH)_2$, entstand *Acetobenzohydrochinon*, $CH_3CO\cdot C_6H_3(OH)_2$, in reichlicher Menge. Diese bereits von NENCKI und SCHMID (J. pr. Chem. [2] **23**. 547; C. **81**. 425) kurz beschriebene Substanz sublimiert in grüngelben Nadeln und wird aus ihrer Lsg. in Bzl. + A. in Form kleiner Prismen oder Tafeln abgeschieden; F. 202°; sll. in A.; wl. in Bzl., Ä., k. W.; mit gelber Farbe in Alkalien ll.; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. indigoblau; beim Verdunsten der äther., mit etwas Chinon verletzten Lsg. auf Filtrierpapier, erscheint plötzlich ein tiefroter Fleck, der von der B. eines Chinhydrons herrühren dürfte. — Dibenzoat, $CH_3CO\cdot C_6H_3(O\cdot COC_6H_5)_2$, mittels Benzoylchlorid dargestellt. Prismen aus A.; F. 113°; ll. in Bzl., Ä., A., — Phenylhydrazon, $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot COC_6H_5)_2$. Strohgelbe glänzende, Nädelchen aus verd. A.; F. 148°. — Monoacetat, $CH_3CO\cdot C_6H_3(OH)(O\cdot COCH_3)$, durch Kochen des Acetohydrochinons in Essigsäureanhydrid gewonnen. Breite, gelbliche Nadeln aus verd. Essigs.; F. 91°; ll. in Ä., A., Bzl.; wl. in h. W.; in verd. NaOH unter Verseifung mit gelber Farbe l. — Phenylhydrazon, $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_3(OH)(O\cdot COCH_3)$. Nadeln aus verd. A. oder Bzl.; F. 147°. — Das Diacetat, $CH_3CO\cdot C_6H_3(O\cdot COCH_3)_2$, entsteht beim kurzen Kochen des Acetohydrochinons in Essigsäureanhydrid + Acetylchlorid. Durchsichtige Nadeln aus verd. Essigs.; F. 68°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1214—16. 23/5. [2/5.] Pharmazeut.-chem. Lab. d. Univ. Königsberg.) STELZNER.

Johannes Thiele, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinon und auf Dibenzoylstyrol.* Während Essigsäureanhydrid für sich oder in Ggw. von Natriumacetat mit Chinon Hydrochinondiacetat neben schmierigen Prodd. liefert, bildet es in Ggw. von konz. H_2SO_4 nach der Gleichung:

$$C_6H_4O_2 + 2(CH_3CO)_2O = C_6H_2(OCOCH_3)_3 + CH_3COOH$$

das von BARTH und SCHREDER beschriebene *Oxyhydrochinontriacetat*, F. 96,5—97° aus A., welches über 300° unzers. dest. und durch SS. oder Alkalien am besten in Ggw. v. Ä.-A. äuſserst leicht zu *Oxyhydrochinon*, F. 140,5°, verseift werden kann. — Annalog addiert Dibenzoylstyrol in Ggw. von konz. H_2SO_4 erst Essigsäureanhydrid; das Additionsprod. liefert dann in zweiter Phase als p-Diketon ein Furanderivat:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot CH \\ \vdots \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot CH\cdot OCOCH_3 \\ \vdots \\ C_6H_5\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot C:C\cdot OCOCH_3 \\ O< \quad \vdots \\ C_6H_5\cdot C:C\cdot C_6H_5. \end{matrix}$$

So entsteht *Triphenylfuranolacetat*, Prismen aus A., F. 135°, welches sich in konz. H_2SO_4 mit hellgrüner Fluoreszenz l. und durch Alkali verseift wird. — Beide Naphtochinone liefern mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von konz. H_2SO_4 dasselbe *1,2,4-Trioxynaphtalintriacetat*, Terephtalaldehyd bei derselben Behandlung ein *Tetraacetat*, $C_6H_4\left(CH{<}^{OCOCH_3}_{OCOCH_3}\right)_2$, Acetessigester wohl Acetyl-β-oxycrotonsäureester. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1247—49. 23/5. [10/5.] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.) FROMM.

Ludwig Gattermann, *Zur Synthese aromatischer Aldehyde.* Die von GATTERMANN und KOCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1622; C. **97**. II. 348) aufgefundene Methode zur Darst. von Aldehyden aus KW-stoffen mittels CO in Ggw. von Cu_2Cl_2 und $AlCl_3$ versagte bei den Phenoläthern, weil sich das Cu_2Cl_2 bei Anwesenheit von $AlCl_3$ in diesen nicht löst; man gelangt jedoch zum Ziel, wenn man das CO durch sein Imid, die Blaus., C:NH, ersetzt und wie folgt arbeitet: In die Mischung des Phenoläthers mit wasserfreier Blaus. leitet man unter Eiskühlung eine halbe Stunde lang HCl-Gas ein und giebt dann allmählich das $AlCl_3$ zu; unter weiterem Einleiten von HCl steigert man die Temperatur des Gemisches innerhalb 1 Stde. auf ca. 40° u. läfst sich dann bei dieser Temperatur die Rk. innerhalb 4—5 Stdn. vollenden. — Der Prozefs verläuft hierbei so, dafs aus C:NH + HCl zunächst durch Addition das Chlorid der Imidoameisens., HC(:NH)Cl, entsteht; dieses liefert mit den Phenoläthern bei Ggw. von $AlCl_3$ die krystallinischen, doch sehr leicht veränderlichen Chlorhydrate von Aldehydimiden *(Aldimen)*, z. B. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : NH \cdot HCl$, welche durch verdd. SS. (oder auch Alkalien, ja selbst W.) in die Aldehyde und NH_4Cl gespalten werden. — Das neue Verf., welches nahezu quantitative Ausbeuten ergiebt, wurde an einer Reihe von Phenoläthern erprobt; die Darst. des *p-Methoxy-m-toluylaldehydes*, $C_6H_3(CHO)^1(CH_3)^3(OCH_3)^4$, (Farbloses Öl; Kp. 251°) aus o-Kresolmethyläther, $C_6H_4(CH_3) \cdot OCH_3$, wird von C. FRENZEL genau beschrieben. — In einer Ausbeute von mindestens 80% wurden ferner die folgenden Aldehyde erhalten: *Anisaldehyd*, $C_6H_4(CHO)^1(OCH_3)^4$, aus Anisol. — *p-Äthoxybenzaldehyd*, $C_6H_4(CHO)^1(OC_2H_5)^4$. (Kp. 248 bis 249°) aus Phenethol. — *p-Äthoxy-m-toluylaldehyd*, $C_6H_3(CHO)^1(CH_3)^3(OC_2H_5)^4$. (Kp. 258—260°) aus o-Kresoläthyläther. — *p-Methoxy-o-toluylaldehyd*, $C_6H_3(CHO)^1(CH_3)^2(OCH_3)^4$. (Kp. 257°) aus m-Kresolmethyläther. — *6-Methoxy-m-toluylaldehyd*, $C_6H_3(CHO)^1(CH_3)^3(OCH_3)^6$. (Kp. 250°) aus p-Kresolmethyläther. — *m-Chlor-p-methoxybenzaldehyd*, $C_6H_3(CHO)^1(Cl)^3(OCH_3)^4$, (F. 53°) aus o-Chloranisol. — *Methylvanillin, (m,p-Dimethoxybenzaldehyd)*, $C_6H_3(CHO)^1(OCH_3)_2^{3,4}$, aus Brenzcatechindimethyläther. — *o,p-Dimethoxybenzaldehyd*, $C_6H_3(CHO)^1(OCH_3)_2^{2,4}$, (F. 71°) aus Resorcindimethyläther. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1149—52. 23/5. [28/4.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

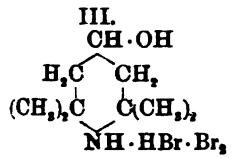
A. Samtleben, *Zur Kenntnis einiger Perhaloide.* Dafs verschiedene Klassen N-haltiger Basen die Fähigkeit besitzen, Perhaloide zu bilden, ist durch Arbeiten von OSTERMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 591), DITTMAR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1612), CLAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1582. 2763) und NORRIS (Amer. Chem. J. **20**. 51; C. **98**. I. 560) bekannt; Vf. hat speziell tertiäre Amine der Benzolreihe u. cyklische Acetonbasen in dieser Richtung unters. und dabei Folgendes ermittelt: Während Pyridin und Chinolin direkt 1 Mol. Halogen addieren, werden die freien tertiären Amine der Benzolreihe sofort substituiert, wobei das Halogen gewöhnlich in die p-Stellung zum N tritt; dagegen nehmen die Haloidwasserstoffsalze der Amine leicht Halogen auf u. liefern meist gut krystallisierte, gefärbte Additionsprodd., die durch Kochen mit W. zers. und von NaOH in der Weise umgelagert werden, dafs Halogen in den Kern, und zwar in p-Stellung zur Amidogruppe wandert. Ist die p-Stellung besetzt, so erfolgt Abspaltung der Halogene unter Rückbildung des Amins,

oder es tritt Verharzung ein. — Diese Fähigkeit, Halogene zu addieren, kommt auch Farbstoffen, wie Methylenblau, Krystallviolett und Rhodamin, zu und kann zur Bestimmung dieser Körper in Gemischen dienen. — *Salzs. Dimethylanilinchlorjodid*, $C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot ClJ \cdot HCl$, fällt beim Zusatz der berechneten Menge Chlorjodsalzs. zur auf 0° abgekühlten, stark salzs. Lsg. des Dimethylanilins aus. Gelbe Nadeln aus verd. Salzs.; F. 77°; giebt an der Luft J ab und verschmiert; ll. in A., $CHCl_3$, Eg.; lagert sich beim Behandeln mit W. oder besser mit wss. NH_3 in *p-Joddimethylanilin*, $JC_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (F. 79°; vergl. Weber, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 765; C. **77**. 406) um. — Das Chlorjodadditionsprod. des salzs. Diäthylanilins ist ölig; bei der Einw. wss. Alkalien geht es in *p-Joddiäthylanilin*, $JC_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, über, farblose Prismen aus A. vom F. 32°. — *Salzs. p-Bromdimethylanilinchlorjodid*, $BrC_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot ClJ \cdot HCl$. Citronengelbe Nadeln aus verd. HCl; F. 113°; relativ beständig. — *Salzsaures Tetramethyldiaminobenzophenonchlorjodid*, $CO[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot ClJ \cdot HCl)_2$. Gelbe Nadeln aus verd. Salzs.; F. 76°; SO_2 spaltet ClJ ab; Alkalien bewirken Verharzung; Pikrins. fällt aus der alkoh. Lsg. das Pikrat des Tetramethyldiaminobenzophenons in granatroten Nadeln vom F. 153—154°. — *Salzs. Nitrosodimethylanilinchlorjodid*, $[NO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl]_2ClJ$. Goldgelbe, mkr. Nadeln aus verd. Salzs.; zers. bei 164°; wl. in A.; bildet sich auch beim Zufügen von $NaNO_2$ zur salzs. alkoh. Lsg. des Dimethylanilinchlorjods. — *Perbromdiäthylanilinbromhydrat*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot Br_2 \cdot HBr$, wird bei raschem Zusatz von Br zu stark abgekühltem Diäthylanilinbromhydrat erhalten. Granatrote Prismen aus $CHCl_3$; F. 81°; ll. in $CHCl_3$, sonst wl.; geht beim Liegen an der Luft, beim Behandeln mit SO_2 und Alkalien, sowie beim Kochen mit W., A., Aceton u. verd. HBr in *p-Bromdiäthylanilin*, $BrC_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, vom F. 33° über. — *Perjod-o-diäthyltoluidinjodhydrat*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot J_2 \cdot HJ$, fällt als stahlblauer Nd. beim Zufügen von Jodjodkalium zur Lsg. von salzs. oder schwefels. o-Diäthyltoluidin aus. Schwarzbraune Prismen aus A.; l. in A., Ä., Bzl., CS_2; verliert beim Erhitzen mit W. etwas J, regeneriert mit k. Alkalien und NH_3 das Amin. — *Perjod-p-bromdimethylanilinjodhydrat*, $BrC_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot J_2 \cdot HJ$. Braunrote, metallisch glänzende, rhomische Tafeln aus A.; F. 124—125°. — Die Einw. von Chlorjod auf Trimethylphenylammoniumjodid verläuft in folgenden zwei Phasen:

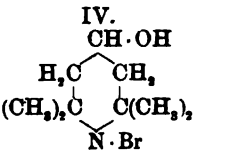
$$2C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3J + ClJ = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3Cl + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3J.J_2 \quad (I.)$$
$$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3Cl + ClJ = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3Cl \cdot ClJ \quad (II.).$$

Trimethylphenylammoniumperjodid (I.). Rotbraune, kupferglänzende Nadeln aus A.; F. 116°; ll. in A.; wl. in Ä.; vergl. Dafert, Monatshefte f. Chemie **4**. 496; C. **83**. 663. — *Trimethylphenylammoniumdichlorjodid* (II.). Gelbe Nadeln aus verd. Salzsäure; F. 118°; ll. in A., $CHCl_3$; bleibt an der Luft unverändert; verliert beim Kochen mit W. J; verd. NaOH spaltet Cl ab unter Rückbildung von Trimethylphenylammoniumjodid; beim Verreiben mit wss. NH_3 entsteht ein schwarzer, J-haltiger Körper, der, getrocknet, sehr explosiv ist. — *Perbromtriacetonalkaminbromhydrat* (III.). Orangerote Nadeln aus viel $CHCl_3$; zers. bei 160°; verliert beim Liegen an der Luft, sowie beim Kochen mit W. oder verdd. SS. das addierte Br; die frisch

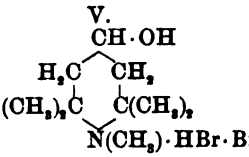
III.



IV.



V.



gefällte Verb. wandelt sich beim Schütteln mit verd. NaOH- oder Na_2CO_3-Lsg. in *N-Bromtriacetonalkamin* (IV.) um, welches auch, nach dem von Pauly (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 668; C. **98**. I. 1126) beim N-Bromtriacetonamin angewandten Verf., durch

Einw. von Br auf Triacetonalkamin selbst darstellbar ist. Mattgelbe Nadeln aus Lg.; F. 101°; wl. in h. W.; sll. in $CHCl_3$, Aceton. — *Perbrom-N-methyltriacetonalkaminbromhydrat* (V.). Kleine Nadeln aus A. oder $CHCl_3$; F. 145°; beim Digerieren mit verd. NaOH oder Sodalsg. entsteht ein bromhaltiger Körper, der aus Lg. in gelben Nadeln vom F. 67,5° krystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1141—48. 23/5. [5/5.] Lab. des Prof. Dr. R. NIETZKI. Basel.) STELZNER.

Julius Tafel, *Reaktionsfähigkeit organischer Ammoniumsalze.* Vf. hat eine Unters. darüber angestellt, wie weit die Reaktionsfähigkeit von Atomgruppen, welche im Mol. von Nichtelektrolyten, besonders hervortretende Rkk. zeigen, beeinträchtigt wird, wenn jene Gruppen einem ionisierbaren Molekül angehören, ohne aber direkt an der B. der Ionen beteiligt zu sein. Als Versuchsobjekte dienten die quaternären Ammoniumbasen, die sehr vollkommene Elektrolyte sind und — bei gewöhnlicher Temperatur — nicht unter B. von Nichtelektrolyten zu dissociieren vermögen; speziell wurde von BRENDLER das Verhalten der Phenylgruppe in *Trimethylphenylammoniumsalzen* gegen Halogene und Salpeters. geprüft. Es ergab sich, daſs der Benzolkern dieser Salze (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1349) — ebenso wie in den die Benzoldiazoniumsalzen nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2762; C. **96**. I. 107) — gegen Cl u. Br vollkommen indifferent ist, daſs dagegen das Nitrat von Salpeters. schon bei gewöhnlicher Temperatur und rasch bei 100° nitriert wird, ganz vorwiegend unter B. von *Mononitrophenyltrimethylammoniumnitrat*, $(C_6H_4 \cdot NO_2)N(CH_3)_3 \cdot NO_3$ (lange, gelbe Prismen aus W.). — Die hierzu im Gegensatz stehende, leichte Angreifbarkeit des Benzolkernes in den Salzen des Anilins und seiner Alkylderivate durch Halogene führt Vf. darauf zurück, daſs diese Salze leicht in S. und Base dissociieren, und daſs die freien Amine, welche an sich keine Elektrolyte sind, durch die Nichtelektrolyten Cl u. Br substituiert werden; dem entspricht dann, daſs die quaternären Ammoniumsalze (und die Diazoniumsalze), welche bei niederer Temperatur nicht in Amin und Halogenalkyl zerfallen, als vollkommene Elektrolyte der Einw. der Halogene nicht zugänglich sind. — Die Möglichkeit, das abweichende Verhalten der Phenylammoniumsalze mit BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 584. **28**. 399. **30**. 655. 2274; C. **94**. I. 680. **95**. I. 837. **97**. I. 921. **97**. II. 1049) u. HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2762; C. **96**. I. 107) so zu erklären, daſs den Halogenen, der Nitro- und der Sulfogruppe das Eindringen in den Benzolkern nur auf dem Wege über die Aminogruppe möglich ist, wird durch die w. o. erwähnte glatte Nitrierbarkeit des Trimethylphenylammoniumnitrats in Frage gestellt.

Weitere, von BRENDLER ausgeführte Versuche beschäftigten sich mit dem Verh. von Äthylenbindungen in Ammoniumbasen mit ungesättigten Radikalen gegen Halogene; es ergab sich, daſs derartige Verbb. auch in sehr verdd. wss. Lagg., in welchen sie vermutlich sehr stark ionisiert sind, Halogene leicht aufnehmen. *Allyltriäthylammoniumbromid*, $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot Br$, gab noch in $^1/_{50}$ normaler wss. Lg. mit Bromwasser sofort ein rotes krystallinisches Perbromid, welches an der Luft Br verlor und in *Dibrompropyltriäthylammoniumtribromid*, $(C_3H_5Br_2)(C_2H_5)_3NBr_2$, überging; letzteres löste sich leicht in Aceton mit gelbroter Farbe, die beim Erwärmen plötzlich in hellgelb umschlug, worauf Ä. farblose seidenglänzende Blättchen von *Dibrompropyltriäthylammoniumbromid*, $C_3H_5Br_2(C_2H_5)_3NBr$, fällte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1152—54. 23/5. [30/3.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

M. Scholtz, *Zur Einwirkung von o-Xylylenbromid auf primäre aromatische Amine.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 627; C. **98**. I. 1108.) o-Chloranilin wirkt auf o-Xylylenbromid weit träger ein, als die m- u. p-Verbb.; das entstehende *o-Xylylen-bis-o-chloranilin*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl)_2$, krystallisiert aus A. in Blättchen vom F. 79°. — o-Bromanilin liefert erst beim Kochen der $CHCl_3$-Lag. *o-Xylylen-bis-o-bromanilin*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br)_2$, Blättchen aus Aceton + A. vom F. 132°.

— *o-Xylylen-bis-o-anisidin*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$, wird beim halbstündigen Kochen der Komponenten in alkoh. Lsg. erhalten; dünne Nadeln aus wenig h. A.; F. 105°. — *o-Xylylen-bis-α-naphtylamin*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$, auf gleiche Weise dargestellt; Krystalle aus A.; F. 148°. — Im Gegensatz hierzu ist die β-Naphtylaminverb. schon in der Kälte erhältlich. *o-Xylylen-bis-β-naphtylamin*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$, Blättchen aus Eg.; F. 232°; swl. in A. — Mesidin, $C_6H_2(CH_3)_3^{1,3,5}NH_2$, reagiert mit dem Dibromid in der Kälte überhaupt nicht, beim Kochen der Lsg. anscheinend in abweichender Richtung von dem gewöhnlichen Verlauf der Rk. — o-Tolubenzylamin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, wirkt, ähnlich wie das Benzylamin, leicht ein; es bildet sich *o-Methylbenzyl-N-dihydroisoindol*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, ein nicht unzers. destillierbares Öl, dessen Chlorhydrat aus $CHCl_3$ durch Ä. krystallinisch gefällt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1154—58. 23/5. [9/5.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

Ernesto Foglino, *Einwirkung von β-Ketonsäureestern auf p-Phenetidin.* (Giorn. Farm. Chim. **48**. 193—99. — C. **98**. I. 501.) FROMM.

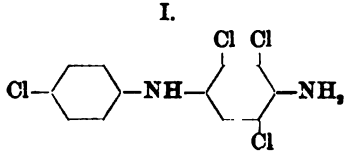
A. Junghahn, *Über eine neue Bildungsweise von a-m-Xylylsulfaminsäure.* Von bisher bekannt gewordenen Bildungsweisen aromatischer Sulfaminss., $R \cdot NH \cdot SO_3H$, führt Vf. die Umsetzung der Pyridinschwefels. mit Anilin (J. WAGNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1654) und die Einw. des Sulfurylchlorids auf in $CHCl_3$ gel. Amine an (W. TRAUBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1654; C. **90**. II. 143). Eine der B. dieser SS. aus Hydroxylaminen und SO_2 (BAMBERGER, HINDERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 654; C. **97**. I. 921; BAMBERGER, KUNZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2274; C. **97**. II. 1049) vielleicht verwandte Rk. hat Vf. jetzt beobachtet, als er das leicht zers. schwefligsaure a-m-Xylidin im Rohr 5 Stdn. auf 170—180° erhitzte, wobei, unter Abscheidung von S, a-m-xylylsulfamins. Xylidin, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot SO_3H \cdot (C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH_2$, entstand. Dieses, auch nach dem Verf. von TRAUBE dargestellte Salz, krystallisierte in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom F. 169—170°, war ll. in A., h. W., wl. in Ä. u. unl. in Bzl., Lg. Beim Kochen mit Salzs. lieferte es schwefels. und salzs. a-m-Xylidin und beim Eintröpfeln von NH_3 in seine wss. Lsg. glänzende Blättchen von xylylsulfamins. NH_4. Aus letzterem wurden das von TRAUBE bereits beschriebene Ba-Salz u. mit Hilfe von konz. Salzs. die freie *a-m-Xylylsulfaminsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot SO_3H$, dargestellt. Schwach rötliche Nadeln; zll. in W., AA.; fast unl. in Bzl., Lg., $CHCl_3$. — Na-Salz. Kleine, in Alkali unl. Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1234—36. 23/5. [9/5.] Technol. Lab. d. Techn. Hochsch. Charlottenburg.) STELZNER.

Franz Sachs, *Über die Bromierung alkylierter Phtalimide und einige Derivate des Methylphtalimids.* N-alkylierte Phtalimide erhält man am besten nach MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1645; C. **77**. 758) durch Destillation der sauren phtals. Amine; die korrigierten Kpp. der folgenden, auf diesem Wege bereiteten Verbb. wurden festgestellt: *Methylphtalimid*, $C_6H_4O_2N \cdot CH_3$, Kp_{761}. 285,7°; *Äthylphtalimid*, $C_6H_4O_2N.C_2H_5$, Kp_{758}.285°; *Propylphtalimid*, $C_6H_4O_2N.C_3H_7$, Kp_{758}.296,9°; *Isopropylphtalimid*, $C_6H_4O_2N \cdot CH(CH_3)_2$, Kp_{761}. 286°; *Butylphtalimid*, $C_6H_4O_2N \cdot C_4H_9$, Kp_{758}. 311,8°; *Brommethphtalimid*, $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2Br$, entsteht beim Zutropfen von Brom zu auf 160—170° erhitztem Methylphtalimid in theoretischer Ausbeute; flache, radialfaserige Kugeln oder zugespitzte, rhombische Prismen aus $CHCl_3$, Bzl., Eg. oder Essigester; F. 149—150°; in den h. Solvenzien ll.; greift die Schleimhäute und empfindliche Stellen der Haut heftig an; spaltet sich beim Kochen mit HBr in Phtals., NH_4Br und *Formaldehyd*; tauscht das Br leicht aus, z. B. beim Kochen mit AA. oder W. gegen OC_2H_5, OCH_3 und OH. — *Methoxymethylphtalimid*, $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot OCH_3$. Nadeln aus A.; F. 120—121°. — *Äthoxymethylphtalimid*, $C_6H_4(CO_2)N \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$.

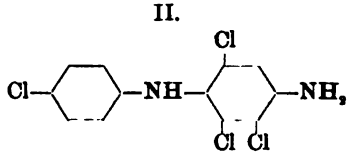
Sehr lange Nadeln aus A., Lg. oder Bzl.; F. 83°; Kp. (korr.) 325°. — *Oxymethylphtalimid*, $C_6H_4(CO)_2N\cdot CH_2\cdot OH$. Krystalle aus Toluol; F. 141—142°; swl. in h. W., AA., Bzl., Toluol (1 : 1000); fast unl. in k. Lg. (1 : 2000), Ä., CCl_4; schmeckt schwach bitter; spaltet bei andauerndem Kochen mit W. Formaldehyd ab; liefert beim Lösen h. konz. HJ das Jodhydrat, $C_9H_7O_2N\cdot HJ$ (breite Nadeln, bezw. dicke, monokline Prismen mit Pyramide aus $CHCl_3$ oder CCl_4; F. 148—150°; unl. in k. W.; ll. in k. Bzl., Toluol; beim Kochen mit A., in Ggw. von HJ, liefert es die Äthoxyverb. zurück; beim Erhitzen für sich oder dem Liegen an der Luft verliert es J). — Beim kurzen Kochen von Oxymethylphtalimid mit der 5—10fachen Menge $POCl_3$ tritt Anhydrisierung zum *Diphtalimidodimethyläther*, $[C_6H_4(CO)_2N\cdot CH_2]_2O$, ein (kurze Prismen aus Essigester; F. 207°; wl. in sd. A.; zll. in w. Eg., Essigester), beim etwa halbstündigen Sieden des Gemisches wird dagegen *Chlormethylphtalimid*, $C_6H_4(CO)_2\cdot N\cdot CH_2Cl$, erhalten (Krystalle aus Bzl.; F. 132—133°; unl. in W., PAe., Lg.; wl. in Ä.; ll. in w. A., Eg., Essigester, Bzl.). — Über die Einw. von Br auf Äthylphtalimid bei hoher Temperatur hat Michael (l. c.) bereits kurz berichtet; Vf. hat das von Michael beschriebene *Tribromäthylphtalimid*, $C_6H_4(CO)_2N\cdot C_2H_2Br_3$, aus Äthylphtalimid, $C_6H_4(CO)_2N\cdot C_2H_5$ oder Bromäthylphtalimid, $C_6H_4(CO)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, u. Br bei 150—190° ohne Anwendung von Druck erhalten; die aus Eg. oder $CHCl_3$ umkrystallisierte Substanz schm. bei 190—191°, war in A. wl., in w. Essigester ll. und wurde von konz. HBr in Phtals., NH_3 und Bromessigs. gespalten; da hierbei kein Glyoxal auftritt, ist die Formel, $C_6H_4(CO)_2N\cdot CHBr\cdot CHBr_2$, sehr wenig wahrscheinlich; eine Entscheidung zwischen $C_6H_4(CO)_2N\cdot CH_2\cdot CBr_3$ und $C_6H_4(CO)_2N\cdot CBr_2\cdot CH_2Br$ liefs sich nicht treffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1225—33. 23/5. [11/5.] I. Berl. Univ.-Lab.) Stelzner.

P. Jacobson, *Über Produkte der Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Azokörper*. Sättigt man eine methylalkoh. Lg. von Azobenzol mit Salzsäuregas in der Kälte und erwärmt nach einigem Stehen auf dem Wasserbade, bis kein HCl mehr entweicht, so entsteht ein *Tetrachlor-p-amidodiphenylamin* der Formel I. oder II.

I.



II.

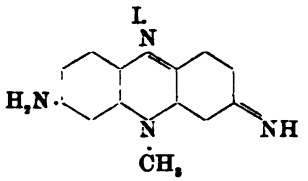


Es hat 150—151°, giebt ein *Salicylaldehydderivat*, $ClC_6H_4\cdot NH\cdot C_6HCl_2\cdot N : CH\cdot C_6H_4OH$, F. 153—154°, und wird durch Oxydation in *Tetrachlorchinonphenylimid*, $Cl\cdot C_6H_4\cdot N : C_6HCl_2 : O$, verwandelt; rote Nadeln, F. 153°. Letzteres geht durch Reduktion in *Tetrachlor-p-oxydiphenylamin*, $Cl\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6HCl_2\cdot OH$, über u. zerfällt durch Spaltung mit Schwefels. in p-Chloranilin und Trichlorchinon. Dasselbe Tetrachlor-p-amidodiphenylamin entsteht auch aus o-Methylazobenzol; hier reicht sogar die chlorierende Wirkung des Chlorwasserstoffs aus, um eine Methylgruppe durch Chlor zu verdrängen.

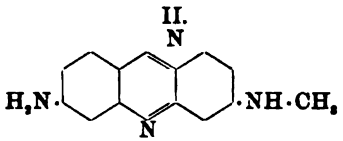
Diazotiert man das gechlorte Amin in stark schwefelsaurer Lg., so erhält man eine Diazoverb., deren Zus. der Formel $Cl\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6HCl_2\cdot N_2\cdot OH$ entspricht. Kocht man diese Diazoverb. mit A. und etwas Kaliumcarbonat, so entsteht unter Stickstoffentwickelung *Tetrachlordiphenylnitrosamin*, $Cl\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_2Cl_2$, F. 176°, und *Tetrachlordiphenylamin*, $Cl\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2Cl_2$, F. 107—108°. Eine analog zusammengesetzte Diazoverb. entsteht aus einem Pentabrom-p-amidodiphenylamin, F. 229—230°. (Verhandl. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte, 69. Versamml. Braunschweig 1897. II. Teil. 1. Hälfte. 94—95; Sep. v. Vf.) Bodländer.

George F. Jaubert, *Beiträge zur Konstitution der Safranine.* Im Laufe seiner früheren Unterss. auf dem Gebiete der Safranine (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 270. 508. 1578; **29**. 414; C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 947; C. **95**. I. 690. 878; **95**. II. 400; **96**. I. 250. 807) gelangte Vf. zu der Überzeugung, daſs diese Farbstoffe eine symmetrische Konstitution besitzen und eine parachinoïde Bindung enthalten; er erblickt jetzt, gegenüber NIETZKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1354; C. **95**. II. 94), einen definitiven Beweis für seine Ansicht darin, daſs das aus m-Phenylendiamin u. Pikrylchlorid erhältliche Trinitroaminodiphenylamin (s. unten), in welchem beide o-Stellungen zur NH-Gruppe besetzt sind, beim Zusammenoxydieren mit p-Phenylendiamin mit Leichtigkeit ein Trinitrophenosafranin giebt, was unter Zugrundelegung

I.

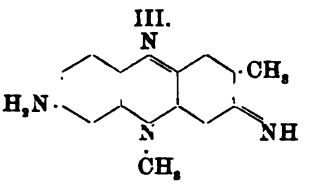


II.

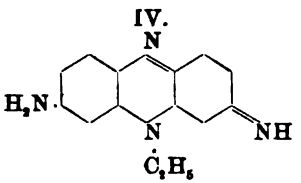


der NIETZKI'schen Formulierung nicht möglich wäre. — Als behufs Gewinnung des Methosafranins (I.) gleiche Mol. p-Phenylendiamin u. Monomethyl-m-phenylendiamin mit $K_2Cr_2O_7$ oxydiert wurden, entstand nicht das erwartete Prod., sondern das isomere *Methylaminoeurhodin* (II.), eine Substanz, die zur Reihe der von NOELTING und STRICKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 548) aus salzs. Nitrosodimethylanilin und Monoalkyl-m-phenylendiaminen dargestellten Körper gehört; dagegen entsteht das *Methotolusafranin* (III.), ein Homologes von I., leicht aus Monomethyl-m-toluylendiamin. Dieser Farbstoff ist in W. mit roter, in Salzs. mit blauer u. in Schwefels. mit grüner Farbe l.; er färbt tannierte Baumwolle alkaliecht und giebt eine violettblaue Diazoverb., die beim Kochen in A. das zugehörige Methotoluaposafranin (s. u.) liefert. — *Äthotolusafranin* (IV.) wurde aus gleichen Mol. p-Phenylendiamin und

III.

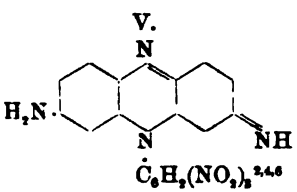


IV.

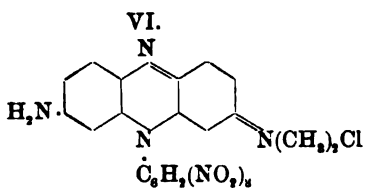


Monoäthyl-m-toluylendiamin durch Oxydation mit der 2 Atomen O entsprechenden Menge $K_2Cr_2O_7$ bereitet, wobei zunächst ein violettes Indamin entsteht, welches beim Kochen in das Safranin übergeht. — Chlorhydrat. Krystallinisches, grün schillerndes Pulver aus A.; in W. mit roter, in konz. Salzs. mit blauer, in Schwefels. mit grüner Farbe l.; letztere Lsg. färbt sich auf Zusatz von W. blau, dann violett u schlieſslich rot; die violettblaue Diazoverb. ergiebt mit β-Naphtol einen Azofarbstoff, der tannierte Baumwolle in echten, violetten Tönen anfärbt, während das Safranin selbst mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle lebhaft ponceau färbt. — *Trinitro-*

V.

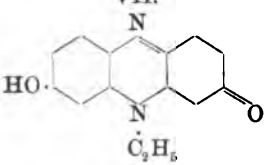


VI.

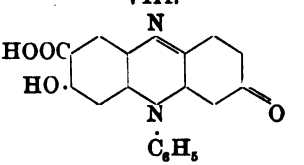


m-aminodiphenylamin, $NH_2^3 \cdot C_6H_4 \cdot NH^1 \cdot C_6H_3(NO_2)_2^{2,4,6}$, ist durch 2-stündiges Kochen von Pikrylchlorid, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, salzs. m-Phenylendiamin und entwässertem Na-Acetat in alkoh. Lsg. erhältlich; orangerote Krystalle aus Aceton; F. 206—207°; wl. in A., Eg.; ll. in verd. NaOH; die Diazoverb. liefert mit Salicyls. ein Orange. Bei der Oxydation mit p-Phenylendiamin bildet sich ein blaugrünes Indamin, das beim Kochen in A. das *Trinitrophenosafranin* (V.) ergiebt, welches sehr blaustichig, ungefähr wie Safranin M des Handels, färbt. — Das aus Nitrosodimethylanilin u. Trinitro-m-aminodiphenylamin oder durch Zusammenoxydieren von p-Phenylendiamin und Trinitro-m-dimethylaminodiphenylamin, einer rotbraunen Krystallmasse, leichter zugängliche *Trinitrodimethylphenosafraninchlorid* (VI.) krystallisiert aus A. in grünglänzenden Nadeln; l. in W. mit karminroter, in konz. Salzs. mit blauer, in konz. Schwefels. mit grasgrüner Farbe; die fuchsinrote alkoh. Lsg. fluoresziert gelbbraun; die blaue Monodiazoverb. liefert mit β-Naphtol einen dunkelblauen Azofarbstoff.

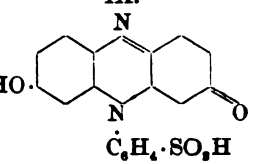
VII.



VIII.

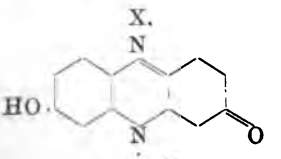


IX.

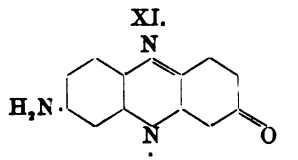


Synthesen von Safranolen. *Äthosafranol* (VII.) entsteht beim 6—8-stünd. Erwärmen von p-Nitrosophenol mit Monoäthyl-m-aminophenol in wss.-alkal. Lsg. Braunes, lebhaft grün schillerndes, krystallinisches Pulver; swl. in W., leichter in A., A.; ll. in Mineralss. mit gelber, in verdd. Alkalien mit roter Farbe; durch konz. NaOH wird das krystallisierte Na-Salz, $C_{14}H_{11}N_2O_2Na$, gefällt. — *Phenosafranolcarbonsäure* (VIII.), aus m-Oxydiphenylamin und p-Aminosalicyls., färbt chromgebeizte Wolle in stumpfen roten Nuancen. — Na-Salz, $C_{15}H_{11}N_2O_4Na$. Rotes krystallinisches Pulver; ll. in W. — *Phenosafranolsulfosäure* (IX.), aus m-Oxydiphenylaminsulfos. u. p-Nitrosophenol; braunes, grün schillerndes, krystallinisches Pulver; färbt Wolle unecht rot; ll. in sd. W., verdd. Alkalien. — Die aus p-Nitrosophenol und m-Oxyphenyl-α-, bez. -β-Naphtylamin in alkal. Lsg. darstellbaren *Naphtosafranole* (X.) sind grüne, krystallinische, in W. unl. Pulver.

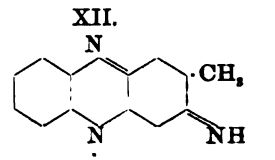
X.



XI.



XII.

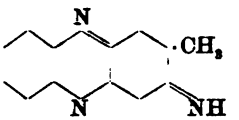


Synthese von Safraninonen. Das *Äthosafraninon* (XI.) wird in geringer Ausbeute beim Erwärmen von p-Nitrosoanilin mit Monoäthyl-m-aminophenol u. Na-Acetat in A.- oder Eg.-Lsg. erhalten. Das durch NaCl ausgesalzene Chlorhydrat ist ein rotes krystallinisches Pulver (aus Essigs.); in W. mit roter, in konz. Salzs. mit blauer Farbe l.; die schmutzig-grüne Lsg. in konz. Schwefels. zeigt den Dichroismus der Rosindone von O. Fischer u. Hepp; die orangerote Lsg. in A. fluoresziert gelb.

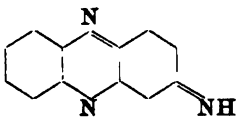
Die nachstehend beschriebenen *Aposafranine* wurden durch Einw. von A. auf die Monodiazoverbb. der zugehörigen Safranine dargestellt. *Äthotoluaposafranin* (XII.). Chlorhydrat. Lebhaft grünschillerndes, mikrokrystallinisches Pulver aus A.; l. in W. mit karminroter, in konz. Salzs. mit blauvioletter, in konz. Schwefels. mit grüner Farbe ohne Fluoreszenz; giebt mit $NaNO_2$ keine Diazoverb. — *Methylpheno-*

toluaposafranin (XIII.), aus dem Safranin *T* des Handels (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 270; C. **95**. I. 690). Chlorhydrat. Grünes Pulver aus A.; die karminrote wss. Lsg. fluoresziert nicht. — *Trinitroapophenosafranin* (XIV.) ist dem gewöhnlichen Aposafranin sehr ähnlich. — Von Aposafranonen wurde das *Apoäthotolusafranon* (XV.) durch zehnstündiges Kochen von Apoäthosafranin mit der zehnfachen Menge

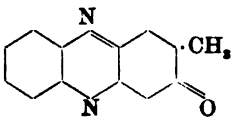
XIII.



XIV.



XV.



75%ig. Schwefels. dargestellt. Kleine braune Nadeln; sll. in A., in viel h. W. mit karminroter Farbe ohne Fluoreszenz l.; die braunrote Lsg. in konz. Schwefels. zeigt den Dichroismus der Rosindonderivate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1178—89. 23/5. [März.] Paris.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

Wilhelm Zopf, *Zur Kenntnis der Flechtenstoffe.* (Fünfte Mitteilung.) — I. Cladoniaceen. In Cladina silvatica, Cl. alpestris, sowie in Cladonia amaurocraea findet sich *Usninsäure*, während die echte Cladonia rangiferina keine Spur dieser S. enthält. — II. Umbilicarieen. Umbilicaria pustulata, Gyrophora proboscidea, G. hirsuta, sowie G. deusta enthalten *Gyrophorsäure*, schon von STENHOUSE beschrieben. Aus Ä. weiße Nädelchen, F. 202—203° unter Gasentw. Die Gyrophors. läßt sich durch mehrstündiges Kochen mit absolutem A. in Äthylorsellins. und in Orsellins. spalten. In Gyrophora polyphylla, G. hyperborea und G. deusta isolierte Vf. die *Umbilicarsäure*, weiße Nädelchen, F. 180°, swl. in h. W. u. k. organischen Solvenzien, durch Chlorkalk blutrot, durch Eisenchlorid violett gefärbt. — IV. Sphaerophoreen. In Sphaerophorus fragilis und Sph. coralloides finden sich *Sphaerophorin*, Nadeln, F. 138—139°, ll. in k. A., Ä., Chlf., swl. in k. Bzl. u. Eg., ferner *Sphaerophorsäure*, Nädelchen, F. 207°, wl. in k. A., Ä., Eg., Chlf. u. Bzl., deren Lsgg. in KOH allmählich von Gelb in Purpurviolett übergehen, sowie *Fragilin*, goldgelber Körper, der in seinen schönen Farbenrkk. sehr ähnlich der Flechtenchrysophans. u. anderen Anthracenderivaten ist. — IV. Baeomyceteen. In Sphyridium placophyllum wies Vf. *Atranorsäure* nach, die außer in den früher vom Vf. aufgefundenen einundvierzig Atranorsäureflechten noch in Cladina rangiferina, Parmelia acetabulum und Cetraria fahlunensis enthalten ist. — V. Parmeliaeeen. In Parmelia acetabulum fand Vf. neben Atranors. *Salazinsäure*, und steigt die Zahl der Salazinsäurebildner damit auf 7. P. pertusa enthält, wie P. physodes, *Physodalsäure* und *Physodalin*, F. 200°, Cetraria fahlunensis noch *Cetrarsäure* (Cetrarin), die sich auch in Cladina rangiferina und Cl. silvatica findet. Die in Evernia thamnodes vorhandene *Divaricatsäure* zerfällt beim Kochen mit verd. KOH in *Orcin* u. *Divaricatinsäure*, Prismen aus Bzl., F. 149°, ll. in k. A. u. sd. Ä. — VI. Lecanoreen. Callopisma vitellinum enthält *Mannit*, während Haematomma ventosum neben Usnins. und Ventosars. Divaricats. erzeugt. (LIEBIG's Ann. **300**. 322—57. 18/4.) ROTH.

E. Fleurent, *Albuminoide im Mehle der Leguminosen und Cerealien.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 327—30; C. **96**. II. 631, C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 755—58; C. **97**. I. 163) untersucht Vf. das Mehl der Ackerbohne, welches bekanntlich außerordentlich reich an Stickstoffverbb.

(25—32%) ist. Diese Verbb. lassen sich bekanntlich leicht in zwei Gruppen zerlegen: In Legumin + Pflanzeneiweifs (l. in W.) und in Kleber (nur l. in mit HKO oder HNaO versetztem W.), welcher letztere sich in der vom Vf. früher angegebenen Weise in Glutenin u. Gliadin spalten läfst. Nach einem noch zu publizierenden Verf. besitzt das Bohnenmehl folgende Zus.:

Summe der N-Verbb., nämlich:	Legumin	Pflanzeneiweifs	Kleber
31,04	18,92	0,20	11,92.

Die 11,92 Kleber zerfallen in 9,52 Glutenin u. 2,40 Gliadin. Auf 100 berechnet besitzt das Ackerbohnenmehl:

Glutencaseïn, nämlich	Legumin,	Glutenin u.	Glutenfibrin, nämlich	Albumin,	Gliadin
91,60	60,95	30,65	8,40	0,64	7,76.

Auf Grund dieser Thatsachen beleuchtet Vf. die Wirkung eines Zusatzes von Bohnenmehl zum Weizenmehl. Ist letzteres von guter Beschaffenheit, so enthält es 25% Glutenin u. 75% Gliadin. Der Gehalt an Glutenin sinkt aber gelegentlich auf 18—22%. Es ist einleuchtend, dafs sich durch einen Zusatz von Bohnenmehl (2—3%) in letzterem Falle das günstige Verhältnis von Glutenin zum Gliadin, nämlich 25 : 75 herstellen läfst. In ähnlicher Weise wirken 8—12% Reismehl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1374—77. [9/5.*].) HAZARD.

Thomas B. Osborne und **George F. Campbell**, *Die Proteïde der Erbse.* Bei der Unters. der Proteïde der Bohne u. Linse fanden die Vff., dafs man das Globulin dieser Samen durch häufige fraktionierte Fällung in einen nicht koagulierbaren und einen koagulierbaren Anteil trennen kann. Ersterer ist Legumin, letzterer ein neues Proteïd, das Vicillin benannt wird. Die Vff. untersuchen nun daraufhin von neuem die Proteïde der Erbse und finden, dafs das früher beschriebene Legumin dieses Samens (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 583; C. **96**. II. 434) ebenfalls mit Vicillin verunreinigt war, und dafs bei vollkommener Abscheidung des letzteren die Verschiedenheiten zwischen dem Legumin der Erbse und der Wicke verschwinden. Es finden sich demnach in der Erbse folgende Proteïde: *Legumin*, ein Globulin, welches durch Erhitzen der Lsgg. nicht koaguliert wird. Zus.: C = 51,74, H = 6,90, N = 18,04, S = 0,42, O = 22,90%. *Vicillin*, ein Globulin, welches in verdünnterem Salzw. l. ist, als Legumin, und bei 95—100° koaguliert wird. Zus.: C = 52,36, H = 7,03, N = 17,40, S = 0,18, O = 23,03%. *Legumelin*. Dasselbe scheint ein Albumin zu sein und wird auch durch lange Dialyse nur teilweise gefällt. Zus.: C = 53,31, H = 6,99, N = 16,29, S = 1,06, O = 22,35%. Eine *Protoproteose*, welche aus gesättigter Salzlsg. durch Essigs. gefällt wird. Zus.: C = 50,24, H = 6,76, N = 17,35, S = 1,25, O = 24,40% und eine *Deuteroproteose*, welche nicht durch Essigs. aus gesättigter Salzlsg. gefällt wird. Zus.: C = 49,66, H = 6,78, N = 16,57, S = 1,40, O = 25,59%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 348—62. Mai. [29/3.].) POSNER.

Thomas B. Osborne u. **George F. Campbell**, *Die Proteïde der Linse.* Auch das Globulin der Linse läfst sich ebenso wie das der Erbse (s. vorstehendes Referat) durch fraktionierte Fällung in zwei Teile teilen, welche nach Zus. und Löslichkeit verschieden sind. Es wurden auch hier Legumin, Vicillin, Legumelin u. Proteose voneinander getrennt, u. geben die Vff. zahlreiche Analysen der einzelnen Proteïde. Der wss. Auszug zeigte ganz ähnliche Rk. wie der analog aus Erbsen erhaltene, aufser dafs mit Calciumchlorid u. Sulfat schwere Ndd. erhalten wurden, welche in einem Überschufs von Calcium- oder Natriumchlorid leicht l. waren. Der Extrakt der Erbse gab mit Calciumchlorid nur einen leichten, mit Calciumsulfat gar keinen Nd. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 362—75. Mai. [29/3.].) POSNER.

Wm. K. Alsop und **J. H. Yocum**, *Zusammensetzung der Aschen einiger Rohtannine.* Die Vff. geben zunächst eine Zusammenstellung des Tanningehaltes, bezw. der Totalextraktmenge von Eichen und Hemlockrinden. Die Resultate der Aschenanalysen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Eichenrinde	Hemlockrinde	Quebrachoholz	Eichenrindenextrakt	Ausgelaugte Eichenrinde	Ausgelaugte Hemlockrinde
Asche	6,02— 8,05	1,65— 1,45	0,88	1,35	6,35— 6,96	1,55
Kohle	0,77— 0,11	0,23— 0,59	0,11	1,57	0,15— 0,15	—
Sand und SiO_2	2,34— 3,33	—	0,88	1,88	—	7,15
Sand	—	1,12— 3,53	—	—	1,52— 1,46	—
SiO_2	—	0,78— 2,84	—	—	1,40— 0,77	—
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,08— 0,86	3,07— 3,86	0,64	5,59	0,71— 0,55	2,05
MnO	1,26— 0,33	2,26— 4,09	0,10	2,21	0,58— 0,28	2,41
CaO	52,63—58,24	52,52—49,35	61,27	19,15	57,42—60,50	53,97
MgO	1,18— 1,77	1,98— 2,92	4,56	2,38	0,56— 1,13	1,68
K_2O	2,95— 2,62	6,02— 7,64	0,24	29,44	1,77— 0,84	2,35
Na_2O	0,63— 0,4	0,27— 0,95	1,22	1,01	0,44— 0,38	0,66
Cl	0,44— 0,10	0,20— 0,24	0	0	0,10— 0,19	0
SO_3	0,17— 0,12	0,82— 1,88	1,11	2,86	0,17— 0,12	1,71
P_2O_5	0,64— 1,13	2,62— 2,94	0,50	3,72	0,51— 0,15	1,98
CO_2	36,51—31,47	27,66—19,10	28,30	0	33,88—33,15	25,50

(Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 338—40. Mai [15/3.].) POSNER.

O. Loew, *Zur Frage der Vertretbarkeit von Kaliumsalzen durch Rubidiumsalze bei niederen Pilzen.* Vf. findet durch seine Verss. die Angaben GÜNTHER's (Diss. Erlangen 1897) bestätigt, dafs verschiedene Pilzarten Unterschiede in Bezug auf die Vertretbarkeit der Kaliumsalze durch Rubidiumsalze erkennen lassen. GÜNTHER hatte gefunden, dafs eine teilweise Vertretbarkeit des K durch Rb bei Botrytis cinerea stattfand, während eine solche bei Rhizopus nigricans gänzlich unmöglich war. Die bei diesen Verss. benutzte Nährlsg.: Rohrzucker 2,5%, Salmiak 0,25%, $MgSO_4$ 0,025%, Monoammoniumphosphat 0,025% unter Zusatz von KCl, resp. RbCl hält Vf. für unzweckmäfsig, weil die bei der Assimilation des NH_3 freiwerdende HCl auf einige Pilze bereits in sehr geringer Menge ungünstig einwirke; aufserdem ist ein organisches Salz des Rb u. K bei diesen Unterss. vorzuziehen. Von den drei in ihrer chemischen Wirkung sehr verschiedenen Bakterien Bacterium coli, Bacillus pyocyaneus u. Bacillus anthracis entwickelten sich bei einer Temperatur von 36° nach drei Tagen in einer Nährlsg. von Glycerin 2,0%, Asparagin 0,5%, Diammoniumphosphat 0,1%, $MgSO_4$ 0,02%, die zu $^1/_3$ mit 0,75% Natriumtartrat und zu je einem weiteren Drittel mit den äquivalenten Mengen Kalium-, resp. Rubidiumtartrat versetzt war, das erstere in der Kalium- und Rubidiumlsg. gleichgut, das zweite in der Kaliumlsg. etwa doppelt so stark wie in der Rubidiumlsg., das dritte in beiden Lsgg. gleich schlecht. Bei einem weiteren Vers. zeigte Cladothrix odorifera in einer Nährlsg. die an Stelle von Asparagin und Glycerin hier 1% Glucose u. 0,5% Natriumacetat enthielt, nach einigen Wochen bei 12—15° in der Rubidiumlsg. keine Entw., die in der Kaliumlsg. auch nur mäfsig eingetreten war. Diese Unterschiede werden jedoch geringer, wenn der Magnesiumgehalt der Nährlsg. erhöht wird. In diesem Falle wächst Cladothrix auch in der Rubidiumlsg. langsam, und auch Penicillium entwickelt dann Sporen.

Vf. beansprucht die Priorität auf diesem Gebiete, da er bereits 1879 vor BENECKE

die Verwendbarkeit von Rubidiumsalzen bei Bierhefe, Penicillium und verschiedenen Fäulnisbakterien nachgewiesen hat. (Bot. Centr.-Bl. **74**. 202—5. 4/5. 98.) DÜSTERBEHN.

A. Bach, *Über die biochemische Umwandlung des Kohlenstoffes.* Nach BAEYER wird in den Pflanzen die Kohlens. zunächst zu Formaldehyd reduziert, aus dem dann die Kohlenhydrate entstehen. Hierbei soll das Kohlensäureanhydrid sich in Sauerstoff, der frei wird, u. Kohlenoxyd, das durch das Chlorophyll gebunden wird, zers. Die Verb. des Chlorophylls mit dem Kohlenoxyd wird reduziert unter Regeneration des Chlorophylls u. B. von Formaldehyd. Nach ERLENMEYER reagiert die Kohlens. mit 2 Mol. W. unter B. von Ameisens. und Wasserstoffsuperoxyd. Nach Vf. geht die B. der organischen Stoffe in den Pflanzen von dem Kohlensäurehydrat H_2CO_3 aus. LOEW hat gezeigt, dafs die schweflige S. sich unter dem Einflusse des Sonnenlichtes nach folgender Gleichung zersetzt:

$$3H_2SO_3 = 2H_2SO_4 + S + H_2O.$$

Analog kann sich das Kohlensäurehydrat zersetzen:

$$3H_2CO_3 = 2H_2CO_4 + C + H_2O.$$

Die Überkohlens. H_2CO_4 würde leicht bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure und Sauerstoff bilden:

$$H_2CO_4 = H_2CO_3 + O.$$

Da $C + H_2O = CH_2O$ ist, würde demnach die Entstehung des Formaldehyds aus Kohlens. auf folgendem Vorgange beruhen:

$$3H_2CO_3 = 2H_2CO_4 + CH_2O = 2H_2CO_3 + O_2 + CH_2O.$$

Um die B. des Formaldehyds aus Kohlens. zu zeigen, hat Vf. in einer Lsg. von Uranacetat, die das Licht an demselben Teile des violetten Spektrums, an welchem das eine Band des Chlorophyllspektrums liegt, absorbiert, bei Ggw. von Substanzen, die sich mit Formaldehyd verbinden, auf Kohlens. Sonnenlicht einwirken lassen. Thatsächlich entstand so Formaldehyd aus Kohlens. Wenn es auch nicht gelang, Überkohlens., H_2CO_4, darzustellen, so hält doch Vf. in der Auffindung des Kaliumpercarbonates, welches durch W. unter B. von Sauerstoff und Carbonat zers. wird, durch CONSTAM und v. HANSEN den Beweis für die Existenz derselben erbracht. — Vf. nimmt an, dafs der Aufbau von Stärke aus Zucker in den Pflanzen durch ein Enzym geschieht. Dieses kommt dann zur Geltung, wenn infolge starker Anhäufung von Zucker die stärkespaltenden Enzyme wirkungslos sind. Wenn dann genügend Zucker in Stärke durch das hypothetische Enzym verwandelt ist, wird wieder durch die verzuckernden Enzyme Stärke gespalten. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 5. 401—15. [24/2.*] Genf.) SIEGFRIED.

J. Grüfs, *Über Zucker- und Stärkebildung in Gerste und Malz. IV.* (Wchschr. Brauerei **15**. 81; C. **98**. I. 785.) Embryonen aus gekeimter Gerste enthielten, wenn sie in Dextroselsg. gehalten wurden, in ihren Schildchen Rohrzucker u. Stärke, nicht aber, wenn sie in W. gehalten wurden. Durch quantitative Bestimmungen liefs sich zeigen, dafs diese auf mikrochemischem Wege festgestellte Thatsache nicht dadurch zu erklären ist, dafs der Embryo, der von vornherein Rohrzucker enthält, diesen, wenn er sich in W. befindet, abgiebt, ihn jedoch, wenn er sich in Dextroselsg. befindet, konserviert, sondern dadurch, dafs der Embryo Dextrose aufnimmt und in Rohrzucker überführt. Der Rohrzucker, welcher aus den Embryonen, wenn sie in W. gehalten werden, verschwindet, wird zum kleineren Teil zur Zellhautvermehrung, zum gröfseren Teil zur B. von Stärke verwendet. Die Stärke läfst sich sehr bald, nachdem die Embryonen, die ursprünglich keine Stärke enthalten, in W. gelegt werden, nachweisen; gerade an den Stellen, wo vorher reichlich Rohrzucker abgelagert war, in der Wurzel- und Knospenscheide, ist dann auch Stärke angehäuft. Während der Zellteilungen am Kalyptrogen werden die neuen Zellhäute ebenfalls

durch Rohrzucker gebildet, denn weder im Scheitel des Vegetationspunktes, noch im Kalyptrogen erscheint Stärke. (Wchschr. Brauerei **15**. 269—75. 20/5.) SIEGFRIED.

Julius Stoklasa, *Über die physiologische Bedeutung des Arsens im Pflanzenorganismus.* Durch das Superphosphat, das Ammonium- und Kaliumsulfat (aus den Spiritusbrennereien) kommt viel mehr As in den Boden, als man allgemein annimmt. Vf. behandelt zunächst die „Entstehung und Verbreitung des Arsens", indem er den ganzen Gang der Schwefelsäurefabrikation verfolgt. Sodann behandelt er die toxische Wirkung des As im Pflanzenorganismus, die Substitution der Phosphors. durch die Arsens. und die physiologische Wirkung des Arsens im Pflanzenorganismus. Der bisherige Stand der Forschungen über das Vermögen der toxischen Wirkung von As_2O_3 und As_2O_5 ist der folgende: Schon ein Hunderttausendstel des Molekulargewichtes von As_2O_3 (in 1000 ccm Nährstoffmedium) verursacht eine deutliche Störung des Pflanzenorganismus. Von As_2O_5 führt erst ein Tausendstel des Molekulargewichts eine bemerkbare Vergiftung herbei. As_2O_5 ist nicht im stande, P_2O_5 bei den Vitalprozessen im Pflanzenorganismus zu ersetzen. Die toxische Wirkung von As_2O_3 u. As_2O_5 zeigt sich besonders bei Phanerogamen durch Störung der Chlorophyllthätigkeit. Die Zerstörung lebender Moleküle ist im Chlorophyllapp. eine viel raschere als im eigenen Protoplasma der Pflanzenzelle. Superphosphate enthalten 0,012—0,26% As. Auf Grund der mit Sandkulturen gemachten Erfahrungen ist zu konstatieren, daſs Superphosphat oder Kalium- oder Ammoniumsulfat erst dann schädlich auf die Vegetation einwirken, wenn sie mehr als 0,4% As enthalten. (Zeitschrift f. d. landw. Versuchsw. in Österr. **1**. 155—93.) HAEFCKE.

Emil Abderhalden, *Zur quantitativen vergleichenden Analyse des Blutes.* In Fortführung seiner früheren Unters. teilt Vf. neue Analysen des Blutes von Haussäugetieren mit. Es wurden diesmal auch die Summe der Fettss. bestimmt.

1000 Gewichtsteile Blut enthalten:

	Stier	Schaf I	Schaf II	Ziege	Pferd
Wasser	814,84	821,67	824,55	803,89	795,01
Feste Stoffe	185,16	178,33	175,45	196,11	204,99
Hämoglobin	106,4	92,9	102,8	112,58	125,80
Eiweiſs	61,79	70,85	58,66	69,72	62,70
Zucker	0,68	0,732	0,708	0,829	0,900
Cholesterin	1,209	1,332	2,038	1,299	0,576
Lecithin	2,197	2,220	2,417	2,466	2,982
Fett	2,363	0,937	0,864	0,535	0,534
Fettsäuren	0,495	0,488	0,490	0,395	0,387
Phosphorsäure als Nucleïn	0,0283	0,0285	0,0344	0,039	0,059
Natron	3,712	3,638	3,677	3,579	2,630
Kali	0,407	0,405	0,408	0,396	1,475
Eisenoxyd	0,562	0,492	0,545	0,547	0,592
Kalk	0,064	0,070	0,069	0,066	0,054
Magnesia	0,036	0,033	0,033	0,040	0,066
Chlor	3,081	3,080	3,091	2,923	2,384
Phosphorsäure	0,392	0,412	0,391	0,397	1,126
Anorgan. Phosphorsäure	0,174	0,190	0,145	0,142	0,807

	Schwein	Kaninchen	Hund I	Hund II	Katze
Wasser	790,565	816,92	810,05	792,01	795,54
Feste Stoffe	209,435	183,08	189,95	207,99	204,46
Hämoglobin	142,2	123,5	133,4	145,6	143,2

	Schwein	Kaninchen	Hund I	Hund II	Katze
Eiweifs	46,61	25,02	39,68	36,41	44,78
Zucker	0,686	1,026	1,09	0,72	0,851
Cholesterin	0,444	0,611	1,298	0,922	0,895
Lecithin	2,309	2,827	2,052	1,994	2,325
Fett	1,095	0,734	0,631	0,914	0,373
Fettsäuren	0,475	0,507	0,759	0,684	0,280
Phosphorsäure als Nucleïn	0,0578	0,055	0,054	0,054	0,072
Natron	2,406	2,785	3,675	3,657	3,686
Kali	2,309	2,108	0,251	0,258	0,260
Eisenoxyd	0,696	0,615	0,641	0,706	0,694
Kalk	0,068	0,072	0,062	0,049	0,053
Magnesia	0,0889	0,057	0,052	0,054	0,059
Chlor	2,690	2,898	2,935	2,908	2,815
Phosphorsäure	1,007	0,986	0,809	0,812	0,830
Anorgan. Phosphorsäure	0,749	0,685	0,576	0,583	0,555

1000 Gewichtsteile Serum enthalten:

	Stier	Schaf I	Schaf II	Ziege	Pferd
Wasser	913,38	917,44	916,81	907,69	915,06
Feste Stoffe	86,62	82,56	83,19	92,31	84,54
Eiweifs	69,73	67,50	68,40	78,07	70,82
Zucker	1,02	1,06	1,04	1,26	1,49
Cholesterin	0,901	0,879	1,309	1,070	0,521
Lecithin	1,861	1.709	1,599	1,727	1,746
Fett	3,542	1,352	1,262	0,624	0,834
Fettsäuren	0,743	0,710	0,721	0,611	0,604
Phosphorsäure als Nucleïn	0,0134	0,0106	0,0161	0,018	0,015
Natron	4,316	4,303	4,285	4,326	4,358
Kali	0,262	0,256	0,254	0,246	0,254
Eisenoxyd	—	—	—	—	—
Kalk	0,111	0,117	0,131	0,121	0,111
Magnesia	0,042	0,041	0,041	0,041	0,046
Chlor	3,686	3,711	3,697	3,691	3,655
Phosphorsäure	0,235	0,232	0,240	0,237	0,242
Anorgan. Phosphorsäure	0,062	0,073	0,085	0,070	0,076

	Schwein	Kaninchen	Hund I	Hund II	Katze
Wasser	917,61	925,60	923,98	923,02	926,93
Feste Stoffe	82,39	74,40	76,02	76,98	73,07
Eiweifs	67,741	53,57	60,14	61,12	58,60
Zucker	1,212	1,65	1,83	1,32	1,52
Cholesterin	0,409	0,547	0,709	0,658	0,600
Lecithin	1,426	1,760	1,699	1,755	1,716
Fett	1,956	1,193	1,051	1,642	0,788
Fettsäuren	0,794	0,809	1,221	1,254	0,499
Phosphorsäure als Nucleïn	0,0218	0,023	0,016	0,017	0,016
Natron	4,251	4,442	4,263	4,293	4,439
Kali	0,270	0,259	0,226	0,259	0,262
Eisenoxyd	—	—	—	—	—
Kalk	0,122	0,116	0,113	0,111	0,110
Magnesia	0,0413	0,046	0,040	0,046	0,043
Chlor	3,627	3,863	4,023	4,138	4,170
Phosphorsäure	0,1972	0,242	0,242	0,250	0,236
Anorgan. Phosphorsäure	0,0524	0,064	0,080	0,082	0,071

1000 Gewichtsteile Blutkörperchen enthalten:

	Stier	Schaf I	Schaf II	Ziege	Pferd
Wasser	618,63	604,79	627,78	608,72	613,20
Feste Stoffe	381,39	395,23	372,24	391,30	386,82
Hämoglobin	318,27	303,29	322,05	324,02	316,31
Eiweifs	46,00	78,45	37,90	54,03	50,41
Zucker	—	—	—	—	—
Cholesterin	1,824	2,360	3,593	1,730	0,661
Lecithin	2,850	3,379	4,163	3,856	4,855
Fett	—	—	—	—	—
Fettsäuren	—	—	—	—	0,0603
Phosphorsäure als Nucleïn	0,0580	0,069	0,0736	0,0806	0,125
Natron	2,509	2,135	2,380	2,174	—
Kali	0,696	0,744	0,739	0,679	3,326
Eisenoxyd	1,681	1,606	1,707	1,575	1,488
Kalk	—	—	—	—	—
Magnesia	0,026	0,016	0,0187	0,0403	0,098
Chlor	1,878	1,651	1,801	1,480	0,460
Phosphorsäure	0,705	0,822	0,714	0,699	2,466
Anorgan. Phosphorsäure	0,397	0,455	0,275	0,279	1,916

	Schwein	Kaninchen	Hund I	Hund II	Katze
Wasser	625,61	633,53	644,26	627,16	624,17
Feste Stoffe	374,38	366,48	355,75	372,85	375,82
Hämoglobin	326,82	331,90	327,52	328,81	329,95
Eiweifs	19,19	12,22	9,918	5,32	26,774
Zucker	—	—	—	—	—
Cholesterin	0,489	0,720	2,155	1,255	1,281
Lecithin	3,456	4,627	2,568	2,296	3,119
Fett	—	—	—	—	—
Fettsäuren	0,062	—	0,088	—	—
Phosphorsäure als Nucleïn	0,1045	0,107	0,110	0,101	0,145
Natron	—	—	2,821	2,856	2,705
Kali	4,957	5,229	0,289	0,257	0,258
Eisenoxyd	1,599	1,652	1,573	1,594	1,599
Kalk	—	—	—	—	—
Magnesia	0,150	0,077	0,071	0,065	0,0806
Chlor	1,475	1,236	1,352	1,361	1,048
Phosphorsäure	2,058	2,244	1,635	1,519	1,605
Anorgan. Phosphorsäure	1,653	1,733	1,298	1,214	1,186

In oben zitierter Abhandlung ist infolge eines Rechenfehlers der Hämoglobingehalt des Rindes als 82,0‰ anstatt als 103,1‰ angegeben. Demnach ist in der dort angeführten Tabelle zu verbessern:

	1000 Gewichtsteile Blut enthalten:	1000 Gewichtsteile des defibrinierten Blutes enthalten:	1000 Gewichtsteile Blutkörperchen enthalten:
Hämoglobin	103,10	103,10	316,74
Eiweifs	69,80	20,899	64,20

Die Analysen der Blutkörperchen zeigen, dafs in diesen kein Zucker, kein Fett und kein Kalk enthalten ist. Bei den Carnivoren und Wiederkäuern findet sich Natron in den Blutkörperchen, bei dem Pferde, Schweine und Kaninchen nicht. Das für das Eiweifs und die Kohlens. zur Verfügung stehende Alkali der Blutkörperchen

geht mit dem Hämoglobingehalt parallel. Die kleinsten Tiere haben im allgemeinen den gröfsten Hämoglobingehalt, die gröfsten Tiere den kleinsten; dies verträgt sich mit der Thatsache, dafs die kleinen Tiere wegen ihrer verhältnismäfsig gröfsten Körperoberfläche und des damit verbundenen Wärmeverbrauches durch Abkühlung einen relativ gröfseren Verbrennungsprozefs als die grofsen Tiere unterhalten müssen. Berechnet man den Eisengehalt des Hämoglobins und vergleicht ihn mit dem gefundenen des Blutes, so ergiebt sich, dafs im Blute aufser dem Hämoglobin nur sehr wenig andere Eisenverbb. vorhanden sind. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 65—115. 10/5. [5/3.] Basel. Lab. v. BUNGE.) SIEGFRIED.

W. v. **Moraczewski**, *Über den Inhalt zweier ausgeschalteter Darmschlingen.* Es wurden bei Hunden Darmschlingen total ausgeschaltet, und zwar bei dem einen Tiere eine Partie des Ileums, das Coecum und der Anfang des Colons. Nach einem Jahre wurde der Hund getötet; die Darmschlinge bildete einen prall gefüllten Sack, hatte sonst völlig normales Aussehen, keine Narben, keine alten oder frischen Geschwüre. Der Inhalt, 360 g schwer, war dunkel gefärbt, breiig, roch nicht besonders unangenehm und war dem Meconium ähnlich. Die M. enthielt:

26% Trockensubstanz,	wenig Sulfate,
74% Wasser,	sehr viel Carbonate,
(31% Unbestimmtes),	sehr viel Natron,
10% neutrales Fett,	wenig Kali,
6% Cholesterin u. Stercorin,	sehr viel Calcium,
5% Farbstoff,	wenig Magnesium,
27% Fettsäuren,	wenig Eisen,
1% Eiweifs,	keinen Zucker,
20% Asche,	keine Enzyme,
0,0355% Chloride,	kein Lecithin,
sehr viel Phosphate,	wenig Amine.

Der Farbstoff war eisenhaltig. Durch Geruch u. Bromrk. waren Phenole nachweisbar. Der Inhalt hatte also ähnliche Zus. wie Kot; er ist das Prod. der durch den operativen Eingriff nicht gestörten Darmsekretion.

Bei einem zweiten Hunde bestand die Darmschlinge aus einem Stück des Colon ascendens. Beim Öffnen der Schlinge des ein Jahr nach der Operation getöteten Tieres ergossen sich aus derselben ungefähr 250 ccm einer ungefärbten, etwas trüben Fl., die stark alkal. reagierte, einen unangenehmen Skatolgeruch zeigte u. im allgemeinen den Eindruck eines Transsudates machte. Die Fl. enthielt sehr wenig Eiweifs, keinen Zucker, kein Fett, kein Cholesterin und kein Lecithin, sondern fast nur kohlensaures Natrium. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 121—27. 10/3. [16/3.] Lemberg. Lab. von BECK.) SIEGFRIED.

E. **Roos**, *Zur Kenntnis des Jodothyrins.* Das aus Hammelschilddrüsen dargestellte Jodothyrin enthielt wesentlich weniger Jod, als früher analysierte Präparate, 4,4% und 0,4% Chlor, ferner 1,4% Schwefel. Dieser Jod- und Chlorgehalt blieb bei mehrmaligem Umfällen konstant. Ein Präparat lieferte C = 56,89%, H = 7,35%, 8,92% N. — *Jodhaltige Substanz aus menschlichen Schilddrüsen aus der Schweiz.* Es wurde ein dem Jodothyrin aus Hammelschilddrüsen entsprechendes Prod. aus menschlichen Schilddrüsen dargestellt, welches 1,7—1,8% Jod, 60,53% C, 8,43% H, 10,4% N, 1,4% S und 0,6% Cl enthielt. Diese Substanz besafs dieselbe Wirkung wie das Jodothyrin auf den Stoffwechsel des Hundes. — Menschliche Schilddrüsen aus Kiel lieferten eine Substanz von J = 2,58%, S = 1,4%, N = 10,03%, C = 57,04%, H = 7,28%, Cl = 0,5%. (Ztschr. physiol. Ch **25**. 1—15. 10/5. [13/2.] Freiburg i. Br. Chem. Lab. med. Abtlg.) SIEGFRIED.

G. v. Bunge, *Die Assimilation des Eisens aus den Cerealien.* Es mufste auffallen, dafs der Reis sehr viel weniger Eisen enthält, als die übrigen Cerealien. Der Grund liegt in dem Umstande, dafs das Reiskorn des Handels nicht dem Gerstenkorn oder Weizenkorn, sondern den Graupen und dem weifsen Mehle entspricht. In den Schalen der Cerealien ist die Hauptmenge des Eisens enthalten. Auf 100 g Trockensubstanz kommen:

Reis	1—2 mg	Roggen	4,9 mg
Gerstengraupen	1,4—1,5 „	Weizen	5,5 „
Weizenmehl	1,6 „	Weizenkleie	8,8 „
Gerste	4,5 „		

Die Frage, ob der tierische Organismus im stande ist, die Eisenverbb. der Kleie zu assimilieren, wurde durch Verss. an Ratten im positiven Sinne beantwortet. Sowohl der Hämoglobingehalt als das Körpergewicht der mit Kleienbrot gefütterten Tiere war erheblich gröfser als bei den mit Weizenbrot gefütterten. Da der Kalkgehalt des Kleienbrotes nicht wesentlich verschieden von dem des Weizenbrotes gefunden wurde, ist der Unterschied im Wachstum der Tiere nicht durch den Kalkgehalt verursacht. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 36—47. 10/5. [20/2.] Basel.) SIEGFRIED.

Sergej Salaskin, *Über die Bildung von Harnstoff in der Leber der Säugetiere aus Amidosäuren der Fettreihe.* Nachdem man weifs, dafs in der Leber aus kohlensaurem, bezw. carbaminsaurem Ammon Harnstoff gebildet wird, sollte unters. werden, ob die Leber die Fähigkeit hat, aus kohlenstoffreicheren Verbb., Glykokoll, Leucin, Asparagins., direkt Harnstoff zu erzeugen. Die zu dem Zwecke angestellten Durchblutungsverss. an frisch herausgeschnittener Leber wurden mit einem von S. DZIERZGOWSKI konstruierten App., der im Original ausführlich beschrieben und abgebildet ist, ausgeführt. Die Verss. haben ergeben, dafs die drei genannten Amidoss. durch die überlebende Leber in Harnstoff übergeführt werden. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 128—51. 10/5. [22/3.] Petersburg. Chem. Abtlg. d. Inst. f. exper. Med.) SIEGFRIED.

Wilhelm Sternberg, *Zur Kenntnis der Wirkung der Buttersäure und β-Oxybuttersäure.* Es sollte geprüft werden, ob die β-Oxybutters. giftig sei und vielleicht eine spezifische toxische Wirkung besäfse, die das Coma diabeticum erklären könnte. Bekanntlich ist der diabetische Harn oft sehr reich an β-Oxybutters. Während die Butters. giftig ist, ist die synthetisch dargestellte, optisch inaktive Oxybutters. nicht giftig. Sie wurde nach Aufnahme per os nicht im Harne ausgeschieden, auch waren Aceton u. die Acetessigs. so gut wie gar nicht im Harne nachweisbar. (VIRCHOW's Arch. **152**. 207—17. 10/6. Berlin. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

E. Rost, *Zur Kenntnis der Schicksale der Gerbsäure im tierischen Organismus.* Die früher (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 346; C. **97**. I. 716) aufgestellte Behauptung, dafs die dem Menschen oder Tier einverleibte Gerbs. im Harne nicht unverändert ausgeschieden wird, wird aufrecht erhalten. Das Gegenteil wäre von vornherein unwahrscheinlich, da selbst 1 Teil Gerbs., auf 100 000 Teile Harn zugesetzt, gefällt wird. In wss. Lsg. zugesetztes Tannin ist durch das LOEWE'sche Aussalzverf. noch in der Verdünnung von 1 : 60 000, durch Fällen mit Leim-, Eiweifs- oder CARPENI's Lsg. in der Verdünnung 1 : 500 000 nachweisbar. — Bei Hunden wurde nach anhaltender Verabreichung von Gerbs. die Menge der Ätherschwefelss. vermehrt gefunden. (Sitzungsber. d. Ges. z. Beförderung der gesamten Naturw. in Marburg; Centr.-Bl. f. med. Wiss. **36**. 352. 14/6. Ref. E. ROST.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner und Rudolf Rapp, *Alkoholische Gärung ohne Hefezellen.* V. Mittlg. (**98**. I. 681). Vff. teilen weitere Bestimmungen von A. und CO_2, die bei

der zellenfreien Gärung erzeugt wurden, mit; die hierbei benutzten Gärfl. hatten einen Zusatz von Kaliummetarsenit erhalten. Ferner finden Vff. ihre frühere, auf Grund von Experimenten ausgesprochene Vermutung, daſs die Zymase aus den Zellen durch W. wohl kaum ausgezogen werden kann, durch neue Verss. bestätigt. Für letztere wandten sie aus 2 u. 20 Stdn. lang gewässerter und aus gewaschener Hefe gewonnenen Preſssaft an. — Über die Wirkung verschiedener Salzzusätze wurden einige qualitative Verss. ausgeführt, welche zeigen, daſs eine etwa 10%ige Lsg. von Rohrzucker in Preſssaft auch bei Zusatz von 2,2% $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4NO_3 oder NH_4Cl oder Ammoniumazoimid nach 3 Stdn. in starke Gärung gerät. Bei $(NH_4)_2SO_4$ hindert selbst ein Zusatz von 6,7% nur wenig. Ganz anders verhält sich Ammoniumfluorid, von welchem schon 0,55% genügen, um die Gärung zu unterdrücken, wobei in der Fl. im Gegensatz zu den übrigen Salzen starke Trübung auftritt; dieses Verhalten dürfte vielleicht bei Anwendung von Fluoriden in der Spiritusindustrie zu berücksichtigen sein. Die geringe Schädlichkeit der Salze der Stickstoffwasserstoffsäure beweist von neuem, daſs es sich bei der Gärkraft des Preſssaftes nicht um die Wirkung von niederen Organismen handelt, denn Natriumazoimid unterdrückt z. B. schon in Lsg. von 0,1% das Wachstum von Sproſs- u. Schimmelpilzen, während der Preſssaft bei Ggw. von 0,36 und 0,71% Gärwirkung besaſs. — Toluol als Antiseptikum ist ohne wesentlichen Einfluſs auf die Wirkung des Preſssaftes u. besitzt genügende antiseptische Kraft.

Obwohl die Anwendung von Kaliummetarsenit als Antiseptikum den Vff. vielfach sehr gute Dienste geleistet hatte, sind sie auf einige Fälle gestoſsen, wo Zusatz von 2% dieser Substanz die Gärwirkung des Preſssaftes völlig unterdrückte. Bisher ist eine solche unregelmäſsige Wirkung des Arsenits in folgenden Fällen konstatiert: 1. Die Gärung von Glucose, Galaktose und den komplizierteren Zuckern, welche bei der Hydrolyse ausschlieſslich Glucose geben, nämlich von Maltose und Glykogen, mittels Preſssaft wird durch Arsenitzusatz verhindert. Dagegen vergärt unter gleichen Umständen Saccharose, dann ein äquimolekulares Gemenge von Glucose u. Fruktose oder auch von Glucose und Saccharose sehr rasch, so daſs also der Zusatz des zweiten Kohlehydrats die ungünstige Wirkung des Arsenits auf die Glucose aufhebt. Auch Fruktose vergärt bei Kaliummetarsenitzusatz beträchtlich langsamer, als ohne dasselbe. Der Unterschied ist viel weniger groſs, als bei den ersterwähnten Aldosen. — 2. Eine Unterdrückung der Gärthätigkeit gegenüber Saccharose infolge Arsenitzusatzes tritt ein, falls die zur Darst. des Preſssaftes verwandte Münchener untergärige Bierhefe einige Tage bei 5—10° lagerte. — 3. scheint Arsenitzusatz die zellenfreie Gärung von Saccharose durch längere Zeit dialysierten Preſssaft und durch mit W. verdünnten Preſssaft zu unterdrücken; es liegen darüber aber vorläufig nur wenige Verss. vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1084—90. 23/5. [25/4.] Hyg. Inst. München.) Prosk.

Eduard Buchner und **Rudolf Rapp**, *Alkoholische Gärung ohne Hefezellen.* VI. Mitteilung. (S. vorst. Ref.) *Preſssaft u. verschiedene Kohlehydrate.* In vorliegender Abhandlung teilen Vff. ihre Verss. über die Einw. von untergärigem Bierhefepreſssaft auf die wichtigsten natürlichen Zucker mit. Maltose, Saccharose, d-Glucose, d-Fruktose werden gleich rasch vergoren, Raffinose langsamer, noch träger d-Galaktose u. Glykogen. Gärungsunfähig für Bierhefepreſssaft sind Laktose u. l-Arabinose. Die Hydrolyse von Maltose u. Rohrzucker zu Monosacchariden führt demnach keine Verzögerung herbei. Alle diese Zuckerarten sind bei Kaliummetarsenitzusatz, wobei die für diesen Zusatz charakteristischen Unregelmäſsigkeiten auftreten (vorst. Ref.), bei Toluolzusatz u. ohne jedes Antisepticum geprüft worden, ferner in 13%iger, und wo die Löslichkeitsverhältnisse es zuliefsen, in 28%iger Lsg. Nach einigen Vorverss. scheint Hefepreſssaft auch auf Kartoffelstärke, wenngleich recht langsam, unter Entw. von CO_2 einzuwirken.

Bekanntlich vergären lebende Hefezellen Trauben- u. Fruchtsucker nicht gleich schnell, und eine gärende Invertzuckerlsg. wird allmählich linksdrehend, weil die Fructose langsamer verschwindet; Preſssaft wirkt aber gleichmäſsig auf beide Zucker. Vielleicht deutet dieser Unterschied darauf hin, daſs Glucose rascher durch die Zellmembran diffundiert, als Fruktose und dadurch schneller mit der Zymase der lebenden Zellen in Berührung kommt. Die Vergärung von Glykogen durch Preſssaft steht im Gegensatz zum Verhalten der lebenden Bierpreſshefe, wie Vff. schon früher (98. I. 682) erwähnt haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1090—94. 23/5. [23/4.] Tübingen u. München.) PROSKAUER.

A. Wróblewski, *Was ist Osborne'sche Diastase?* In Erwiderung der OSBORNE'schen Ausführungen (98. I. 898) bestreitet Vf., daſs er die Diastase für eine Proteose gehalten habe; in seiner Klassifikation der Proteïnstoffe seien Enzyme von den Proteosen ganz getrennt. Die Diastase steht den Albumosen ziemlich nahe, was auch nach den Ergebnissen der zuverlässigeren Arbeiten für manche andere Enzyme gilt. Die vom Vf. beschriebenen Präparate konnten ihrer Darstellungsweise u. ihren Rkk. nach nur einen albumoseähnlichen Proteïnkörper enthalten. Vf. schlieſst aus den Angaben von OSBORNE, daſs das Araban aus den Präparaten des letzteren nicht fortgeschafft wurde, daſs dieselben ein Gemenge darstellten und nicht reiner als diejenigen von LINTNER u. LOEW waren.

Hinsichtlich der Wirksamkeit der Präparate, bemerkt Vf., daſs, solange die Diastase in ganz reinem Zustande nicht genau untersucht ist, ihre amylolytische Wirksamkeit keinen genauen Maſsstab für die Reinheit der Präparate abgiebt, weil diese Wirksamkeit von so mannigfachen Umständen u. vor allem von der Ggw. der Neutralsalze abhängig ist, so daſs z. B. die dialysierten Präparate schwächer wirken, als die nicht dialysierten. Vf.'s Präparate waren in dieser Beziehung sehr weit gereinigt; er beobachtete oft, daſs die Löslichkeit der Proteïnstoffe u. Kohlehydrate vom Salzgehalte der Lsg. abhängig ist. In sehr salzarmen Lsgg. ist es beinahe unmöglich, viele von diesen Subst. mit A. niederzuschlagen, und dann ist keine Rede von einer Löslichkeit nur in einem 50—60%igen A. Die OSBORNE'schen Präparate waren, da sie auch nach der Dialyse nur in einem 50—60%igen A. l. waren, nicht weit genug gereinigt worden, so daſs sie nicht wenig von den Mineralstoffen enthielten. „OSBORNE hat wohl ohne Umstände Mineralstoffe zugesetzt, um die Wirksamkeit seiner Präparate zu erhöhen." (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1127—30. 23/5. [21/4.*] K. K. allg. Unters.-Anst. f. Lebensm. Krakau.) PROSKAUER.

A. Wróblewski, *Über die chemische Beschaffenheit der amylolytischen Fermente.* (Vorl. Mittlg.) *Diastase.* In Ergänzung früherer Mitteilungen über Diastase (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2289; C. **97**. II. 1188) sind weitere Verss., dieses Enzym darzustellen, und zwar mittels der fraktionierten Aussalzung, unternommen worden. Beim Sättigen mit NaCl oder Na_2SO_4 unter Zusatz von wenig Essigs. oder sogar Salzs. und Erwärmen bis 60° entsteht kein Nd. Wenn aber zu einer Lsg., welche Diastase neben dem Araban enthielt, und aus dem Malze, wie früher beschrieben, dargestellt wurde, tropfenweise eine gesättigte Lsg. von Ammonsulfat zugefügt wurde, so trat ein Moment ein, wo die vorher vollkommen klare Fl. nach dem Zusatz neuer Mengen des Reagens getrübt wurde. Diese Trübung sammelt sich in Form von gelblichen Flöckchen auf dem Boden des Gefäſses an. Die Fl. enthielt ca. 50% $(NH_4)_2SO_4$ in Lsg. Der Nd. war Präparat 1. Das Filtrat wurde auf 60% $(NH_4)_2SO_4$ gebracht; der hier erhaltene Nd. war Präparat 2. Das Filtrat von diesem Nd. wurde mit gepulvertem $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt und so Präparat 3 erhalten. Im letzteren war nur das Pentosan, in 2 ein Gemisch von Pentosan mit Diastase und in 1 nur Diastase enthalten. Ein Tropfen der Lsg. von Nd. 1 invertierte 0,1 g l. Stärke in 2—3 Min. Die reine Diastase ist in W. l., gerinnt beim Aufkochen ihrer Lsg. weder direkt, noch

bei Ggw. von Essigs. oder Salzs. Erst nach dem Zusatz größerer Mengen Salzs. gerinnt sie beim Aufkochen in Form von leichten, feinen Flöckchen. Sie giebt die MILLON'sche Rk. leicht u. sehr deutlich, ebenfalls die Xanthoproteïnrk.; die Biuretrk. erscheint mit der Rosafarbe und einem amethystvioletten Ton; $HgCl_2$ liefert keinen Nd., nur eine leichte Trübung, die auf Zusatz von NaCl verschwindet. Gerbs. bewirkt eine voluminöse Fällung, die in sehr verd. Natronlauge l. ist; diese Lsg. invertierte Stärke auch bei Ggw. von Gerbstoff. Die Diastase ist ein Proteïnstoff, welcher von den bekannten Proteïnkörpern den Proteosen am nächsten zu stehen scheint (l. c.). Das Präparat 1 enthielt keine Kohlehydrate u. keinen fremden Proteïnkörper, nur Ammonsulfat. Ermittelt ist noch nicht, ob die gelbliche Färbung dieses Präparates der Diastase eigen ist. — Eine sorgfältig hergestellte, durch viertägiges Dialysieren vom Ammonsulfat befreite Diastase enthielt 16,53% N.

Takadiastase. In ähnlicher Weise, wie für die Diastase, wurde der Beweis der Proteïnnatur auch für ein vom Aspergillus oryzae erzeugtes Ferment, die Takadiastase — aus der Kultur des Pilzes auf Weizenkleie — geliefert. 300 g eines Rohpräparates, mit 44% Aschengehalt, mit 1 l W. zerrieben, gab mit A. einen bräunlichen, klebrigen Nd., der nach Erwärmen mit Salzs. alkal. Cu-Lsg. reduzierte. In der Lsg. wurden mittels des BRÜCKE'schen Reagens die Kohlehydrate von den Proteïnstoffen getrennt. Eine kleine Menge des Kohlehydrates, das aus dem Filtrate von dem mit Jodkaliumquecksilberjodid erzeugten Nd. erhalten wurde, gab mit HCl und Phloroglucin eine kirschrote Färbung (Pentosen) und mit Bleiessig einen Nd. Nach dem Lösen des erwähnten bräunlichen Nd. in W., Aussalzen mit $(NH_4)_2SO_4$ u. nach so lange fortgesetztem Dialysieren, bis die Fl. keine Rk. mit $BaCl_2$ gab, Fällen u. Auswaschen mit A. und Ä. wurde ein amylolytisch wirkendes, gelbes Prod. gewonnen. Ob diese Takadiastase mit der Malzdiastase identisch ist, soll noch festgestellt werden.

Invertin. Die bisherigen N-Bestimmungen sprechen dagegen, daſs Invertin ein Proteïnstoff sein könnte. Ein aus einem (Preſshefe-) Invertinpräparat von MERCK nach dem Fällen der Proteïnstoffe durch BRÜCKE'sches Reagens gewonnenes Prod. enthielt beträchtliche Mengen von einem Kohlehydrat, das nach den bisherigen Beobachtungen mit keinem der bekannten Kohlehydrate identisch zu sein scheint. Es reduziert FEHLING'sche Lsg. nur nach dem Aufkochen mit HCl, wird von Bleiacetat gefällt, von $(NH_4)_2SO_4$ ausgesalzen, giebt keine Jodrk., mit Salzs. und Phloroglucin nur Braunfärbung u. dreht nach rechts; die Rechtsdrehung ist nach der Invertierung nur ganz gering. Das Kohlehydrat wirkt nicht invertierend, dialysiert schwer, aber leichter als die Proteïnstoffe. 60 g des MERCK'schen Präparates wurden zur Darst. reinen Invertins mit 600 g W. zerrieben; im Filtrate wurde mit A. ein Nd. erzeugt, der in W. gel., mit Ammonsulfat ausgesalzen und durch Dialyse gereinigt wurde. Das Prod. enthielt kein Kohlehydrat, lieferte die MILLON'sche u. Biuretrk., invertierte Rohrzucker sehr stark, so daſs ein Tropfen seiner Lsg. in 3 Minuten bei 38° ca. 3 g Rohrzucker in der Lsg. spaltete. — Eine kleine Menge Invertin erhielt Vf. auch aus der Preſshefe direkt durch Ausziehen mit 20%igem A. und Reinigen nach obigen Methoden. Das Vorhandensein eines Kohlehydrates in den wenig gereinigten Invertinpräparaten erklärt den bisher gefundenen niedrigen N-Gehalt.

Die Thatsachen, welche Vf. hier ermittelt hat, sprechen dafür, daſs, entgegen der HÜFNER'schen Hypothese, die amylolytischen Enzyme keine Oxydationsprodd. der Eiweiſsstoffe bilden. Daſs zur enzymotischen Wirkung Sauerstoff nicht notwendig sei, ersieht man schon aus den Unterss. von GODLEWSKI und POLZENIUSZ (Anz. d. Akad. Wissensch. Krakau. Juli 1897) „über Alkoholbildung bei der intramolekularen Atmung höherer Pflanzen", welche bewiesen haben, daſs die Diastase u. das Invertin ohne Luftzutritt in den Erbsensamen entstehen u. ihre Wirkung ausüben können.

Die Thatsache, daſs Diastase, Takadiastase u. Invertin in Begleitung von Kohlehydraten angetroffen werden, welche gewisse ähnliche, physikalische Eigenschaften wie

diese Körper besitzen, könnte die Frage, ob diese Kohlehydrate, wenn sie auch unwirksam sind, doch bei Wirkung der Fermente eine für uns noch unbekannte Rolle spielen, entstehen lassen. Aufser den oben erwähnten Verss. spricht aber auch die Thatsache dagegen, dafs ein verwandtes Enzym, das Ptyalin, von keinem Kohlehydrat begleitet wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1130—36. 23/5. [21/4.*] K. k. allg. Unters.-Anst. f. Lebensm. Krakau.) PROSKAUER.

Jokichi Takamine, *Eine einfache quantitative Bestimmung des diastatischen Vermögens.* Vf. empfiehlt seine schon lange in der Praxis von ihm benutzte Methode, die leicht und schnell auszuführen ist. Sie gründet sich auf die grofse Beständigkeit des diastatischen Vermögens der Takadiastase, die Vf. als Normallsg. benutzt, und auf die Thatsache, dafs innerhalb gewisser Grenzen die Schnelligkeit der diastatischen Umwandlung der Stärke direkt proportional der Menge der angewandten diastatischen Substanz ist. Nach LINTNER oder JUNK bestimmt man das diastatische Vermögen einer Takadiastaselsg. und stellt dann mittels dieser und gleicher Mengen Stärkekleister durch Zusatz von Jodlsg. eine Farbenskala auf, die man zum Vergleich und zur Bestimmung des diastatischen Vermögens der zu untersuchenden Substanz benutzt. — In Bezug auf die Einzelheiten bei der Ausführung dieser Methode mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 437—38. 31/5. [22/4.*].) ROTH.

H. W. Conn, *Bakterien in der Milchwirtschaft. XI. Weitere Untersuchungen über Geschmack, Aroma und Säure beim Reifen des Rahms.* Vf. stellte Verss. in der Praxis an, welche folgende Resultate ergaben: Von den etwa 100 gefundenen Bakterienarten sind die meisten indifferent, die wenigsten schädlich für gute Butterqualität durch Geruchs- oder Geschmacksverschlechterung zu nennen. Nicht alle Bakterien, die den Rahm sauer machen, erzeugen Wohlgeschmack, und nicht alle, die Wohlgeschmack erzeugen, erzeugen auch S. Säuerung und Wohlgeschmack ist also nicht denselben Organismen zuzuschreiben. Das Aroma ist nach Vf.'s Ansicht auf Eiweifszersetzung zurückzuführen. Auch Wohlgeschmack und Aroma rühren nicht von einerlei Spezies her. Mai u. Juni, die besten Buttermonate, bringen auch die meisten Rahmbakterien hervor. Unter den öfters von ihm beobachteten Bakterien führt Vf. verschiedene Fäulniserreger an, die aus frischer und älterer Milch, sowie aus dem Schmutz stammen, der während des Melkens von der Kuh gefallen ist. Vf. isolierte unter anderen auch den Bacillus des beliebten „Nufsgeschmackes" der Butter. (Store's Agricultural Experiment Stat. **1896**. 17—44; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **1898**. 417—19. [Referent L. v. WISSELL].) HAEFCKE.

F. Bordas, Joulin u. de Raczkowski, *Bitterkeit des Weines.* Der die Bitterkeit des Weines verursachende Bacillus besitzt eine endständige Spore und an einer seiner Extremitäten Wimpern, zeigt sehr lebhafte Bewegungen und pflanzt sich in kaliumnitrathaltigen Medien sehr rasch fort, ohne jedoch das Salz zu reduzieren, giebt in Peptonlsgg. kein Indol u. koaguliert Milch. Es widersteht trockener Hitze von 100° und gedeiht am besten bei Temperaturen von 25—37°. Die Vff. geben Analysen von Pepton- und kohlehydrathaltigen Nährfll., die einen Monat lang der Einw. des Bacillus ausgesetzt waren u. je nach der Art des Kohlehydrats wechselnde Mengen organischer SS. zeigen, welche letzteren gleichzeitig mit der Bitterkeit bei Ggw. von Calciumcarbonat bedeutend anwachsen. Vergleichsanalyse zweier Proben desselben Weins, von denen die eine durch Einsäen des Bacillus bitter gemacht wurde, zeigen, dafs der letztere Bernsteins., Essigs. u. Butters. hervorbringt, u. zwar hauptsächlich auf Kosten des Glycerins. Die Menge des Weinsteins nimmt etwas ab, und zuweilen wird aus der Glucose Milchs. gebildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1291—93. [2/5.*].) POSNER.

O. Künnemann, *Über denitrifizierende Mikroorganismen:* Vf. unternahm es in Gemeinschaft mit TH. PFEIFFER, im Stallmist und im Ackerboden Mikroorganismen nachzuweisen, bei deren Lebensthätigkeit salpeter- oder salpetrigsaure Salze unter Entbindung von freiem Stickstoffgas zerstört werden. Vf. bearbeitete den bakteriologischen Teil dieser Aufgabe. Die auf die Isolierung denitrifizierender Bakterien aus Pferdemist, Rindermist und Stroh bezüglichen Unterss. lassen sich folgendermafsen zusammenfassen: 1. Im Pferdemist finden sich regelmäfsig denitrifizierende Mikroorganismen, und zwar gewöhnlich zwei Arten, deren eine auch auf Stroh gefunden wird. Der nur aus Pferdemist isolierte Mikroorganismus zerstört in Symbiose mit dem Bakterium coli den Salpeter und ist identisch mit dem von BURRI und STUTZER gezüchteten Bacillus denitrificans I. Der im Pferdemist und Stroh gefundene Mikroorganismus ist eine Varietät des von BURRI und STUTZER von Stroh isolierten Bacillus denitrificans II. — 2. Im Rindermist sind denitrifizierende Mikroorganismen nicht regelmäfsig vorhanden; die isolierten sind identisch mit dem Bacillus denitrificans I. Bacterium coli (BURRI und STUTZER). — 3. Die Salpeterverluste, welche unter der Lebensthätigkeit der fraglichen Bakterien entstehen können, sind nicht unbedeutend, geringer bei mangelhaftem Gehalt des Nährbodens an organ. Substanz. In Nährbouillon mit bis zu 0,7% Salpeter wurde von dem Bacillus denitrificans I. + Bacterium coli sämtlicher vorhandener Salpeter zerstört, von dem Bacillus denitrificans II. gleichfalls in Nährbouillon mit einem Salpergehalt bis zu 0,8%. — 4. Luftabschlufs, sowie reichliche Luftzufuhr wirken für die Denitrifikationsvorgänge durch Bacillus denitrificans I. hemmend, für die durch den Bacillus denitrificans II. sind sie bedeutungslos. — 5. Die Schwefels. ist aufserordentlich geeignet, die Denitrifikation zu verhüten. In Nährlösungen mit 0,17% Schwefels. findet ein Wachstum der fraglichen Mikroorganismen nicht statt. — Die mit Erdproben von verschiedenen Gegenden angestellten Unterss. führten zu folgenden Resultaten: 1. Im Ackerboden sind ziemlich regelmäfsig denitrifizierende Mikroorganismen vorhanden, und zwar gewöhnlich andere Arten als die im Miste vorkommenden. — 2. Als denitrifizierende Bakterien des Ackerbodens ergaben sich der Bacillus pyocyaneus, der Bacillus fluorescens liquefaciens und ein bisher nicht beschriebener Mikroorganismus, der Bacillus denitrificans III. — Die Salpeterverluste, welche durch die bezeichneten denitrifizierenden Erdbakterien entstehen können, sind ebenso erheblich, wie diejenigen durch die denitrifizierenden Mikroorganismen des Mistes. — 4. Die Schwefels. wirkt, wie für die denitrifizierenden Bakterien des Mistes, ebenso auch für die denitrifizierenden Erdbakterien stark entwickelungshemmend. In Nährlsgg. mit 0,17% Schwefels. tritt kein Wachstum ein. (Landw. Ver.-Stat. **50**. 65—113. Jena. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

O. Müller, *Über Versuche mit Ferrisulfat zur Abtötung der denitrifizierenden Mikroorganismen des Stallmistes und der Erreger der Rotlauf- und Schweineseuche.* Das der Prüfung vom Vf. unterzogene Material ist ein zum gröfsten Teil aus Ferrisulfat bestehendes Pulver, welches von der Firma MEYER u. RIEMANN in Hannover-Linden in den Handel gebracht wird. Vf. stellte fest, dafs es mit Sicherheit gelingt, alle in einer schwach alk. Nährlsg. gezüchteten denitrifizierenden Bakterien nach Zusatz von 1 g des fragl. Präparates zu 10,0 jener Kulturflüssigkeit innerhalb 24 Stdn. abzutöten, dafs in neutralen aber schon geringere Konzentrationen bei gleicher Einwirkungsdauer zur Abtötung derselben genügen. Als denitrifizierende Bakterien wurden in den Rahmen der Verss. gezogen: Bacillus denitrificans I., II. und III., Bacillus pyocyaneus und Bacillus fluorescens liquefaciens.

Die Verss. mit Dünger ergaben, dafs die Anwendung des Präparates in Lsg. zweckmäfsiger ist als in Pulverform. Es gelang Vf. mit Sicherheit, 100 g Dünger, gleichgültig ob feucht oder trocken, mit 40 g einer 5%igen Lsg., d. h. also mit 2 g des Präparates zu desinfizieren. Bezüglich der in die Unters. hereingezogenen Bak-

terien des Rotlaufs, bezw. der Schweineseuche ergab sich, daſs ein Gehalt von 0,5, resp. 0,44 des Präparates hinreicht, um dieselben vollkommen in der Entw. zu hemmen, bezw. sie abzutöten.

Das fragliche Ferrisulfat ist ein feines Pulver von schmutzig-weiſser Farbe; geruchlos; von stark s. Rk.; von adstringierendem Geschmack; verhältnismäſsig stark hygroskopisch; mit 9—10 Tln. W. giebt es eine trübe Lg., die sich allmählich rötlich färbt und einen aus Fe_2O_3 bestehenden Bodensatz bildet. Zus.: 66,18% Ferrisulfat; 5,4% SO_3; 5,30% Ferrosulfat; 1,32% in W. unl. Rückstand. Vf. schreibt die desinfizierende Wirkung teils der Schwefels., teils den übrigen Bestandteilen, den Eisensalzen, auf Grund seiner Unterss. zu. (J. Landw. **46**. 207—32. Jena. Landw. Vers.-Stat., tierphysiol. Abtlg.) HAEFCKE.

Otokar Laxa, *Über einen thermophilen Bacillus aus Zuckerfabriksprodukten.* Die Frage, ob die wiederholt beobachtete sogen. Schaumgärung der eingekochten Nachprodd. eine wirkliche, durch ein Ferment herbeigeführte Gärung sei, oder bloſs eine chemische Zers. ohne Beihilfe von Mikroben, wird heute im letzteren Sinne als gelöst betrachtet. Vf. hat jedoch unter Berücksichtigung thermophiler u. thermogener Bakterien den Prozeſs der Schaumgärung einer erneuten Prüfung unterworfen. Aus einer Probe von Schaum, der durch Aufwallen eingekochter hinterer Sirupe in Krystallisationsgefäſsen entstanden war, fand Vf. einen thermophilen Bacillus, welcher seinen Gröſsenverhältnissen nach dem Bac. proteus Zenkeri ähnlich war, Sporen bildete, auf Glycerinagar charakteristisch wuchs und sich erst bei 25° zu entwickeln vermochte. Nahe bei 58° nahm das Wachstum ab, bei 58° hörte es auf. Trockener u. feuchter Wärme gegenüber war der Bac. sehr widerstandsfähig; er wuchs in schwach sauren, neutralen und alkal. Medien, war fakultativ anaërob u. gedieh besonders in zuckerhaltigen (Saccharose enthaltenden) Nährfll. sehr üppig unter Gasentw. 40% Saccharoselsgg. gestatteten noch ein üppiges Wachstum. Ebenso verhielten sich andere Kohlehydrate; in Arabinose- u. Rhamnoselsgg. bildete er SS. In den Kulturfll. fand Vf. CO_2 u. Milchs.; wahrscheinlich sind auch flüchtige Fettss. vorhanden. Der Bacillus erzeugte in Peptonlsg. bei Abwesenheit von Zucker NH_3, desgleichen in Asparaginlsg., und reduzierte Nitrate zu Nitriten. Saccharose wird invertiert. Denselben Bacillus traf Vf. auch bei Unters. des in einer Rohrzuckerfabrik im Dicksafte und einer Füllmasse entstandenen Schaumes an.

Vf. ist es vorläufig nicht geglückt, durch Infektion von Dicksäften und Füllmassen von normaler Zus. und gänzlich gesundem Aussehen mit Reinkulturen des beschriebenen Bacillus die Schaumgärung herbeizuführen. Bei Saccharoselsg. unter Bouillonzusatz wurde ein Prozeſs durch den Bacillus hervorgerufen, bei dem die B. von Schaum auf der Nährstoffoberfläche konstatiert wurde. Die Frage, ob der Bac. in der That die Schaumgärung veranlaſst, muſs daher noch durch weitere Verss. entschieden werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 362—67. 8/5. [19/2.] Prag. Hyg. Inst. des Prof. KABRHEL.) PROSKAUER.

J. Laborde, *Über die Fermente der Weinkrankheiten.* Vf. hat eine Anzahl sog. umgeschlagener Weine, ferner bittere Weine bakteriologisch untersucht und dabei zugleich auf Hefen und Pilze, die sich besonders in jungen Weinen vorzufinden pflegen, geachtet. Die isolierten Bakterienkolonien hatten nie die Gelatine verflüssigt u. bestanden aus zwei Gruppen von Mikroben: 1. solche, welche tief in die Gelatine eingedrungen waren, und 2. solche, welche auf der Oberfläche gelagert blieben. Die Bakterien der bitteren Weine gehörten der zweiten Gruppe an, der Vf. einen mehr aërobiotischen Charakter zuerteilt, wogegen die gesunden und ungeschlagenen Weine Kolonien von Bakterien aus beiden Gruppen lieferten. Das sogen. Mannitferment von GAYON u. DUBOURG gehört in die erste Gruppe von fakultativ anaërobiotischem Charakter.

In Süfswein oder in gezuckertem Hefew. erzeugten die isolierten Bakterien reichlich Gas (CO_2); der Zucker verschwand in Mengen von 30—50 g in drei und mehr Wochen bei 32°, die Fll. enthielten Mannit u. reicherten sich an fixen u. flüchtigen SS. an. Unter den ersteren befand sich hauptsächlich Milchs., unter letzteren Essigs. neben höheren Homologen. Obwohl die verschiedenen Fermente aus mannitfreien Weinen herrührten, waren sie doch fähig, eine Mannitfermentation des Zuckers hervorzurufen, die sich keineswegs von derjenigen unterschied, welche man bereits kannte und unter Entw. von CO_2 vor sich geht. Diese letztere findet auch, und zwar sehr reichlich, mit dem Ferment von Gayon und Dubourg statt, wenn man dasselbe in einer luftfreien, aber CO_2-gesättigten Fl. zum Wachstum bringt. Die Gasentw. scheint sich zum Nachteil der Mannitbildung zu produzieren. Sinkt die Zuckermenge unter eine bestimmte Grenze, so hört die B. von Mannit auf, wie dies an Weinen mit 9‰ Zuckergehalt (aus 4‰ Glucose u. 5‰ Lävulose bestehend) beobachtet werden konnte. CO_2, fixe und flüchtige SS. bilden sich aber noch dabei.

Entwickeln sich diese Fermente gleichzeitig mit Hefe in Most, so hängt ihre Wirkung von ihrer eigenen und der Aktivität der Hefe ab. Ist letztere durch die Temperatur geschädigt, so gewinnen jene die Oberhand und beeinflussen den Zucker je nach dem Verhältnis, in dem er sich gerade vorfindet. Man erhält dann Weine mit allen Eigenschaften der mannithaltigen. Nachdem die Fermentation beendet ist, werden die Mikroben, welche vornehmlich anaërobiotisch sind, inaktiv und fallen zu Boden, wobei sich der Wein klärt. Die fakultativ Aërobioten dagegen trüben ihn, da sie suspendiert bleiben und sich auch an der Oberfläche entwickeln, wo sie als Essigbildner auftreten. Vf. setzt seine Verss. fort. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1223—26.) Proskauer.

Gino Galeotti, *Beitrag zur Kenntnis der bakteriellen Nukleoproteïde.* Aus den Reinkulturen eines dem Bacillus ranicidus von Ernst sehr ähnlichen Mikroorganismus, den Vf. anläfslich einer unter den Schildkröten des Laboratoriums ausgebrochenen Epidemie isolieren konnte, wurde eine phosphorhaltige Substanz isoliert, die unl. in W. und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, l. in Alkalien, teilweise l. in 10%iger Kochsalzlsg. Es fällt aus der alkal. Lsg. durch SS., ferner durch die Salze der Schwermetalle, A., Tannin und durch Sättigen mit Magnesium- u. Ammoniumsulfat. Sie giebt keine Biuretrk., aber die Millon'sche u. die Xanthoproteïnreaktion. Die Substanz hinterläfst bei der Pepsinverdauung einen phosphorreichen Rückstand und bewirkt, in einer 1%ig. Natriumcarbonatlsg. gel., zu 10—20 ccm einem Kaninchen in die Jugularis gespritzt, sofortigen Tod durch Gerinnung des Blutes im ganzen Gefäfsstamm. Sie wird daher als ein *Nukleoproteïd* aufgefafst. N = 12,1%, P = 1—1,8%.

Ferner wird über das Verhalten des Nukleoproteïdes gegenüber verschiedenen Farbstoffen berichtet. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 48—63. 10/5. [26/2.] Florenz. Lab. f. allgemeine Experimentalpathologie des Instituto di Studi superiori.) Siegfried.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Lunge, *Über Abwässer der Ammoniaksodafabrikation.* Vf. stimmt der widerlegenden Antwort H. Schreib's (Z. angew. Chem. **1898**. 274; C. **98**. I. 1042) auf Jurisch's Äufserungen über obige Frage völlig bei u. verwahrt sich gegen eine Entstellung, die Jurisch untergelaufen sei, indem dieser behauptete, Lunge betrachte es als sein Verdienst, die dritten Dezimalen analytischer Resultate anderer zu bestätigen und müsse daher auch der 0,004% betragenden NH_3-Gehalt der Abwässer der Fabrik La Madelaine gleich 0 setzen. Vf. zeigt, dafs er überflüssige Dezimalen dann streiche, wenn das analytische Verf. diese nicht verbürge, dafs man aber beim

NH_3 noch 0,000001% in Wässern beachte und genau bestimmen könne. (Z. angew. Chem. **1898**. 488—89. 24/5. [Mai.] Zürich.) HEFELMANN.

Dunbar u. E. Orth, *Versuche zur Enteisenung von Brunnenwasser.* Vff. verfolgen im ersten Teil ihrer Verss. den Zweck, ein möglichst billiges und einfaches Verf. zur Reinigung stark eisenhaltigen Grundwassers ausfindig zu machen, welches auch für die ärmeren Klassen der Landbevölkerung in kleinen Haushaltungen anwendbar sein soll. Es wurden Verss. mit Sandfiltern u. mit Tauchfiltern einfachster Konstruktion angestellt, welche sehr günstige Resultate ergaben. Ferner wurde der SALBACH-PIEFKE'sche Lüfter mit nachfolgender Filtration einer Prüfung unterzogen und vergleichende Verss. unter Anwendung von Mammutpumpe, Kolbenpumpe, KÖRTING'schem Lüfter, KRÖHNKE-Filter und KRÖHNKE-Verfahren angestellt. Diese Verss. zeigen, daſs man in Fällen, wo die Errichtung eines Lüfters Schwierigkeiten bereitet, denselben durch eine Druckluftpumpe oder ein Dampfluftgebläse ersetzen kann. Um gleichzeitig mit der Enteisenung auch eine Herabsetzung der Härte zu erzielen, empfiehlt sich das Verf. von KRÖHNKE, in der Ausführung, daſs man das durch eine gewöhnliche Kolbenpumpe oder eine Mammutpumpe in ein Reservoir geförderte W. mit Eisenvitriollsg. und Kalk versetzt, nach Verteilung der Chemikalien eine halbe Stunde wartet und dann filtriert; bei sofortigem Filtrieren ist die Enteisenung zwar vollständiger, die Herabsetzung der Härte jedoch geringer. (J. f. Gasbel. **41**. 285—89. 30/4. 304—9. 7/5. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) MEYER.

H. R. C. A. van der Pluijm, *Enteisenung von Trinkwasser.* Von LÜBBERT (Z. Hyg. **22**. 398; C. **96**. II. 594) wurde zur Befreiung des Trinkwassers von Eisen mit Erfolg Tricalciumphosphat verwandt. Zur Bewältigung gröſserer Wassermengen eignet sich die Methode in dieser Form nicht, da das sich amorph abscheidende Ferrohydrocarbonat bald eine schwer durchlässige Schicht bildet. Vf. verfuhr nun mit Erfolg in der Weise, daſs er Bimssteinstücke zunächst in einer Lsg. von Natriumphosphat und dann in einer Lsg. von $CaCl_2$, die mit etwas NH_3 versetzt war, auskochte. Hierdurch wird einerseits ein grobkörniges Filtermaterial erhalten und andererseits das Phosphat dem W. in einer sehr groſsen Oberfläche dargeboten. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**. 99—103. 14/9. 1897. Utrecht.) MUHLERT.

W. J. Dibdin u. G. Thudichum, *Die Behandlung von Abwässern, die Zuflüsse aus Fabriken enthalten, mit Bakterien.* DIBDIN hat (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 915; C. **96**. I. 272) über Verss. zur Reinigung von Abwässern berichtet, bei denen durch Schaffung geeigneter Bedingungen zum Wachstum von Mikroorganismen die organ. Substanz erheblich vermindert und der Albuminoidstickstoff fast völlig in Nitrite u. Nitrate verwandelt worden ist. Diese Verss. sind im groſsen Maſsstabe mit sehr günstigem Erfolge seit drei Jahren fortgesetzt worden. Da die Hauptverss. die Abwässer einer Stadt ohne erhebliche Gewerbethätigkeit betrafen, wurden besondere Verss. mit Abwässern angestellt, die zum Teil aus Gerbereien, Brauereien, Brennereien, Gasfabriken, Seifenfabriken, Papierfabriken und Margarinefabriken stammten. Auch hier erwies sich im allgemeinen das Verf. der Vff. sehr wirksam. Stark saure und stark alkal. Rk. der Wässer müſste durch Neutralisation der Wässer beseitigt werden; Eisen müſste, wenn es in groſser Menge vorhanden ist, durch Kalk gefällt werden. Wenn aber die gewerblichen Abwässer nicht allzu sehr überwiegen, kann die Behandlung die gleiche sein, wie bei rein häuslichen Abwässern. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 315—19. 30/4. [4/4.*] London. Section.) BODLÄNDER.

M. Siegfeld, *Über die latente Färbung der Margarine mit Sesamöl.* Nach Bundesratsbeschluſs wird Margarine mit Sesamöl versetzt und bei der Prüfung durch die mit Furfurol und Salzs. auftretende Rotfärbung identifiziert. Die vom Reichsgesundheitsamt vorgeschriebene Prüfung läſst jedoch den sehr erheblichen Einfluſs

der Temperatur aufser Acht. Zur Erzielung einheitlicher Resultate ist es nach den Verss. des Vf.'s notwendig, die Prüfung bei höherer Temperatur (70°) vorzunehmen, weil man je nach der Temperatur der Luft und des zu untersuchenden Fettes, je nach der Höhe des F. desselben, bei demselben Gehalte an Sesamöl eine sehr verschieden starke Färbung erhält. Ferner wird gezeigt, dafs bei einer Butter, welche aus der Milch mit Sesamkuchen gefütterter Kühe gewonnen ist, thatsächlich ebenfalls die BAUDOUIN'sche Rk. erhalten wird. Die Stärke der Rk. ist hier abhängig von nicht kontrollierbaren physiologischen Umständen, da bei einer kürzeren Fütterungsperiode mit Sesamkuchen eine stärkere Rk. erhalten wurde, als bei einer längeren. Die Rk. tritt noch längere Zeit nach dem Aufhören der Sesamfütterung — in einem Falle noch nach 20 Tagen — ein. Vf. ist der Ansicht, dafs der Wert des Sesamölzusatzes zur Erkennung der Margarine durch diesen Umstand wesentlich herabgesetzt wird. (Chem.-Ztg. **22**. 319—21. 20/4. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) MEYER.

Camerer und **Söldner**, *Die Bestandteile der Frauenmilch und Kuhmilch.* In Fortführung früherer Unterss. (Z. Biolog. **33**. 43; C. **96**. I. 863; Z. Biolog. **33**. 535; C. **97**. I. 65) teilen Vff. neue Analysen mit u. zeigen, dafs die Behauptung PFEIFFER's, dafs die Frauenmilch aufser Caseïn keine stickstoffhaltigen Stoffe enthalte, unrichtig ist. Die Stoffe, welche PFEIFFER für Eiweifs hielt, sind nur zu 60% Eiweifsstoffe, zu 40% unbekannte, zum Teil stickstoffhaltige Substanzen. Aufserdem enthalten 100 ccm Frauenmilch etwa 11 mg Stickstoff als Harnstoff und Ammoniak. Die unbekannten Stoffe der Frauenmilch sind entweder stickstoffärmer als Eiweifskörper oder setzen sich aus stickstoffhaltigen und stickstofffreien Körpern zusammen. (Z. Biolog. **36**. 277—313. Urach und Stuttgart.) SIEGFRIED.

Edmond Bonjean, *Über das natürliche Vorkommen grofser Mengen von Kalium- und Natriumchlorid im Traubensaft und im Wein der salzreichen Gegenden der Provinz Oran.* Der in Frankreich gesetzlich zulässige Maximalgehalt an Chlor beträgt 0,607 g im Liter (= 1 g NaCl), doch gewinnt man in Algier absolut reine Weine von viel höherem Chlorgehalt. Vf. untersuchte die Prodd. aus Trauben, welche von den Ufern der Salzseen in der Provinz Oran: Misserghin, Bon-Ya-Cor u. a. stammen, u. findet bis zu 4,552 g Chlor im Liter. Eine Probe ergab z. B. 4,552 g Chlor, 3,591 g K_2O u. 2,291 g Na_2O. Die Resultate zeigen die leichte Absorption von Chloriden aus dem Erdboden u. die Möglichkeit eines hohen Chlorgehaltes in frischem, sowie in vergorenem Traubensaft, ohne dafs eine Verfälschung stattgefunden hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1275—77. [2/5.*].) POSNER.

A. Mc Gill, *Über die Volumkonzentration der kondensierten Milch.* In England legte man bisher der Berechnung den Trockensubstanzgehalt zu Grunde, was natürlich zu falschen Vorstellungen führen mufste, weil zur Darst. kondensierter Milch nicht nur Vollmilch, sondern auch teilweise entrahmte Milch, ja sogar auch Magermilch verwendet wird. Rationell ist es daher, die Berechnung auf die fettfreie Trockensubstanz zu gründen. Die Volumkonz. bei zwei englichen Handelsmarken betrug 4,01 u. 4,75.

Wenn n die fettfreie Trockensubstanz normaler Milch bedeutet, n_1 die fettfreie Trockensubstanz der Probe, d = D. normaler Milch, d_1 = D. der Probe, f Fett der verarbeiteten Milch, f_1 Fett der Probe u. c die Volumkonz., so ist:

$$c = \frac{n_1 \times d_1}{n \times d} = \frac{n_1 \times d_1}{8{,}5 \times 1{,}03} = \frac{n_1 \times d_1}{8{,}755}$$

$$\text{und } f = \frac{n \times f_1}{n_1} = \frac{8{,}5\, f_1}{n_1}$$

(Analyst **23**. 128—29. Mai. [15/1.] Ottawa. Lab. of the Inl. Revenue Dep.) HEFELM

E. Ludwig, *Erfahrungen über das Verhalten der Nickelgeschirre im Haushalte.* Schon im Jahre 1895 hat sich Vf. gutachtlich für die Zulassung der Ni-Kochgeschirre zum allgemeinen Gebrauche ausgesprochen, kurz vorher hatte sich Fl. Kratschmer in gleichem Sinne geäufsert. Bei dem Widerstreite der Meinungen, der in der Ni-Frage zur Zeit noch herrscht, hat Vf. im eigenen Haushalt Verss. angestellt. Seit $2^1/_2$ Jahren hat Vf.'s ganze Familie samt dem Dienstpersonal, das waren 11, zeitweilig 12 Personen, im Alter von 6—56 Jahren, tagtäglich Speisen und Getränke genossen, die lediglich in Ni-Geschirren bereitet waren. Das Berndorfer Ni-Geschirr enthält 98% Ni u. 2% andere Metalle (Cu, Mn, Fe, Al u. Co). Die Zubereitung der Speisen erfolgte genau so, wie sonst in anderen Kochgeschirren, nur wurden Speisen mit stärkerem Säuregehalt nach ihrer Fertigstellung sofort aus den Ni-Gefäfsen entleert. Während der $2^1/_2$jährigen Verss. wurden zahlreiche Proben verschiedener Speisen und Getränke auf Ni-Gehalt untersucht. Die in einer Porzellanschale abgewogene Probe wurde zunächst auf dem Wasserbad getrocknet und sodann auf dem Gasofen bei allmählich gesteigerter Hitze eingeäschert. Das Ni wurde schliefslich nach der Trennung von den Phosphaten und vom Fe als NiO gefällt u. schliefslich als metall. Ni gewogen.

In der folgenden Tabelle sind die Nickelgehalte in Milligrammen der unters. Speisen, auf je 100 g derselben berechnet, zusammengestellt:

Theeaufguſs	0		
Gekochte Milch sehr geringe	Spur	Gebr. Rindfleisch	Spur
Rindsuppe	0,2	Gebr. Huhn	„
Schinkensuppe	0,37	Rebhuhn	„
Eierspeise	0	Fasan	„
Rindfleisch	0,9	Gelbe Rüben	1,3
Hirschfleisch	1,9	Grüne Bohnen	Spur
Kalbsbraten	Spur	Spinat (1)	2,6
Lammsbraten	„	Spinat (2)	2,7
Erbsen (2)	1,2	Erbsen (1)	1,6
Linsen, saure	3,5	Sauerkraut (2)	12,9
Linsen, gekocht	2,4	„ (3)	5,4
Blumenkohl	geringe Spur	„ (4)	9,5
Kohl	„ „	Essigkraut	3,7
Sprossen	„ „	Pflaumenmus	3,5
Sauerkraut	8,2	Mehlspeisen bisweilen	Spuren

Es gehen also höchstens minimale Mengen Ni in Speisen über, die nicht sehr sauer sind, und es ist fraglich, ob das in den Speisen enthaltene Ni sich darin in einer resorbierbaren Form vorfindet, und ob es resorbiert wird. Die Harnasche von Personen, die in Ni-Gefäfsen bereitete saure Speisen genossen hatten, gab niemals eine zweifellose Rk. Gesundheitsstörungen konnte Vf. niemals beobachten. Ni-Geschirre werden daher vom Vf. einschränkungslos für den Haushalt empfohlen. (Öst. Chem.-Ztg. 1. 3—4. Mai. 3—4. Wien.) Hefelmann.

A. Wróblewski, *Einige Beobachtungen über den Einfluſs der Sterilisation auf die chemische Beschaffenheit der Milch.* Um die Ursache der Änderungen zu erforschen, die bei der Sterilisierung der Milch zu stande kommen, hat Vf. die einzelnen Milchbestandteile in reinem Zustande der Sterilisation unterworfen. — 1. Milchzucker. Bei der Sterilisierung tritt S. auf, wahrscheinlich Milchs. — 2. Albumin. Eine 0,5%ige Lsg. reinen Milchalbumins gerann beim Sd. nicht, wohl aber nach Zusatz von 0,4% NaCl; eine solche Lsg. mit NaCl gerann bei $1^1/_2$stünd. Sterilisieren zu leichten, gequollenen Flocken. — 3. Caseïn. Zu einer Lsg. von 20 g Hammar-

STEN's Kuhcaseïn in $^1/_{50}$ N.-KOH-Lsg. wurden 1 $CaCl_2$ u. 0,1 g $MgSO_4$ und dann so viel H_3PO_4-Lsg. gegeben, bis die Fl. stark opalisierte. Nach Verd. auf 1 l und 2stünd. Sterilisation schied sich ein zäher, gelblicher Nd. ab, aus dessen Filtrat physiologische (0,28%ig.) NaCl-Lsg. unverändertes Caseïn voluminös fällte. Die Verdaulicheit des Caseïns wird durch die Sterilisation kaum verändert, wie überhaupt die sterilisierte Milch in chemischer Beziehung nicht weniger günstig zur Verdauung vorbereitet zu sein scheint, als die frische Milch. — Durch das Sterilisieren wird der Milchzucker partiell karamelisiert unter B. sehr kleiner Mengen Milchs., das Albumin gerinnt, das Caseïn wird teilweise gefällt oder wenigstens in einem mit S. leichter fällbaren Zustand gebracht. Wenn ein Teil des Caseïns gefällt ist, so wird die Fällbarkeit der sterilisierten Milch mit Lab erschwert. In derselben Richtung wirkt das Pasteurisieren, jedoch weit schwächer. (Öst. Chem.-Ztg. 1. 5—6. Mai. Krakau. Allg. Unters.-Anst. für Lebensmittel.) HEFELMANN.

Pharmazeutische Chemie.

Woodbury, *Über Eosot und Geosot.* Vf. macht über die Darst. u. Eigenschaften dieser beiden gegen Lungentuberkulose empfohlenen Baldriansäureester nähere Angaben. Eosot = *Kreosotum*, bezw. *Cresolum valerianicum*, entsteht durch Kochen von 15 Tln. Kreosol (Kp_8. 81—85°) u. 20 Tln. Valerians. mit 7 Tln. $POCl_3$, bis HCl-Entw. aufhört. Leicht bewegliches, in A., Ä., Bzl. ll., aromatisch riechendes Öl, Kp_8. 117—121°. — Geosot = *Guajacolum valerianicum* bildet sich beim Erhitzen von 5 Tln. Guajakol mit $7^1/_2$ Tln. Valerylchlorid, bis HCl-Entw. beendet ist. Farbloses, in A., Ä., Bzl. ll. Öl, Kp. ca. 260°. (Allg. med. Centr.-Ztg.; Pharm. Ztg. **43** 318. 4/5.) v. SODEN.

Neue Arzneimittel, *Amarol* = Ingestol. — *Haemoferrogen* = Haematogenum siccum. — *Isutan* = Bismutan. — *Kresamin*, früher *Trikresolamin* genannt, ist eine aus gleichen Teilen Trikresol und Äthylendiamin bestehende wasserhelle, phenolartig riechende Fl. von antiseptischen Eigenschaften, welche nach einigem Stehen an der Luft gelblich wird. — *Piperazinum salicylicum* (engl. Patent der Soc. chim. des usines du Rhône) entsteht durch Zusammenbringen von 1 Mol. Piperazin mit 2 Mol. Salicyls. in konz. sd. wss., alkoh. oder äth. Lsgg. oder durch Zusammenschmelzen der Komponenten. Das Salz ist l. in W., A., Ä., F. 215—218° (Zers.). — *Rhamnin.* Bezeichnung für Extr. Rhamni frangul. fluid. (Pharm. Ztg. **43**. 319. 4/5.) v. SODEN.

Neue Arzneimittel. *Guajakolsulfosäure*, bezw. deren Chininsalz wird als Ersatz für Guajakol empfohlen. — *Phosphot* (engl. Patent Nr. 29 945) ist eine ölige Kreosotverb., welche nach J. BRISSONET durch Versetzen einer Lsg. von 37 Tln. Kreosot, 12 Tln. technischem NaOH in 135 Tln. W. mit 153 Tln. $POCl_3$ in der Kälte entsteht. (Pharm. Ztg. **43**. 346. 14/5.) v. SODEN.

Aneson ist gereinigtes *Anesin* (vergl. VAMOSSY, Apoth.-Ztg. **12**. 608; C. **97**. II. 977) und stellt eine gesättigte neutrale Lsg. von chemisch reinem tertiärem Trichlorbutylalkohol dar. Geruch und Geschmack milde aromatisch campherartig, D. 1. — Aneson ist flüchtig, steril, wird von $AgNO_3$ nicht gefällt und entfärbt Permanganat erst nach einigen Stunden. (Apoth.-Ztg. **13**. 332. 14/5.) v. SODEN.

Aiodin (vergl. SCHÄRGES, Schweiz. Wchschr. Pharm. **34**. 357; C. **96**. II. 945) enthält alle wirksamen Stoffe der Schilddrüse an Tannin gebunden. Es unterliegt keiner Fäulnis und wird von LANZ als Ersatz für die Totaldrüse (10 g Aiodin = 20 g Thyreoidea sicca) empfohlen. (Apoth.-Ztg. **13**. 332. 14/5.) v. SODEN.

Elias Metchnikoff, *Über den Einfluſs des Organismus auf die Toxine. III. Tetanustoxin u. Leukocyten.* (Forts. v. S. 132.) Die mehr referierende u. die über diese Frage vorliegende Litteratur zusammenfassende Arbeit gipfelt in dem Schlufssatze, dafs Vf. es nicht für unwahrscheinlich hält, dafs die Toxine eine chem. Veränderung erleiden, indem sie von den Phagocyten verdaut werden. Da nach PORTIER lebende Leukocyten oxydierende Enzyme enthalten, die unter der Bezeichnung „Oxydasen" bekannt sind, so ist es möglich, dafs die Bakterientoxine durch die Phagocyten absorbiert unter dem Einflusse solcher Oxydasen zu Grunde gehen. Die Phagocyten spielen also nicht nur den Mikroben selbst gegenüber eine sehr wichtige Rolle bei der Verteidigung des Organismus, sondern auch gegen die Gifte. (Ann. Inst. Pasteur **12**. 263—72. 25/4.) PROSKAUER.

Hermann Thoms, *Über die Zusammensetzung und Prüfung des Wismutsubnitrats des deutschen Arzneibuchs.* Nach der Prüfungsvorschrift des deutschen Arzneibuches für das Wismutsubnitrat dürfen 100 Teile beim Trocknen bei 120° 3—5 Tle. an Gewicht verlieren u. sollen beim Glühen 79—82 Teile Bi_2O_3 hinterlassen. Nach der Ansicht des Vf.'s ist diese Vorschrift zur Ermittelung der Güte des Präparates unzulänglich, da einerseits beim Trocknen bei 120° das W. noch nicht völlig entweicht, zugleich aber ein Verlust an Salpeters. eintritt, andererseits der Bi_2O_3-Gehalt eines nach der Vorschrift des D. A.-B. hergestellten Prod. in weit geringeren Grenzen schwankt, als diese in der Prüfungsvorschrift gezogen sind. Nach dieser müssen Prodd. zugelassen werden, deren N_2O_5-Gehalt zwischen 13% u. 18% schwanken darf, was in der Therapie nicht ohne Einfluſs sein dürfte. Salpetersäurebestimmungen nach der SCHULZE-THIEMANN'schen Methode ergaben bei vorschriftsmäſsig bereiteten Präparaten, die der Formel: $4BiONO_3 + BiOOH + 3H_2O$, bezw. $4H_2O$ entsprechen, eine Differenz von nur 1% N_2O_5; in richtigem Verhältnis dazu stehen die Schwankungen des Bi_2O_3-Gehalts. Vf. schlägt nunmehr vor, die Wasserbestimmung ganz fallen zu lassen und dafür eine quantitative Salpetersäurebestimmung aufzunehmen, zugleich die Grenzen für den Bi_2O_3-Gehalt auf die Hälfte = 79—80,5% zu verengern. Da die Salpetersäurebestimmung nach der SCHULZE-THIEMANN'schen Methode im Apothekenlaboratorium nicht gut ausführbar ist, ersetzt sie Vf. durch folgendes titrimetrisches Verfahren: 2 g des Präparates werden in einem 100 ccm Kölbchen angeschüttelt, mit 10 ccm Normalkalilauge unter häufigem Umschütteln einige Minuten in Berührung gebracht und dann mit W. zu 100 ccm aufgefüllt. Nach erfolgter Klärung werden 50 ccm mit einer Pipette abgehoben und in diesen der Überschuſs an KOH durch $^1/_{10}$ Normalsalzs. bei Gegenwart von Phenolphtaleïn oder Lackmus zurücktitriert. Zieht man die durch Rücktitration ermittelte Menge Normalkalilauge von 5 ccm ab, so ergiebt der Rest mit 5,4 multipliziert den Gehalt des Wismutsubnitrats an N_2O_5 in Prozenten ausgedrückt. Nach der vom Vf. vorgeschlagenen Textänderung der Prüfungsvorschrift im D. A.-B. sollen zur Sättigung der 50 ccm nicht weniger als 21 u. nicht mehr als 24 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzs. verbraucht werden; demnach darf in vorschriftsmäſsig hergestelltem Wismutsubnitrat der N_2O_5-Gehalt nur zwischen 14—15,6% schwanken. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 119—24. 11/5. 7[4].] Berlin. Pharmazeutisch-Chem. Lab. der Univ.) DÜSTERBEHN.

Hermann Thoms, *Untersuchung eines Bernegau'schen Kolapräparates.* Ein von Korpsstabsapotheker BERNEGAU hergestelltes pulverförmiges Kolanuſspräparat, das den eigentümlich unangenehmen Geschmack der Kola nicht besitzt, enthält nach den Unterss. von FENDLER und LINDENBERG, Schülern des Vf.'s, 0,732 u. 0,792% Coffeïn u. 0,434% Phosphorsäureanhydrid. Letzteres wurde als $Mg_2P_2O_7$ zur Wägung gebracht, ersteres nach folgenden zwei Methoden bestimmt. — 1. 10 g dieses Präparates mit 3 g Ätzkalk gemischt, wurden mit etwa 100 ccm W. angeschüttelt, einige Stunden digeriert und die Fl. nach 24 Stunden abfiltriert. Nachdem das Filtrat auf

dem Wasserbade bis auf 25 ccm eingedampft war, wurde es ungeachtet der durch das überschüssige $Ca(OH)_2$ entstandenen Ausscheidungen mit Chlf. ausgeschüttelt. Der Chloroformrückstand bestand nach dem Trocknen bei 100° aus 0,0732 g wenig gebräunten Caffeïns. — 2. 10 g des Präparates wurden mit 100 ccm weinsäurehaltigen absoluten A. geschüttelt, die Fl. nach 24 Stunden abfiltriert und der Rückstand mit A. nachgewaschen. Nach dem Verdampfen des A. wurde der Rückstand in wenig W. aufgenommen, die filtrierte Lsg. auf 15 ccm aufgefüllt und im Perforator 4 Stdn. mit Ä extrahiert. Da der Ätherrückstand braun, schmierig u. nicht krystallisierbar war, wurde er nochmals in weinsäurehaltigem W. aufgenommen u. mehrmals mit Chlf. ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Chlf. blieben nach dem Trocknen bei 100° 0,0792 g Caffeïn in sehr schön ausgebildeten, etwas bräunlichen Nadeln zurück. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 125—27. 11/5. [7/4.*.] Berlin. Pharmazeutisch-Chem. Lab. der Univ.) DÜSTERBEHN.

Issleib, *Über Cearin. Eine neue Salbengrundlage.* (Vergl. Apoth.-Ztg. 11. No. 88 u. 93.) Vf. empfiehlt die Ungt. Paraffini des D. A.-B. durch eine Mischung von einem Teil käuflichen weifsen Carnaubawachses mit 4 Teilen Paraffin liquid. zu ersetzen. Die neue Salbengrundlage, *„Cearin"* genannt, zeichnet sich durch schönes Aussehen und ihre Fähigkeit, 15—18% W. binden zu können, vorteilhaft vor der Ungt. Paraffini aus. Das weifse Carnaubawachs des Handels ist chemisch vollkommen beständig u. besteht zu 75% aus Ceresin, welch letzteres bekanntlich in dem Paraffin solid. ebenfalls enthalten ist. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 127—30. 11/5. [18/3.] Bielefeld.) DÜSTERBEHN.

Javillier, *Notiz über das Crotonöl.* Drei, auf verschiedene Weise gewonnene Crotonöle wurden vom Vf. einer vergleichenden Unters. in Bezug auf Löslichkeit in A., den Erstarrungspunkt und ihre chemischen Konstanten unterworfen. Öl I. war durch Pressen in einer Ausbeute von 12,5%, Öl II. durch Extraktion mittels Ä. vom D. 0,758 zu 38% und Öl III. durch doppelte Digestion mit 95%ig. A. bei 75° in einer Menge von 12% erhalten. Öl I. war bernsteinfarben, Öl II. blond, Öl III zeigte eine dunkelbraune bis schwarze Farbe.

Löslichkeit in Alkohol: Während sich natürlich Öl III. bereits in der Kälte in absolutem A. in jedem Verhältnis löst, ist dies bei Öl I. u. II. nicht der Fall. Mit weniger, als 1 Vol. absoluten A. mischen sie sich, bei gleichem Vol. tritt bereits eine Trübung ein, die sich auf weiteren Zusatz von A. zu einer völligen Trennung in zwei Schichten steigert. Erhitzt man 1 Vol. Öl mit 2 Vol. absoluten A. auf dem Wasserbade, so tritt bei 75° vollständige Lsg. ein. Unterhalb dieser Temperatur beginnt eine Trennung in zwei Schichten; die Ölschicht besitzt schliefslich bei gewöhnlicher Temperatur etwa $^8/_{10}$ ihres ursprünglichen Volums.

Erstarrungspunkt: Öl I. u. II. erstarren bei —7°, Öl III. gegen —8°; letzteres beginnt aber schon vor 0° sich zu verdicken.

Chemische Konstanten: Die Bestimmung der HÜBL'schen Jodzahl ergab, berechnet für 100 g, für Öl I. 109, für Öl II. 108 und für Öl III. 91,2. Das Öl des Handels besitzt meistens die Jodzahl 102. Zur Verseifung nach der KÖTTSTORFER'schen Methode gebrauchte 1 g Öl Nr. I. 192,9, Nr. II. 194,5 und Nr. III. 260,6, schliefslich 1 g Handelsprodukt 205,6 mg KOH. Diese Zahlen sind nur annähernd genau, da wegen der dunklen Farbe der Seifenlsg. der Farbenumschlag des Phenolphtaleïns schwer zu erkennen war. Zur Bestimmung der Acidität wurden die Öle in äth. Lsg. direkt mit einer alkoh. $^1/_{10}$ Normalkalilsg. bei Ggw. von Phenolphtaleïn titriert. 1 g Öl I. erforderte 27,3, II. 30,9 u. III. 60,1 mg KOH zur Neutralisation. Die gleiche Bestimmung nach der BÜRSTYN'schen Methode ergab bedeutend geringere Werte. (J. Pharm. Chim. [6] **7**. 524—27. 3/6. Lab. des Prof. BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Icilio Guareschi u. Ernesto Grande, *Beobachtungen über die Elementaranalyse.* Bei Elementaranalysen von *Dicyanmethylhydroäthylglutaconimid (Dicyanmethylhydroäthyldioxypyridin)*, sowie bei Analysen ähnlicher Verbb. beobachteten Vff., dafs zu hohe Stickstoffwerte dagegen zu niedrige Kohlenstoff- u. Wasserstoffzahlen erhalten werden, wenn nicht mit äufserster Langsamkeit verbrannt wird. Eine Durchsicht der Litteratur ergiebt, dafs viele Autoren in ähnlichen Fällen die gleiche Erfahrung gemacht haben. Den Grund dieser Fehler entdeckten Vff. bei der Prüfung des entw. Stickstoffs, welcher sich in einigen Fällen brennbar erweist. Nähere Unterss. ergeben, dafs bei der Verbrennung vieler stickstoffhaltiger organischer Prodd. im Anfang der Analyse sich gasförmige KW-stoffe entwickeln, welche in das Azotometer zugleich mit dem Stickstoff übergeben und so Veranlassung geben, dafs die Stickstoffwerte zu hoch, die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte zu niedrig ausfallen. Vielleicht ist diese Erscheinung auch der Grund, weshalb bei nicht stickstoffhaltigen Verbb. die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff zu niedrig ausfallen. Die KW-stoffe, welche sich in solchen Fällen entw., und welche nur schwer verbrennen, sind entweder gesättigt *(Methan* und *Äthan)* oder ungesättigt *(Äthylen, Propylen)*. Man mufs aufserordentlich langsam verbrennen und für eine lange Schicht glühenden Kupferoxyds sorgen, um diese KW-stoffe zu zers. Bei 320° entw. Dicyanmethylhydroäthylglutaconimidäthan, bei 340° entw. der Dihydrocollidindicarbonsäureester von Hantzsch Methan und Äthylen. Vff. raten, den Stickstoff, welcher bei Verbrennungen entwickelt wird, in zweifelhaften Fällen auf Brennbarkeit und Reinheit zu untersuchen. (Atti R. Accad. Torino **33**. 16/4. — Sep. v. Vf. Turin. Univ.-Lab. für pharm. und toxicol. Chem.) Fromm.

W. A Noyes u. J. W. Shepherd, *Die Bestimmung von Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Explosion in der technischen Gasanalyse.* Die Absorption von Kohlenoxyd durch Kupferchlorür ist ziemlich unbequem. Man kann dieselbe vermeiden und Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan durch Explosion bestimmen, wenn man zugleich die zur Verbrennung verbrauchte Sauerstoffmenge bestimmt. Zu diesem Zweck wird mit dem Orsat'schen App. eine U-förmig gebogene Explosionspipette verbunden, deren beide Schenkel mit Glashähnen verbunden sind. Das W. in der Explosionspipette, sowie in der Mefsbürette wird mit etwas Schwefels. versetzt. Hierdurch nimmt die Löslichkeit der Kohlens. im W. bedeutend ab, und der hierdurch entstehende Fehler wird sehr gering. Für die Bestimmung des nach der Explosion zurückbleibenden Sauerstoffes wird ein kleiner, im Original abgebildeter App. angewendet, welcher reines Wasserstoffgas aus Aluminiumfeile und Kalilauge entwickelt. Nach der Explosion des zu untersuchenden Gases mit Sauerstoff wird erst die Kontraktion, dann die Menge CO_2 bestimmt. Hierauf wird Wasserstoff eingeführt und nach erneuter Explosion wieder die Kontraktion abgelesen. Ein Drittel dieser Kontraktion giebt den Betrag des bei der ersten Explosion übrig gebliebenen Sauerstoffs an. Die Berechnung geschieht auf Grund folgender Gleichungen, in denen die Symbole Volume der betreffenden Gase darstellen.

$$\text{Untersuchtes Gas} = CH_4 + CO + H + N.$$
$$\text{Kontraktion} = 2CH_4 + {}^1/_2CO + {}^3/_2H.$$
$$\text{Verbrauchter Sauerstoff} = 2CH_4 + {}^1/_2CO + {}^1/_2H.$$
$$\text{Gebildete } CO_2\text{-Menge} = CH_4 + CO.$$

Hieraus berechnet sich:

$$H = \text{Kontraktion minus verbrauchter Sauerstoff.}$$
$$CO = {}^2/_3\,(2CO_2 + {}^1/_2H - \text{verbrauchter Sauerstoff}).$$

$CH_4 = CO_2 - CO.$
$N =$ Gesamtgasmenge $- (H + CO + CH_4).$

Zum Schluſs geben die Vff. einige Beleganalysen von Gasgemengen bekannter Zus. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 343—48. Mai. [7/3.] Rose Polytechnic Institute.) POSNER.

Th. Pfeiffer u. **O. Lemmermann**, *Ein neuer Apparat für gasanalytische Untersuchungen.* Vff. haben für ihre Unterss. über Denitrifikationsvorgänge (Landw. Vers.-Stat. **50**. 115; C. **98**. II. Nr. 2) einen besonderen gasanalytischen App. konstruiert, welcher das Auffangen und gleichzeitige Messen etwas gröſserer Gasmengen, sowie die nachfolgende Unters. aliquoter Teile in einfacher Weise gestattet. Bezüglich seiner Einrichtung und Handhabung sei auf die Originalarbeit verwiesen, der auch eine groſse, eingehende Abbildung des App. beigegeben ist. (Landw. Vers.-Stat. **50**. 143—58. Jena. Landw. Vers.-Stat. u. agrikult.-chem. Lab. d. Univ.) HAEFCKE.

Léon Franck, *Quantitative Bestimmung des Phosphors in Phosphiden* (vgl. **98**. I. 1014). Die einfache Methode beruht auf der Oxydation des sich bei Zers. der Phosphide bildenden PH_3 durch Br u. der Bestimmung der dabei gebildeten H_3PO_4. $KMnO_4$ u. H_2O_2 bewährten sich nicht als Oxydationsmittel. — Der beschriebene App. besteht aus einem Entwickelungskolben und drei Absorptionsflaschen nach BLUM, die mit einer gesättigten Lsg. von Br in HCl, und zwar der Reihe nach mit je 20, 20 u. 15 ccm, beschickt sind. Zwischen Kolben u. Absorptionsflasche I ist ein BUNSEN'sches Sicherheitsventil in erweitertem Glasrohr angebracht. Zur Verdrängung der Luft aus dem App. u. später des PH_3 aus dem Kolben dient ein KIPP'scher CO_2-App., dessen Gasableitungsrohr dicht mit dem Hals des S.-Hahntrichters verbunden ist. Als Lösungsmittel für AlP diente 1 + 2 verd. H_2SO_4. (Z. anal. Ch. **37**. 173 bis 76. Febr. [Sept. 1897.] Esch a. d. Elz.) HEFELMANN.

M. Passon, *Über den in Wagner'scher Lösung citratunlöslichen Rest des Thomasmehles.* Die gereinigten Reste von 4—500 Thomasmehlproben zeigten folgende Zus.:

	W.	Gesamt-P_2O_5	In WAGNER's Lsg. citratl. P_2O_5	CaO	SiO_2	Feinmehl
%	1,00	9,22	4,40	33,75	2,83	72,76.

Auf das Grob- u. Feinmehl verteilte sich P_2O_5 wie folgt:

	Gesamt-P_2O_5	Citratl. P_2O_5
Grobmehl	12,46%	7,48%
fein zermahlenes Grobmehl . .	—	7,58 „
Feinmehl	7,73 „	3,46 „

Die Thatsache, daſs das Grobmehl reicher an Gesamt-P_2O_5 u. citratl. P_2O_5 ist, erklärt sich dadurch, daſs die WAGNER'sche Lsg. aus dem Feinmehl zunächst mehr P_2O_5 herauslöst als aus dem groben, u. daſs dieses Residuum der groben Tle. erst bei der 2. Behandlung energisch von der Lsg. in Angriff genommen wird, u. zwar so vollständig, daſs selbst aus dem fein zerstoſsenen Grobmehl nicht merklich mehr gel. wird als aus dem rohen Grobmehl. Die Präparate sollen zu Vegetationsverss. verwendet werden. Vf. glaubt nicht, daſs eine nennenswerte Nachwirkung noch über das 2. Jahr hinaus selbst bei gänzlicher Entziehung einer P_2O_5-Düngung zu erhoffen ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **1898**. 489—90. 24/5.) HEFELMANN.

Armand Gautier, *Methode zur Erkennung und Bestimmung von Kohlenoxyd bei Gegenwart kleiner Mengen von Kohlenwasserstoffen in der Luft.* Vf. hat in einer früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 935; C. **98**. I. 999) gezeigt, wie man Kohlenoxyd bestimmen kann. Man kann das ausgeschiedene Jod, bequemer als

durch Titration, so bestimmen, dafs man die Luft bei 100—105° zunächst durch ein 28 cm langes, mit Jodsäureanhydrid gefülltes und dann durch ein zweites 18 cm langes mit pulverigem, reduziertem Kupfer streichen läfst und die Gewichtszunahme des letzteren bestimmt. Die Kupferschicht absorbiert den aus der Jods. in Freiheit gesetzten Joddampf vollkommen, und die Gewichtszunahme des Kupfers in Milligrammen multipliziert mit 0,441 giebt die Kohlenoxydmenge in Kubikzentimetern. Da auch die KW-stoffe Jod in Freiheit setzen, mufs man bei deren Ggw. noch die entstandenen Mengen von W. und CO_2 auffangen und bestimmen und das aus der gefundenen Jodmenge sich ergebende Resultat dementsprechend umrechnen. Alle anderen Gase können in dem Gasgemisch, das den App. passiert hat, noch weiter bestimmt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1299—1305. [9/5.*].) Posner.

Armand Gautier, *Über einige Fehlerquellen bei der genauen Bestimmung von Kohlensäure und Wasser, welche durch grofse Mengen von Luft oder indifferenten Gasen verdünnt sind.* Vf. berichtet über eingehende genaue Verss. darüber, ob bei der Absorption von CO_2 durch konz. KOH geringe Mengen CO_2 nicht absorbiert durch die KOH hindurchgehen. Durch Einschalten von Barytwasser hinter die Kalirohren liefs sich nachweisen, dafs beim Durchleiten von grofsen Mengen Luft durch KOH doch geringe Mengen CO_2 nicht zurückbehalten werden. Eine genaue Bestimmung ergab, dafs nach sorgfältigem Waschen von 90 l Luft durch einen Liebig'schen Kaliapp. und eine 0,8 m lange u. 0,03 m breite Röhre, welche mit Glasperlen angefüllt war, die mit Kalilauge (D. 1,3) befeuchtet waren, jedes Liter Luft noch ca. 0,023 mg CO_2 enthielt. Die KOH hatte also 0,0108 ccm CO_2 pro Liter, also etwa $^{11}/_{1\,000\,000}$ der Luft entweichen lassen. Will man also die CO_2 in einer Genauigkeit von 1 : 100 000 oder 1 : 1 000 000 Vol. der zirkulierenden Gase noch bestimmen, so mufs man hinter den Kaliapp. (Liebig) noch eine 10—12 cm lange, mit schwach angefeuchtetem Barythydrat angefüllte Röhre einschalten. Dann werden auch die geringsten Spuren CO_2 zurückgehalten.

Wasserbestimmung. In analoger Weise hat Vf. auch die Absorption von H_2O durch H_2SO_4 ermittelt. 80 l Luft wurden bei 14—16° durch eine Schwefelsäurewaschflasche und durch eine 20 cm lange Röhre mit Glasperlen, welche mit H_2SO_4 befeuchtet waren, und dann durch ein mit P_2O_5 gefülltes Rohr geleitet. Die Röhre mit P_2O_5 nahm um 0,3 mg zu. Bei Verss. mit grofser Genauigkeit mufs man also die Luft auch noch mit P_2O_5, welches vorher auf 250—300° bis zum konstanten Gewicht erhitzt worden ist, trocknen. — Vf. untersuchte noch, ob beim Durchleiten von Luft durch H_2SO_4 geringe Mengen der letzteren mit fortgeführt werden. In Barytwasser bewirkte die durch KOH, Baryt und dann durch H_2SO_4 geleiteten 192 l Luft keine Trübung. Bei der chemischen Unters. des Barytwassers ergab es sich, dafs höchstens 0,0022 mg H_2SO_4 pro Liter Luft mit fortgeführt worden waren. In der Praxis kann man also Luft u. indifferente Gase durch H_2SO_4 trocknen, ohne befürchten zu müssen, dafs nennenswerte Mengen H_2SO_4 mit fortgerissen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1387—93. [16/5.*].) Hesse.

James J. Dobbie und **Alexander Lauder**, *Kopfer's Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.* Kopfer hat (Z. anal. Ch. **17**. 1) eine Methode der Elementaranalyse beschrieben, die auf der Anwendung von Platinasbest als Sauerstoffüberträger bei Verbrennungen im Sauerstoffstrome beruht. Die Vff. haben diese Methode geprüft. Sie eignet sich nur zur Elementaranalyse leicht verbrennbarer u. nicht flüchtiger Stoffe, wie Zucker und Harnstoff. Dagegen scheint sie unbrauchbar für flüchtige Stoffe, weil die Verbrennung nicht so geleitet werden kann, dafs keine unverbrannte Substanz entweicht. Bei schwer verbrennbaren Substanzen giebt die Methode zu niedrige Resultate. (Chem. News **77**. 215—16. 13/5.) Bodländer.

C. C. Moore, *Über die Bestimmung von Kalium ohne vorherige Entfernung von Eisen, Calcium etc.* Vf. empfiehlt, aus der Kaliumchloroplatinatfällung die Chloride des Eisens, Calciums etc., sowie das überschüssige Platinchlorid durch salzsäurehaltigen A. auszuwaschen, der durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in kalten 90%igem A. erhalten wird. Der Gehalt an HCl soll etwa einer zweifach normalen Lsg. entsprechen. Die zu untersuchende Lsg. wird mit Platinchlorid versetzt und auf dem Wasserbad fast zur Trocknis abgedampft. Dann werden 15—25 ccm des sauren A. zugesetzt und 2—3 Minuten unter Umrühren stehen gelassen, nun wird filtriert und mit dem gleichen A. gewaschen. Dann wäscht man mit 20%iger Salmiaklsg. und schliefslich mit 85%igem A., wobei reines Kaliumchloroplatinat zurückbleibt. Enthält die ursprüngliche Substanz Ammoniaksalze, so müssen diese natürlich vor der Fällung entfernt werden, und geschieht dies am besten mit salpetriger S. Die Ggw. von Salzs. ist hierbei günstig. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 340—43. Mai. [18/3]. Chem. Abteilung des U. S. Department of Agriculture.) POSNER.

Harry Brearley, *Trennungen von Chromsäure.* (Forts. von Chem. News **77**. 179; C. **98**. I. 1150.) Chromioxyd kann von Chroms. durch Ätznatron bei Anwendung eines geringen Überschusses und langes Kochen der Lsg. getrennt werden. Auch durch Natriumphosphat kann aus neutraler Lsg. Chromioxyd rein von Chroms. und vollständig gefällt werden. Aus saurer Lsg. fällt man mit Natriumphosphat u. Natriumacetat. Die Umwandlung des Chromioxyds in Chroms. durch Permanganat in saurer Lsg. wird vom Vf. besprochen, wobei gegen GALBRAITH polemisiert wird. (Chem. News **77**. 216—18. 13/5.) BODLÄNDER.

L. de Koningh, *Bestimmung von Ferrocyan.* Die Probe wird mit einem bekannten Vol. KOH-Lsg. erhitzt, so dafs auf 1 Tl. Ferrocyanid 10 Tle. festes KOH kommen. Nach dem Erkalten wird eine gewisse Menge der Lsg. abpipettiert u. mit HNO_3 schwach angesäuert. Nun wird so viel Na_2CO_3 zugesetzt, dafs auf 1 Tl. KNO_3, 1 Tl. Na_2CO_3 kommt, dann wird das Ganze getrocknet u. im Pt-Tiegel geschmolzen. Nach dem Auslaugen mit W. bleibt Fe_2O_3 quantitativ zurück; aber es ist ratsam, dasselbe in HCl zu l. u. dann wieder mit NH_3 zu fällen. 19 Tle. Fe_2O_3 entspr. 100 Tln. kryst. Ferrocyankalium. — Bei Gemischen von Chromgelb mit Berlinerblau setzt Vf. zur alk. Lsg. des Gemisches eine verd. Lsg. von Na_2S, bis kein weiterer Nd. mehr erzeugt wird. Die Lsg. wird dann filtriert, mit HNO_3 schwach sauer gemacht, kurze Zeit gekocht u. wie vorher mit Na_2CO_3 gekocht u. verdampft. Der Rückstand wird dann über dem Gebläse geschmolzen, um alles Cr in Na_2CrO_4 überzuführen. — Bei genauen Cr-Bestimmungen schm. man das gewogene PbS im Porzellantiegel mit 4 Tln. $NaNO_3$ und 1 Tl. Na_2CO_3. Nach dem Auslaugen bleibt Pb fast ganz als PbO_2 zurück; die Lsg. enthält eine Spur Cr, die meist so gering ist, dafs man Cr einfach kolorimetrisch bestimmen kann. Sieht das ungel. Fe_2O_3 grünlich aus, so schm. man es nochmals mit KNO_3 u. Na_2CO_3. Da es Alkali einschliefst, so l. man es in HCl, fügt ein paar Krystalle Citronens. u. schliefslich überschüssiges NH_3 hinzu u. fällt Fe mit $(NH_4)SH$. Das Sulfid wird dann durch Glühen in Oxyd übergeführt.

Das Berlinerblau enthält stets einen Überschufs von Fe_2O_3 u. meistens noch Kaliumferrocyanid u. viel Hydratwasser. In käuflichen Präparaten treten hierzu noch oft eine grofse Menge Verunreinigungen, wie Al_2O_3 etc. Eine genaue Blaubestimmung ist dann fast unmöglich. Nach Verss. Vf's. entspr. 1 Tl. (Ferrocyan-)Fe_2O_3 ca. 5 Tln. ordinärem Berlinerblau. Ist das Blau aus Ferrocyankalium durch Zusatz von $FeSO_4$ u. Alaun bereitet, so enthält der Nd. Al-Ferrocyanid, wird es aber durch Vermischen von Ferrocyankalium, K_2CO_3, Alaun und $FeSO_4$ erzeugt, so enthält der Nd. Thonerdehydrat. — Bei $PbSO_4$ enthaltendem $PbCrO_4$ geht nicht alles Pb in Lsg., es

scheidet sich vielmehr der gröfste Tl. des Pb vom $PbSO_4$ als ein Gemisch von PbO u. $Pb(OH)_2$ ab. (Ztschr. f. angew. Ch. **1898**. 463—64. 17/5. [18/4.] London.) HEFELM.

M. Austin, *Bestimmung des als Carbonat ausgefällten Mangans.* GUYARD (HUGO TAMM) zeigte (Chem. News **26**. 37), dafs das Mangan durch Ammoniumcarbonat bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid vollständig ausgefällt werden kann, lieferte aber hierfür keinen analytischen Beweis, der nun vom Vf. mit Hilfe der Am. J. Science, SILLIMAN [4] **5**. 209; C. **98**. I. 1150 angegebenen Sulfatmethode erbracht wird. Bei der Methode GUYARD's ist eine bedeutende Ammoniumchloridmenge zu verwenden, ferner ist sorgfältigstes Filtrieren u. Auswaschen des sehr fein verteilten Nd. erforderlich und das Wägen des Mangans als Sulfat zu empfehlen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **5**. 282—84. Kent. Chemical Laboratory, Yale University.) HAZARD.

A. Coehn, *Eine Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel.* Bei der Berührung heterogener Stoffe erfolgt eine Elektrizitätserregung. Es bildet sich an der Berührungsstelle eine elektrische Doppelschicht, so dafs der positive Teil der Ladung in den einen, der negative in den anderen Stoff fällt. Bei der Berührung schlecht leitender Fll. mit Glas ladet sich z. B. zumeist das Glas negativ, die Fll. positiv. Führt man Elektroden ein, so wird die positiv geladene Grenzschicht der Fl. von der negativen Elektrode angezogen. Geschieht dies in einer engen Kapillare, so dafs die mittleren Teile von der geladenen Grenzschicht mitgerissen werden, so bewegt sich die ganze Fl. zur negativen Elektrode. Veranlafst man den gleichen Vorgang mit einer elektrolytisch dissociierten Fl., so wird durch die Verschiebung der Fl. ein Teil der jetzt negativ geladenen Glaswand frei und kann unter gewissen Umständen die positiven Metallionen anziehen u. zur Ausscheidung bringen. Diese von BRAUN beobachtete Metallabscheidung in engen Spalten wird *Elektrostenolyse* genannt. Vf. beobachtet nun einen sehr auffallenden Unterschied zwischen Kobalt- u. Nickelsalzen in dieser Beziehung, indem Kobaltsalze regelmäfsig Stenolyse geben, Nickelsalze dagegen nicht. Die Kobaltsalze bilden hierbei elektrolytisches Superoxyd. Die hieraus vom Vf. gemeinsam mit SALOMON ausgearbeitete Trennungsmethode von Nickel und Kobalt beruht darauf, dafs der derartig aus einem Gemisch von Kobalt- u. Nickelsalzen an der Anode erhaltene Nd. stets vollkommen nickelfrei ist. Will man alles Kobalt aus der Lsg. als Superoxyd gewinnen, so ist es nötig, die Abscheidung von metallischem Kobalt u. Nickel an der Kathode zu verhindern. Dies geschieht durch Zusatz eines leicht abscheidbaren Metalls, am einfachsten von Kupferlsg. Die Lsgg. müssen während der Elektrolyse neutral gehalten werden. Die Methode eignet sich sowohl zur technischen Gewinnung von reinem Kobalt, als auch zum Nachweis kleinster Spuren desselben in Nickellsgg. (Z. für Elektrochemie **4**. 501—3. 10/5. [14/4.*] Göttingen.) POSNER.

Robt. Job, *Die Bestimmung des Zinns in Zinnblech und Lötzinn.* Es wird eine mafsanalytische Methode beschrieben, die in 20 Min. zuverlässige Resultate giebt. Man bringt in einen 200 ccm-Kolben 100 ccm Salzsäure, D. 1,2, und ein etwa 5 g schweres Stück Marmor. Man verschliefst mit einem BUNSEN'schen Ventil, läfst 5 Min. stehen, bringt dann die in Streifen geschnittene Zinnprobe nebst etwas Marmor in die Flasche, erhitzt, bis alles Zinn gel. ist, kühlt schnell ab und füllt mit eiskaltem W. auf. Man titriert 50 ccm mit Jodlsg., giebt dann in ein anderes Glas so viel Jodlsg., als bei der ersten Titration verbraucht war, fügt hierzu 50 ccm der Lsg. und titriert mit Jodlsg. und Stärke bis zur Blaufärbung. Nur das zweite Resultat ist gültig. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 325—26. 30/4. [25/3.*] New-York Section.) BODLÄNDER.

E. A. Klobbie, *Mafsanalytische Bestimmung von Osmiumtetroxyd (Überosmiumsäure).* Die in der Histologie viel gebrauchte Überosmiums. läfst sich jodometrisch

bestimmen. Sie scheidet nämlich in verd. schwefelsaurer Lsg. aus KJ-Lsg. Jod ab, indem sie dabei quantitativ in OsO_2 übergeht:

$$OsO_4 + 4KJ + 2H_2SO_4 = OsO_2 + 2K_2SO_4 + 4J + 2H_2O.$$

Die Fl. färbt sich dabei tief dunkelgrün. Das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat bestimmt. Der Endpunkt der Rk. wird dadurch erkannt, daſs auf Stärkepapier beim Betupfen kein blauer Fleck mehr entsteht. Die Methode ist sehr genau und gestattet, den Gehalt einer Lsg. bis auf 0,01% zu bestimmen. Die Reduktion geht auch bei tagelangem Stehen nicht weiter als bis zu OsO_2. Es scheint, daſs bei der Rk. das OsO_2, welches ja schwach basische Eigenschaften besitzt, sich in der verd. Schwefels. zu einer blauen Verb. löst, welche mit dem Jod die grüne Mischfarbe giebt. (Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. 4/5. [23/4.*].) MUHLERT.

Maurice François, *Probe auf die Reinheit des Theobromins.* Zur Feststellung der Identität u. Reinheit des Theobromins giebt Vf. folgende Proben an. Identitätsreaktionen: 1. In einer Mischung von 1 ccm HNO_3 u. 2 ccm W. löst man 0,1 g Theobromin und giebt zur h. Fl. 10 ccm einer 10%ig. $AgNO_3$-Lsg. Die entstehende Trübung verschwindet beim weiteren Erhitzen, und aus der nunmehr klaren Fl. scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln ab, die fast die ganze M. erfüllen. — 2. In einem gewogenen Kölbchen werden 0,1 g Theobromin in einer Mischung von 2 ccm W. und 1 ccm Salzs. h. gel., zur Mischung 10 ccm gesättigten Bromw. hinzugegeben. Durch Kochen wird der Überschuſs an Br entfernt u. die farblos gewordene Fl. mit destilliertem W. zum ursprünglichen Gewicht aufgefüllt. 2 ccm der erhaltenen Lsg. nehmen auf Zusatz von 1 Tropfen einer 5%ig. Ferrosulfatlsg. und 2—3 Tropfen NH_3 eine sehr schöne und intensive indigoblaue Farbe an, eine Rk., die auch dem Caffeïn zukommt. — 3. In einer h. Lsg. von 0,1 g Theobromin in einer Mischung von 2 ccm W. u. 1 ccm Salzs. rufen 10 ccm einer $^1/_{10}$ Normaljodlsg. einen dicken, schwarzen Nd. hervor. Nach einigen Minuten hat sich dieser abgesetzt; man gieſst die überstehende Fl. ab und bringt den Nd. mit Hilfe von 10 ccm einer 10%ig. wss. Jodkaliumlsg. durch Erwärmen auf etwa 80° in Lsg. Beim Erkalten krystallisiert das *Tetrajodtheobromin* (JÖRGENSEN) in grünlich-schwarzen, 1—2 mm langen Nadeln aus, die die Fl. bis zur Hälfte erfüllen.

Eine scharfe Bestimmung des F. (338—340°) ist wegen der Höhe desselben für die Kontrolle der Reinheit des Theobromins ohne Bedeutung. Die Abwesenheit anorganischer Beimengungen ergiebt sich beim Verbrennen des Theobromins auf dem Platinblech; unl. organische Körper, wie Stärke, bleiben beim Lösen des Theobromins in verd. Salzs. zurück. Andere organische Beimengungen, wie Alkaloide, Glucoside, Zucker etc., verraten sich durch ihre gröſsere Löslichkeit in A.; auch ein Caffeingehalt ist auf diesem Wege zu erkennen. 10 ccm 95%ig. A. lösen bei 21° nur 0,0045 g Theobromin, hingegen 0,0930 g Caffeïn. Bei einem Gehalt von 5% Caffeïn würden sich 0,0290 g u. bei einem solchen von 10% 0,0550 g an Stelle von 0,0045 g Theobromin lösen. (J. Pharm. Chim. [6] **7**. 521—23. 3/6.) DÜSTERBEHN.

Alfred Fröhlich, *Über den Nachweis von Traubenzucker im Harn mittels Methylenblau.* Das Methylenblau wird von normalem oder pathologischem Harn in stärkerem oder geringerem Grade entfärbt. Als entfärbende Körper des normalen Harns kann man die Farbstoffe, insbesondere Urobilinogen, ansehen, wogegen Harn- u. Kreatinin das Methylenblau nicht reduzieren. Um diese Stoffe zu entfernen, werden zu 10 ccm des zu prüfenden Harns 5 ccm einer konz. Bleizuckerlösung (300 : 1000) und nach kurzem Umschütteln etwa 5 ccm Bleiessig zugesetzt. Man filtriert durch ein doppeltes Filter, und falls das Filtrat noch gelb gefärbt ist, verd. man dasselbe mit gleichen Teilen W. und verwendet Bleizuckerpulver statt der Lsg. Zu 5 ccm dieses Filtrates werden 5 ccm einer konz. Methylenblaulsg. (1 : 300) zuge-

setzt, die mit etwa 1 ccm 10%iger Kalilauge zum Sieden gebracht werden. Nach dem Aufkochen des Gemisches beobachtet man, ob die Fl. nach 20—25 Sek. blaugelb wird; in diesem Falle ist Zucker vorhanden. Beim Schütteln nimmt die entfärbte Fl. wieder den blauen Farbenton an, verliert ihn jedoch beim Stehen. Die unterste Empfindlichkeitsgrenze der Probe liegt bei 0,04—0,05% Traubenzucker. (Centr.-Bl. inn. Med. **1898**. Nr. 4; Apoth.-Ztg. **13**. 323. 11/5.) PROSKAUER.

A. M. Julhiard, *Nachweis von Glucose mittels Lackmustinktur.* Wie Methylenblau u. Indigokarmin wird auch Lackmustinktur durch alkal. Glucoselsg. entfärbt. Man fügt wenig Na_2CO_3 zum Harn, erhitzt zum Sd., giebt dann einige Tropfen Lackmustinktur hinzu u. läfst den Nd. absitzen. Zuckerhaltiger Harn zeigt dann seine natürliche Farbe, normaler Harn ist blau gefärbt. In der ambulanten Praxis des Arztes ist statt Lackmustinktur Lackmuspapier zu verwenden. — Die Probe ist für Ärzte und Apotheker bestimmt. (Ann. Chim. annal. appl. **3**. 154—55. 15/5.) HEFELMANN.

M. Richter, *Der mikrochemische Nachweis von Sperma.* FLORENCE benutzt zum mikrochemischen Nachweis von Sperma eine Lsg. von 1,65 g J in 30 ccm einer Lsg. von 2,54 g KJ in W. Mit diesem Reagenz giebt Samenfl. wohlcharakterisierte Krystalle. Vf. hat nur die einzelnen Bestandteile der Samenfl. in ihrem Verhalten zu dem Reagenz geprüft; solche Körper sind Leucin, Tyrosin, Kreatinin, Xanthinkörper, Cholesterin, Inosit u. Lecithin. Von diesen gab nur zers. Lecithin eine Rk.; von Zersetzungsprodd. derselben (Cholin, Glycerinphosphors., Fettss.) lieferte nur das Pt-Doppelsalz des Cholins die charakteristischen Krystalle. Cholin wird aus der menschlichen Samenfl. schon durch einfaches Eintrocknen abgespalten, während andere Lecithin führende Gewebe, z. B. auch das Gehirn, u. ebenso die Samenfl. von Tieren erst durch länger andauernde Fäulnisprozesse Cholin abspalten und in diesem Falle auch die FLORENCE'sche Rk. geben. Hiernach ist das Ausbleiben der Rk. ein sicheres Merkmal der Abwesenheit von Sperma, das Eintreten der Rk. hingegen kein eindeutiger Beweis der Ggw. von Sperma. Erst das Auffinden von Samenfäden ist ein untrüglicher Beweis. (Wien. klin. Wchschr. **1897**. 565; Centr.-Bl. f. Physiol. **12**. 141. Ref. OFFER.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

Lothar Wöhler u. K. von Kraatz-Koschlau, *Die natürlichen Färbungen der Mineralien.* Die bisherigen Ansichten über die Natur der färbenden Substanzen in Mineralien sind sehr widersprechend. Die Vff. gelangen zu dem Resultat, dafs die färbenden Substanzen organischen Ursprungs sind. Sie folgern dies aus folgenden Anzeichen: Die Mineralien zeigen beim Erhitzen Geruch nach organischer Substanz und entfärben sich schliefslich; mit Kupferoxyd gemischt oder allein im Sauerstoffstrom geglüht, entwickeln sie CO_2. Besonders charakteristisch ist die Pyrophosphoreszenz beim Erhitzen, weil dieselbe andauert, solange Farbe u. Geruch wahrnehmbar ist, bei längerem Glühen aber verschwindet, bei erneutem Erhitzen nicht wieder auftritt und den ungefärbten Krystallen gleicher Mineralsubstanz nicht eigen ist. Viele organisch gefärbte Mineralien zeigen beim Glühen im Wasserstoffstrom einen Gewichtsverlust, der bei nachherigem Glühen in Sauerstoff nicht wieder ausgeglichen wird. Es zeigt sich beim Flufsspat, dafs die dunkelvioletten Krystalle reicher an Kohlenstoff sind, als die hellvioletten und grünen, und dafs die farblosen keinen Kohlenstoff enthalten. Beim Steinsalz wurden mit Natrium künstlich blau gefärbte Krystalle untersucht, doch zeigten dieselben durchaus anderes Verhalten, als natürlich blaues Salz. Die Abwesenheit von etwa färbenden Eisenverbb. wurde nachgewiesen. Aus einem Topas konnten die Vff. sogar organische Substanz in Gestalt gelber Tröpfchen isolieren, die schwer flüchtig und beim Erkalten teilweise fest sind.

Dieselben scheinen zum gröfsten Teil aus hochsiedenden KW-stoff u. Spuren stickstoffhaltiger Substanz zu bestehen. (Chem.-Ztg. **22**. 374. 11/5. Karlsruhe. Chem. Lab. und mineralog. Inst. der technischen Hochschule.) POSNER.

R. W. Wallace, *Aluminium- und andere elektrochemische Industrien in Foyers.* Die British Aluminium Company besitzt grofse Wasserkräfte in Foyers an der Südostküste des Loch Ness am Caledonischen Kanal. Es sind fünf Turbinen u. Dynamos mit je 700 elektrischen Pferdekräften im Betriebe. Jede Dynamo giebt einen Gleichstrom von über 8000 Ampère. Die Kosten der elektrischen Energie sind kleiner, als ein Drittel der Kosten, welche Dampfmaschinen verursacht hätten. Die Gesellschaft arbeitet nach dem Verf. von HEROULT. In einem mit Kohle ausgefütterten eisernen Gefäfs, welches als Kathode dient, befindet sich der aus geschm., mit Thonerde gesättigtem Kryolith bestehende Elektrolyt. Die Anode besteht aus einem Bündel von Kohlenstäben, die nahe bis auf den Boden reichen. Thonerde wird zur Ergänzung des Verbrauches beständig nachgefüllt. Die Temperatur des Bades ist 750—850°. Eine Spannung von 3—5 Volt genügt, um diese Temperatur zu erhalten u. die Elektrolyse zu bewirken. Die Stromdichte ist etwa 700 Ampère auf den Quadratfufs Elektrodenoberfläche oder 8000 Ampère für die Zelle. Die Ausbeute ist 1 Pfund Metall für 12 elektrische Pferdekräfte.

Für die Darst. der Thonerde dient Bauxit von Larne in Irland mit 59,6 bis 33,2% Al_2O_3, 2—30% Fe_2O_3, 7—24,4% SiO_2. Das Material wird durch Erhitzen mit Natronlauge vom D. 1,45 unter 70—80 Pfund auf den Quadratzoll Überdruck aufgeschlossen. Aus der Lsg. wird die Hauptmenge der Thonerde nach dem Verf. von BAYER ausgeschieden. Das Verf. ist von SUTHERLAND (J. Soc. Chem. Ind. **15**. 31/10. 1897.) beschrieben worden. Ein zweckmäfsiges Verf. der Gewinnung von Thonerde aus Bauxit würde von grofsem Werte sein. — Die für die Anode verwandten Kohlen werden von der Gesellschaft selbst dargestellt, da die Lichtbogenkohlen ganz ungeeignet sind. Die Kohlen werden auch zur Darst. von Acetylen und von Ätzkali nach dem CASTNER-KELLNER-Prozefs verwendet. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 308 bis 314. 30/4. [14/4.*] London Section.) BODLÄNDER.

Vict. Engelhardt, *Die technische Darstellung von Hypochloriten durch Elektrolyse.* Die eigentlichen elektrischen Bleichverff., bei denen der zu bleichende Stoff, also das Gewebe oder die Papiermasse, direkt als Diaphragma dient und durch elektrolytische Zers. der vom Bleichgute aufgesaugten Chloridlsg. die Bleiche bewirkt werden soll, haben keine allgemeinere Verbreitung gefunden. Dafür kam man sehr bald zur Einsicht, dafs auf elektrischem Wege hergestellte NaOCl-Lsgg. grofse Vorteile für den Konsumenten bieten. Der Konsument kann sich das Bleichmittel an Ort und Stelle selbst nach Mafsgabe seines oft schwankenden Konsums erzeugen, ohne von den Preisschwankungen des Chlorkalkmarktes abhängig zu sein, und ohne belästigende Rückstände zu bekommen. Das Bleichmittel dringt wegen Fehlens von Ca-Salzen rascher in die Faser ein, bleicht regelmäfsiger und ohne nennenswerte Schwächung der Faser. Ferner belästigt der Betrieb die Arbeiter nicht und kann jederzeit aufser Betrieb gesetzt werden, und endlich tritt eine Ersparnis an Cl ein. CROSS und BEVAN bezifferten 1891 das Bleichvermögen elektrolytischer Lsg. nach HERMITE gegenüber Chlorkalk mit 5 : 3. Vf. fand das Verhältnis von elektrolytisch erzeugter NaOCl-Lsg. zu Chlorkalk mindestens wie 5 : 4. Im Licht ist zudem die elektrolytische Bleichflüssigkeit haltbarer wie Chlorkalklsg., während sich im Dunkeln beide Lsgg. anfangs ziemlich gleich verhalten, und erst bei längerem Stehen die gröfsere Haltbarkeit der elektrolytisch erzeugten Lsg. zu Tage tritt.

Ein guter Erfolg ist von einer elektrolytischen Hypochloritlsg. nur zu erwarten, wenn die Nebenrkk. möglichst in den Hintergrund gedrängt werden. Die Abhängigkeit von den einzelnen Faktoren fafst Vf. folgendermafsen zusammen: 1. Eine erhöhte

Konzentration der Salzlsg. vermindert infolge der besseren Leitfähigkeit das Anlagekapital, erhöht den aus der angewandten Stromstärke sich ergebenden elektrolytischen Nutzeffekt und erniedrigt den Kraftverbrauch. Dafür wird der Salzverbrauch höher. — 2. Eine Erhöhung der Zersetzungsspannung und mithin auch der Stromdichte vermindert ebenfalls das Anlagekapital, erhöht den elektrolytischen Nutzeffekt, erhöht den Kraftverbrauch und vermindert den Salzverbrauch. — 3. Schnellere Zirkulation der Lagg. in den Apparaten vermindert den Kraftverbrauch für die Elektrolyse und infolge besseren Nutzeffektes auch den Salzverbrauch, dafür wird das Anlagekapital für leistungsfähigere Pumpen und mehr Kraft für öfteres Zurückpumpen der Lag. verbraucht. — 4. Höhere Temperatur vermindert das Anlagekapital, vermindert aber auch durch leichtere Chloratbildung den elektrolytischen Nutzeffekt. Eine Übersicht über die bisher eingeschlagenen Verff. giebt folgende Tafel:

Name:	Elektrolyt	Elektroden		Schaltung	Diaphragma	DRP. Nr.:
		+	−			
E. Hermite	$MgCl_2$, später NaCl + $MgCl_2$	Pt	Zn	Einpolig vertikal	Keines	35549; 70275 42217 42455 49851
Stepanoff	NaCl + CaH_2O_2	Pt	Pb	Einpolig vertikal	Keines	61708
Andreoli	NaCl	C	Fe (ev. + MnO_2)	Einpolig vertikal	Keines	51534
Kellner	NaCl	C (Walzen)	Fe (Walzen)	Einpolig horizontal	Bleichgut	57619
	„	C	Fe	Einpolig vertikal	Thonplatten	59218
	„	C	C	Doppelpolig vertikal	Keines	76115
	„	Pt	Cu-Amalg.	Doppelpolig vertikal	Bleichgut	77128
	„	Pt-Draht	Pt-Draht	Doppelpolig vertikal	Keines	—
Knöfler u. Gebauer	NaCl	Pt-Folie	Pt-Folie	Doppelpolig vertikal	Keines	80617
Vogelsang	NaCl	Pt	Pt-Metall	Doppelpolig vertikal	Keines	—
Weiss	NaCl	Pt-Netz	Pt-Netz	Einpolig horizontal	Keines	87077

Die Frage der technischen Darst. von Bleichflüssigkeit auf elektrischem Wege ist zur Zeit als gel. zu betrachten; von den erwähnten Verff. sind diejenigen von Kellner und Vogelsang am meisten verbreitet. (Österr. Chem.-Ztg. **1**. 22—25. Mai. Wien.) Hefelmann.

Cl. Lageman, *Über weifsen Natronkalk.* Natronkalk, der bisher nur in grauer, unansehnlicher Ware hergestellt wurde, wird vom Vf. (Cl. Lageman, chemische

Fabrik, Erfurt) mit vollkommen weiſser Farbe und in genügender Reinheit in den Handel gebracht. (Z. anal. Ch. **37**. 181. Februar.) HEFELMANN.

Eugen Ackermann, *Betrachtungen über die Festigkeit eines Cementes und über die anzuwendende Versuchsmethode.* Vf. giebt eine Darst. derjenigen Normen, welche in Frankreich vom Militärlaboratorium für die Prüfung von Cementen aufgestellt worden sind. Im ganzen genommen ergiebt sich aus den Ausführungen, daſs man sich bei der Prüfung vor Schematisierung zu hüten hat, da solche Normen nur auf Cemente von bestimmter Provenienz Anwendung finden können. Wenn z. B. das genannte Laboratorium einen Maximalgehalt von 1% Schwefels. im Cement festsetzt, so können doch, wie Vf. an einem praktischen Falle erweist, Cemente mit einem Gehalt von nahezu 2% Schwefels. sehr brauchbar sein. Dasselbe gilt von den Resultaten der Festigkeitsversuche, welche sich auf die Anfangsfestigkeit beziehen. Die Festigkeit nach 7 und 28 Tagen ist von nur geringer Bedeutung, als ausschlaggebend wird immer die Maximalschluſsfestigkeit anzusehen sein. (Chem.-Ztg. **22**. 403—4. 18/5.) MEYER.

Albert Sauveur, *Die Mikrostruktur des Stahles und die kurrenten Härtungstheorien.* (Forts. v. **98**. I. 1080.) Vf. fährt in der Kritik der verschiedenen Härtungstheorien fort; er bespricht zunächst die sogenannte „Kohlenstofftheorie", welche die Härtung des Stahles von einem bei hohen Temperaturen auftretenden harten Zustande des Kohlenstoffes ableite, eine Auffassung, welche allerdings LEDEBUR in der dem Vortrage des Vf.'s folgenden u. der vorliegenden Publikation beigegebenen Diskussion für inkorrekt erklärt, da die Kohlenstofftheorie nicht einen besonders „harten Zustand" des Kohlenstoffs im gehärteten Stahle annähme; vielmehr gehe dieselbe von der Voraussetzung aus, daſs der Kohlenstoff im fl. Stahl oder oberhalb der kritischen Temperatur in Lsg. vorhanden sei. Beim raschen Abkühlen unter die kritische Temperatur verbleibt der gröſste Teil des Kohlenstoffs im Zustande einfacher Lsg. u. wird dann als Härtungskohle bezeichnet, weil die Härte des Stahles mit der Menge dieses Kohlenstoffes wächst. Vf. geht dann zur Besprechung der Allotropentheorie über, welche hauptsächlich von OSMOND aufgestellt wurde u. von ROBERTS-AUSTEN unterstützt wird. Dieselbe legt den Schwerpunkt auf die Existenz zweier allotropen Formen des Eisens (α- u. β-Eisen) und schreibt dem Kohlenstoff nur eine die Erhaltung des Eisens im harten Zustande begünstigende Wirkung zu. SAUVEUR kann sich jedoch weder mit dieser Theorie, noch mit der sogenannten „Subcarbidtheorie" von ARNOLD einverstanden erklären. Letztere unterzieht er einer ausführlichen kritischen Besprechung, welche ihn zu dem Resultat führt, daſs die bisher aufgestellten Theorien überhaupt nicht im stande sind, diejenigen Thatsachen ungezwungen zu erklären, welche bisher mit Sicherheit am Stahl beobachtet worden sind. Indem er nun diese Thatsachen noch einmal prägnant formuliert u. dem mikroskopischen Befunde eine ausschlaggebende Bedeutung beilegt, kommt er zu der Ansicht, daſs der eigentliche Härtungsbestandteil des Stahles das Carbid Fe_3C sei, und zwar möchte er annehmen, daſs dieses Carbid bei hoher Temperatur im Eisen vollkommen diffundiert, also sehr fein verteilt sei. Eine Folge dieser äuſserst feinen Verteilung würde es sein, daſs gehärteter Stahl beim Behandeln mit kalten verd. SS. den gröſsten Teil des Kohlenstoffes als Kohlenwasserstoff entweichen läſst. Im ungehärteten Stahl, in welchem das Carbid Fe_3C (Cementit) als Strukturelement des Perlits existiert, hat keine Durchdringung stattgefunden, wie auch das mikroskopische Bild zeigt. Dementsprechend bleibt bei der Auflösung in SS. das Carbid in verhältnismäſsig groſsen Platten u. Körnern im Rückstande. Vf. will hiermit keine neue Theorie aufstellen, sondern nur eine neue Anregung geben.

Aus der nun folgenden Diskussion, an welcher sich die berufensten Forscher auf dem hier behandelten Gebiete beteiligten (LEDEBUR, HODFIELD, ARNOLD, ROBERTS-

AUSTEN, CAMPBELL u. a.) sollen nur einige Punkte hervorgehoben werden. ARNOLD entwickelt in längerer Ausführung die Ansicht, daſs die meisten Thatsachen gegen die Richtigkeit der SAUVEUR'schen Ansicht sprächen; er weist beispielsweise darauf hin, daſs nicht einzusehen sei, warum das spezifische Gewicht des gehärteten Stahles kleiner ist als das des gewöhnlichen, wenn der Unterschied nur in einer mehr oder weniger feinen Verteilung des Carbids bestehe. — ROBERTS-AUSTEN stellt die Analogie des kohlenstoffhaltigen Eisens mit den Legierungen und den Lsgg. in den Vordergrund u. meint, daſs die Allotropentheorie durch die neueren experimentellen Feststellungen immer mehr gestützt würde. — Nach LANGLEY und METCALF können alle im gehärteten Stahl vorkommenden Erscheinungen dadurch erklärt werden, daſs sich der Stahl in einem Spannungszustande befindet, der von einer Störung der Krystallisationskräfte durch den bei rascher Abkühlung in Lsg. erhaltenen Kohlenstoff abzuleiten ist. Diese Auffassung wird näher begründet. — DUDLEY macht unter anderem darauf aufmerksam, daſs die Volumänderungen, welche der Stahl beim Härten erfährt, ebenfalls zur Aufklärung des Vorganges dienen können. — CAMPBELL kommt durch Betrachtung der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches, welches beim Lösen von Stahl entweicht, und welches vorwiegend aus den höheren Homologen der Olefine und Paraffine besteht, zu dem Schluſs, daſs die im Eisen enthaltenen Carbide Polymere des Typus $C_nFe_{3n}(Fe_3C)$ seien. Diese Annahme wird durch die Experimentalunterss. von CAMPBELL bestätigt (vergl. Amer. Chem. J. **18**. 836; C. **97**. I. 157). Dieselben machen es wahrscheinlich, daſs im ausgeglühten Stahle die Carbide im Eisen gelöst sind (Martensit), daſs dieselben dann beim Erkalten bei Punkt Ar, aus der Eisenlsg. auskrystallisieren u. sich gleichzeitig mit Eisen zu Perlit umsetzen. Perlit ist aber nicht eine innige Mischung vom Carbid Fe_3C, (Cementit) u. Ferrit, wie bisher angenommen, sondern ein Komplex der Zus. $C_nFe_{3n}\cdot Fe_{18n}$. Der Wert von n wechselt in den verschiedenen Stahlsorten. In Stahl mit weniger als 1,3% C dominiert C_4Fe_{12}. Auch C_2Fe_6, C_3Fe_9 u. C_5Fe_{15} ist nachgewiesen worden. Die Wärmeabsorption, welche bei Ac_1 beobachtet wird, muſs nach dieser Auffassung der Lsg. der Ferrocarbide in ihrem Krystallisationseisen zugeschrieben werden. Über die Bedeutung der Punkte Ar_2 u. Ar_3, resp. Ac_2 und Ac_3 läſst sich nach CAMPBELL nur vermuten, daſs sie eine Dissociation höherer Glieder der $Fe_{3n}C_n$-Reihe in niedere Glieder bedeuten, welche beim Abschrecken nicht auskrystallisieren, sondern gel. bleiben. CAMPBELL neigt zu der Ansicht, daſs, während Härte und Brüchigkeit wahrscheinlich von einer allotropen Form des Eisens herrühren, das Wachsen der Festigkeit, Elastizität des Rückhaltungsvermögens für Magnetismus etc. durch die Ggw. gel. Ferrocarbide verursacht wird. (Forts. folgt.) (Österr. Z. Berg-Hütt. **46**. 246—50. 23/4. 260—63. 30/4. 272—76. 7/5. Trans. Am. Inst. Mining Eng. Colorado Meeting. Sept. 1896.) MEYER.

Albert Sauveur, *Die Mikrostruktur des Stahles und die kurrenten Härtungstheorien übersetzt von* **Hanns Freiherrn von Jüptner** (Forts. zu zu vorst). Aus der weiteren Diskussion sei hervorgehoben, daſs OSMOND folgende Punkte den Ansichten von SAUVEUR entgegengesetzt: Wenn man die physikalischen, chemischen u. mechanischen Erscheinungen aus der verschiedenen Verteilung desselben Eisencarbides, Fe_3C, erklären will, wie es SAUVEUR thut, so ist zwar vom chemischen Standpunkte die leichte Angreifbarkeit des aufserordentlich fein verteilten Carbids (im Martensit) erklärt, vom physikalischen Standpunkte jedoch ergeben sich Bedenken. Das Auftreten der Punkte Ar_2 und Ar_3 ist nicht durch bloſse Änderungen in der Verteilung des Carbids zu verstehen. Auch ist es nach Ansicht von OSMOND nicht zweifelhaft, daſs die Härte eines Stahles durch feinere Verteilung des Carbids nicht vermehrt werden kann, sondern verringert werden muſs. An die Kritik der Ansichten SAUVEUR's schlieſst OSMOND eine ausführliche Darlegung des gegenwärtigen Standes der

„Allotropen-Theorie“ an, auf welche hier nicht eingegangen werden kann. (Forts. folgt.) (Österr. Z. Berg-Hütt. **46**. 288—92. 14/5. Trans. Am. Inst. Mining Eng. Colorado Meeting. Sept. 1896.) MEYER.

Sergius Kern, *Metallurgische Notizen.* Der Vf. benutzt das Thermophon von WIBORGH mit gutem Erfolg zur Kontrollierung verschiedener metallurgischer Prozesse, namentlich bei der Herstellung von Bessemerstahl. — Das Ferronatrium hat einen günstigen Einfluſs beim Herstellen von Tiegelstahl, indem es die Schlacke dünnflüssiger macht und die Festigkeit des Gusses erhöht. — Auch über Versuche mit Manganlegierungen, durch die man dem Messing manche Eigenschaft der Bronze erteilt, berichtet der Vf. (Chem. News **77**. 192. 29/4. St. Petersburg.) BODLÄNDER.

Leopold Jesser, *Die Kalksalze in der Zuckerfabrikation.* Vf. behandelt den Einfluſs der Kalksalze auf die Verarbeitungsfähigkeit der Säfte in der Rohzuckerfabrikation. Bei der Beurteilung der Wirkungen dieser Salze muſs man vor allem die Ursachen ihrer Entstehung berücksichtigen. Ihre B. kann einmal beeinfluſst werden durch die Qualität der verarbeiteten Rübe und ferner durch die Manipulation bei der Diffusion und ersten Saturation. Diese so entstandenen Kalksalze sind an organ. SS. gebunden. Bei ihrem Auftreten werden sich auch noch die Erscheinungen von geringen Alkalitäten und starken Rückgängen derselben bemerkbar machen. Die Säfte werden schlecht verdampfen, schäumen und alle sonstigen schlechten Eigenschaften haben. Ferner giebt es Prodd., die viel Kalk enthalten, sich aber bis auf Ausscheidungen von $CaCO_3$ ganz normal verhalten. Die Ursachen der Entstehung liegen in der Ausführung der II. und III. Saturation. Es wurde die Erfahrung gemacht, daſs bei Verarbeitung normaler Rüben das Auftreten von Kalk in den saturierten Säften in allererster Linie von den Temperaturen abhängig ist, bei welchen die Ausfällung des Kalkes bei der II. und III. Saturation erfolgt. Sinkt die Saturationstemperatur auf 90—95°, so nimmt der Kalkgehalt der Säfte bedeutend zu. Vf. teilt Wochendurchschnitte mit, welche deutlich den Wert der Saturation in der Siedehitze demonstrieren. Von Wichtigkeit sind auch die Aufkochstationen, wie die angeführten Zahlen zeigen. In ihnen werden die filtrierten oder unfiltrierten Säfte nach der letzten Saturation aufgekocht. Bei 90—95° saturierte Säfte werden besonders, wenn sie nach der Saturation nicht aufgekocht werden, niemals andauernd klar bleibende Filtrate liefern, da die Ausscheidung von kohlensaurem Kalk allmählich vor sich geht. Zur Kontrolle der Beendigung der Saturation (eine reine Kohlensäuresaturation vorausgesetzt) empfiehlt Vf. die Bestimmung des Kalkgehaltes neben derjenigen der Alkalität der saturierten Säfte. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **27**. 30; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **40**. 198—200. 4/5.) HAEFCKE.

Arthur R. Ling, *Untersuchungen über Malz Nr. 1. Die fertig gebildeten Zucker des Malzes nebst einigen Beobachtungen über die Einw. von Diastase auf Gerstenstärke.* Wenn man Malz mit k. W. extrahiert, geht nicht nur der im Malz fertig gebildete Zucker in Lsg., sondern auch der Zucker, der durch die Diastase während der Herstellung des Auszuges gebildet wird. Der Vf. fand, daſs während der für den Auszug vorgeschriebenen 3 Stunden 0,918 g reduzierender Zucker in Lsg. gebracht wurden. Wurde der wss. Auszug nachher 3 Stunden mit Stärke digeriert, so stieg der Zuckergehalt auf 1,172 g. 0,254 g Zucker sind also durch die Diastase in 3 Stunden aus der Stärke gebildet worden. Der wahre Gehalt an fertigem Zucker im Malz betrug mithin nur 0,918—0,254 = 0,664 g. Man kann direkt die Menge des fertig gebildeten Zuckers bestimmen, wenn man statt mit reinem W. mit einer Lsg. extrahiert, die 0,0168% freies KOH enthält. Man setzt also zu dem W. so viel Ätzkali als nötig ist, um die SS. des Salzes zu neutralisieren, und auſserdem den angebenen Überschuſs. (Journ. of the fed. Inst. of Brewing **4**. 187—304. März. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

William Frew, *Das Fleckigwerden des Malzes.* Es zeigt sich häufig beim Rösten von Malz, daſs die Hülsen schwarz werden, ohne daſs die Temperatur so hoch gestiegen war, daſs das Mehl sich bräunte. Der Vf. fand, daſs die Hülsen des schwarz gewordenen Malzes etwas freie Schwefels. enthielten. Er führt dies darauf zurück, daſs bei der amerikanischen Konstruktion der Darren Feuergase über das feuchte Malz streichen, und daſs dabei auf dem feuchten Korn sich etwas schweflige S. niederschlägt, die sich schnell zu Schwefels. oxydiert und nach Verdunstung des W. die Hülse schwärzt. Dies tritt namentlich ein, wenn zwei Darren übereinander liegen, u. die Ventilation nicht rasch genug ist. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 330. 30/4. [5/4.*] Scottish Section. Glasgow.) BODLÄNDER.

H. Seyffert, *Untersuchungen über Gerstenmalzdiastase.* Zur Messung der diastatischen Kraft geht Vf. von folgenden Erwägungen aus: Bezeichnet man die stärkeverzuckernde Kraft in 1 g eines Diastasepräparates mit dem Verzuckerungsvermögen $F = 1$ (gemessen nach LINTNER an l. Stärke) als diastatische Einheit (D. E.), so giebt das Prod. aus dem Gewicht und der F-Zahl jedes Diastasepräparates einen Maſsstab für die in ihm aufgespeicherte Kraft, nämlich die Anzahl der vorhandenen diastatischen Einheiten. Bei Fll. setzt man an Stelle von Grammen Kubikzentimeter. Unter der Voraussetzung nun, daſs diejenige verzuckernde Kraft, die man nach LINTNER an l. Stärke miſst, eine einheitliche, also die Äuſserung eines einzigen Enzyms sei, müssen offenbar 1 g eines Diastasepräparates mit $F = 100$ (= 100 D. E.) unter gleichen Verhältnissen dasselbe leisten, wie 100 g eines Präparates mit $F = 1$ (ebenfalls = 100 D. E.). Die beiden bezeichneten Mengen solcher Präparate müssen also — gegenüber l. Stärke — „diastatisch äquivalent" sein.

Bestimmt man nun die diastatische Kraft eines Malzes, extrahiert sodann eine gewogene Menge desselben, bestimmt in der gewonnenen, genau gemessenen Fl. wieder die diastatische Kraft, fällt dann mit A. u. bestimmt endlich in dem fertigen, gewogenen Präparat wieder die diastatische Kraft, so müſste man auf diese Weise einen Einblick in die „Rentabilität" des Darstellungsverf. gewinnen; man müſste erfahren, wie viele aus dem Malze extrahierten D. E. thatsächlich gewonnen werden, u. wie viele verloren gehen oder vernichtet werden. — Zur Aufstellung einer solchen Kräftebilanz muſs man zuerst die Malz-F-Zahlen auf gleiche Basis bringen mit den Diastase-F-Zahlen. LINTNER setzt für Malz $F = 100$, wenn 0,1 ccm einer Lsg. von 25 g Malz + 500 ccm W. unter den bekannten Bedingungen 5 ccm FEHLING'scher Lsg. entsprechen; diese 0,1 ccm entsprechen 0,005 g Malz. Die F-Zahlen für Diastase basieren aber auf 0,00012 g Substanz. Daher müssen die Malz-F-Zahlen mit $\frac{0{,}00012}{0{,}005} = 0{,}024$ multipliziert werden, um sie mit den Diastase-F-Zahlen vergleichen zu können. Vf. bezeichnet diese „reduzierten Werte für F" des Malzes mit f.

Nach diesen Gesichtspunkten verfolgte Vf. die Darst. von Diastase nach verschiedenen Verff. Dabei fand er, daſs alle von ihm angewandten Extraktionsmittel bei gleicher Einwirkungsdauer nahezu die gleiche Menge von D. E. aus dem Malze gelöst hatten. Er glaubt ferner den einwandsfreien Beweis geliefert zu haben, daſs neutrales u. saures Bleiacetat die Diastase nicht fällt u. sie (wenigstens in 48 Stdn.) selbst bei starkem Überschusse nicht schädigt. Geringe Mengen des Bleisalzes beeinträchtigen nicht einmal den Stärkeabbauprozeſs. Die thatsächlich beobachteten starken Verluste beim Behandeln von einigen Diastasepräparaten mit neutralem Bleiacetat sind also wohl nur so zu erklären, daſs Begleitsubstanzen gefällt werden, die ihrerseits Diastase mit niederreiſsen.

Die Verluste an Diastase, die durch Fällung mit A. u. Entwässerung der Präparate entstehen können, betrugen bei Verwendung von 20%igem A. auf 2887 D. E. 1690 D. E. = 58,3%, ein zweites Mal auf 2899 D. E. 1353 D. E. = 46,7%, bei Ver-

wendung von $1^1/_2$% Bleiacetat auf 3100 D. E. 905 D. E. = 29,2%, von 3% Bleiacetat auf 2867 D. E. 1013 D. E. = 35,3% und beim Einweichen von Grünmalz mit dest. W. auf 2681 D. E. 1907 D. E. = 71,1%. Vf. zweifelt daher daran, ob die Diastasepräparate wirklich unveränderte Malzdiastase enthalten. — Schwefelwasserstoff, namentlich bei längerer Einwirkung, und die darauffolgende Fällung mit A. schädigen die Diastase sehr stark. Der Umstand, daſs verschiedene Diastasepräparate von sehr hohem Verzuckerungsvermögen sich dem Bleiacetat gegenüber ganz verschieden verhielten, läſst den Wert solcher u. anderer qualit. Prüfungen einstweilen noch recht zweifelhaft erscheinen. Ausschlaggebend bleibt unbedingt die Bestimmung der diastatischen Kraft. Da es nicht schwierig ist, Diastasepräparate herzustellen, die eine bedeutend höhere verzuckernde Kraft besitzen, als man der reinen Diastase zuschrieb, so kann das, was man bisher dafür hielt, nicht mehr als reine Diastase gelten. Der reinen Diastase muſs ferner ein bedeutend höherer N_2-Gehalt zukommen, als man bisher annnahm. Weitere Mitteilungen folgen. (Westnik Russkowa Piwowarenija; Z. ges. Brauw. **21**. 195—97. 207—9. 221—23. Lab. Kalinkin-Brauerei St. Petersburg.) PROSKAUER.

A. Schulte im Hofe, *Über den Einfluſs des Darrens und Lagerns des Malzes auf die Ausbeute an Extrakt und Maltose, sowie auf die Diastase, den Eiweiſs-, Pepton- und Amidstickstoff.* Durch das Darren des Malzes wird sein Diastasegehalt, bezw. das Fermentationsvermögen bedeutend verringert, der Extraktgehalt bei niederer Temperatur nicht wesentlich beeinfluſst, bei höherer Temperatur jedoch sehr vermindert. Der Maltosegehalt geht schon bei niederer Temperatur, schneller bei höherer stark zurück. Ebenso findet eine Abnahme an l. Eiweiſsstickstoff statt, wogegen der Peptonstickstoff, welcher am geringsten im Schwelkmalz ist, bei weiterem Darren bedeutend vermehrt wird, um jedoch bei höherer Temperatur wieder zu fallen. — Durch das Lagern des Malzes scheint das Fermentationsvermögen zuzunehmen, die Extraktausbeute bei dem bei niederer Temperatur abgedarrten Malz zu sinken, dagegen bei dem bei höherer Temperatur abgedarrten zuzunehmen. Die Maltoseausbeute wird in dem bei niederer Temperatur abgedarrten Malze bedeutend verringert, bei dem bei höherer Temperatur abgedarrten vermehrt; der Gehalt an l. Eiweiſsstickstoff nimmt ab, und zwar mehr in dem bei niederer, als bei hoher Temperatur abgedarrten Malze. Der Peptonstickstoff verhält sich verschieden; er nimmt zu in dem bei 80° C abgedarrten Malze, sonst nimmt er ab. Der Amidstickstoff ist verringert in dem bei niederer Temperatur abgedarrten Malz, vermehrt in dem bei höherer Temperatur abgedarrten. Sein Verh. bedingt ein gleiches Verh. des Gesamtstickstoffes. (Z. ges. Brauw. **21**. 231—34. 246—48.) PROSKAUER.

Bibliographie.

Andés, E. L., Der Eisenrost, seine Bildung, Gefahren und Verhütung, unter besonderer Berücksichtigung der Verwendung des Eisens als Bau- u. Konstruktionsmaterial. Wien 1898. 8. 336 SS. mit 62 Abbildungen. Mark 5.

Béthoux, V., et Laffon, J., Résumés synoptiques de Chimie, augmentés de nombreux exercices. Paris 1898. in-4. obl. toile. Mark 2.

Bode, G., Untersuchungen über das Chlorophyll. Kassel 1898. 8. 40 SS. Mark 1,80.

Boizard, L., Notions sur les Boissons fermentées. Les Alcools et les Vinaigres. Paris 1898. gr. in-8. av. 100 gravures. Mark 5,50.

Bokorny, T., Lehrbuch der Botanik. Leipzig 1898. gr. 8. VI u. 226 SS. mit 170 Holzschnitten. Mark 2,40.

Bottazzi, F., Chimica fisiologica. Volume I. Parte 1: Chimica fisiologica generale. Milano 1898. 8. 444 pg. c. figure. Mark 7,80.

Chevallier, A., Exercices de Cristallographie. Avec une préface par J. THOULET. Paris 1898. 12. 178 pg. av. 4 planches et 95 figures. Mark 4.

Cheetham, T. A., Elementary Chemistry, practical and theoretical. First year's course, London 1898. 8. 128 pg. cloth. Mark 1,70.

Chemiker-Zeitung, Österreichische, u. „Zeitschrift für Nahrungsmitteluntersuchung, Hygiene u. Warenkunde". Offizielles Organ des „Vereins Österreichischer Chemiker in Wien". Herausgegeben von H. HEGER und E. STASSNY. Wien. 4. mit Abbildungen. — Jahrgang I: Mai—Dezember 1898 (16 Nrn.) Mark 8. Preis der folgenden Jahrgänge (24 Nrn.) Mark 12.

Clerc, L. P., et Niewenglowski, G. H., La Chimie du Photographe. Volume I: Notions générales de Chimie photographique. Paris 1898. 12. Mark 1,50.

Cousins, H. H., Chemistry of the Garden. London 1898. 12. 158 pg. cloth. Mark 1,30.

Crolas, F., et Moreau, Pharmacie chimique. Paris 1898. 8. 650 pg. toile. Mark 5,50.

Cumenge, E., et Robellaz, F., L'Or dans la Nature. Minéralogie; Géologie; études des principaux Gîtes aurifères; Statistique. Fascicule I. Paris 1898. gr. in-8. pg. IV et 1—106 av. 12 planches et figures. Mark 8,50.

Dupuy, E., Essai de Classification des Médicaments chimiques, organiques. Paris 1898. 8. Mark 2.

Frölich, O., u. Herzfeld, H., Stand und Zukunft der Acetylenbeleuchtung. Berlin 1898. 8. 44 SS. Mark 0,50.

Gauthier, V., Manuale di Tossicologia ad uso dei Medici, Farmacisti ecc. Milano 1898. 8. 462 pg. Mark 10,50.

Glahn, C. J., Die Fabrikation lohnender chemisch-technischer Konsumartikel. Leipzig 1898. gr. 8. 71 SS. Mark 20.

Grawinkel, C., und **Strecker, K.**, Hilfsbuch für die Elektrotechnik. 5. Auflage. Berlin 1898. gr. 8. X u. 696 SS. mit 361 Holzschnitten. Leinenband. Mark 12.

Günther, C., Einführung in das Studium der Bakteriologie, mit besonderer Berücksichtigung der mikroskopischen Technik. 5., vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig 1898. gr. 8. VIII u. 631 SS. mit 90 Photogrammen. Mark 12.

Herding, J. F., und **Hahn, O.**, Elemente der Experimentalchemie. Geordnet nach den Grundsätzen von R. ARENDT. Hamburg 1898. 8. Mark 1.

Heim, L., Lehrbuch der Bakteriologie, mit besonderer Berücksichtigung der bakteriologischen Untersuchung und Diagnostik. 2. Auflage. Stuttgart 1898. gr. 8. XVIII u. 604 SS. mit 8 Tafeln u. 166 Abbildungen. Mark 16.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Verfahren und Apparate, nicht genannt. **Rümpler**, Breslau, *Filterpresse mit auswechselbaren Rahmeneinsätzen aus gegenseitig versteiften Siebblechen.* (Patentbl. **19**. 298. DRP. 95813. 22/4. 97.)

Carlo Guattari, London, *Verfahren zur Erzeugung von Triebkraft.* Ein Gemisch von Wasser, Kohlensäuregas und Äthylenchlorid wird in einem wie gewöhnlich zu beheizenden Dampfkessel durch Zufuhr von Wärme in ein Gemisch von gespanntem Wasserdampf und einer Zusammensetzung von Gasen verwandelt, welches in einer nach Art einer Dampfmaschine eingerichteten Maschine Arbeit verrichtet. In einem Oberflächenkondensator kann dieses Gemisch durch Wasserkühlung bei niederem Druck verdichtet werden, ohne daſs die Bestandteile der Zus. sich von einander trennen, so daſs das bei der Kondensation entstandenene Flüssigkeitsgemisch dem Kessel wieder zugeführt werden kann. Bei Verwendung dieses Gemisches soll an Brennmaterial gespart werden. (Patentbl. **19**. 352. DRP. 96808. 9/2. 97.)

Gesundheitspflege, Desinfektion. **Sergius Mereschkowsky**, St. Petersburg, *Apparat zur Darstellung von Reinkulturen von Mikroorganismen.* Der App. besteht aus zwei Kesseln und einem Ölbad, in welches die Gefäfse zum Einfüllen und Aufbewahren der in den Kesseln bereiteten Kulturen eingetaucht werden unter Ausschlufs jeder Möglichkeit einer Verunreinigung. Letzteres wird dadurch erreicht, dafs die Spindeln der Hähne und die Spindeln des Rührwerkes in leichtflüssiges, bei gewöhnlicher Temperatur erstarrendes Material (Paraffin, Metalllegierung) tauchen, Der Lufthahn wird aufserdem noch durch ein von aufsen durch einen Brenner sterilisierbares Asbestfilter vor dem Eindringen von Keimen gesichert. (Patentbl. **19**. 309. DRP. 96465. 18/1. 96.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Apparat zur Desinfektion mit Formaldehyd.* Der App. besteht aus einem Behälter, der unten geschlossen ist und in den Erhitzungsraum hinabhängt. Der untere Teil des Behälters dient zur Aufnahme von Paraformaldehyd, am oberen Teil ist der Behälter mit Schlitzen oder anderen Öffnungen versehen, durch welche die Verbrennungsgase zur Vermischung mit den Formaldehyddämpfen in den Paraformaldehydbehälter übertreten. Der Behälter kann auch als Aufsatz für Lampen oder Glascylinder dienen; zu diesem Zwecke wird er oberhalb der Schlitze mit einer Auflagescheibe versehen. (Patentbl. **19**. 309. DRP. 96671. 13/11. 96.)

Aufbereitung. **Karl J. Mayer**, Barmen, *Hydraulische Setzmaschine mit pneumatischem Antrieb.* (Patentbl. **19**. 287. DRP. 95998. 13/5. 97.)

Paul Maurice, St. Etienne, Frankreich, *Zentrifugal-Waschapparat.* (Patentbl. **19**. 305. DRP. 96215. 10/2. 97.)

Maschinenbau-Anstalt „Humboldt", Kalk b. Köln, *Filterschieber für Entwässerungsvorrichtungen.* (Patentbl. **19**. 305. DRP. 96216. 25/6. 97.)

Elektrochemie. **Beda Becker**, Eupen, *Verfahren und Vorrichtung zur gleichzeitigen Auslaugung und Amalgamation von Edelmetallen.* Die genügend zerkleinerten, edle Metalle führenden Erze, Mineralien, Rückstände u. dergl. werden in einem kegelförmigen Behälter, dessen Wände mit leicht auswechselbaren amalgamierten Kupferplatten belegt sind, mit einer Edelmetalle lösenden Lauge, wie z. B. wässeriger Kaliumcyanidlsg. behandelt. Die von dem oberen Teil des Behälters durch eine Pumpe o. dgl. abgesaugte Lauge wird an der tiefsten Stelle des kegelförmigen Behälters durch eine Düse mit solcher Geschwindigkeit nach aufwärts getrieben, dafs auch die schwereren Bestandteile des zu behandelnden Gutes mit aufwärts gerissen werden, in den oberen Zonen der Lösungsflüssigkeit nach auswärts sich bewegen u. auf den mit Amalgamierflächen versehenen geneigten Wandungen des Behälters nach abwärts gleiten, um, unten angekommen, von neuem emporgetrieben zu werden, während die leichteren Bestandteile, deren Eintritt in das Saugerohr der Düse durch ein Schutzblech verhindert wird, beständig in der Lauge schweben bleiben. Nachdem sämtliches Gold entweder gelöst oder amalgamiert worden ist, wird die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstrahles zeitweise derartig vermindert, dafs die schwereren, bezw. gleichfälligen Teilchen des behandelten Materiales in dem Zufluſsrohre nach abwärts sinken und in ein daran angeschlossenes, für gewöhnlich durch Hahn abgeschlossenes Absatzgefäfs gelangen.

Zur beständigen Regenerierung der Lauge und zur Abscheidung des gelösten Edelmetalles aus ihr, kann in die Umlaufleitung ein Elektrolysierapparat eingeschaltet werden. (Patentbl. **19**. 327. DRP. 96234. 31/1. 97.)

Walter Rathenau und **Carl Suter**, Bitterfeld, *Einrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali- und Erdalkalimetallen.* Bei Benutzung gewöhnlicher tief in den schmelzflüssigen Elektrolyten eintauchender Kathoden bei der Darst. der Leichtmetalle hat sich der Übelstand herausgestellt, dafs das an der Kathode zur Ausscheidung gelangende Metall in Gestalt von kleinen Kügelchen in dem Elektrolyten hochsteigt und hierbei von dem in letzterem gelösten Halogen oder Sauerstoff wieder gebunden wird. Diesem Nachteile wird dadurch abgeholfen, dafs die Kathoden nur die Oberfläche des Elektrolyten berühren, nicht aber zugleich auch in ihn eintauchen. Das an der Kathode zur Abscheidung gelangende Leichtmetall befindet sich auf dem

Elektrolyten schwimmend unter der Unterfläche der Kathode. Es wird von Zeit zu Zeit mittels eines Löffels oder dergleichen nach Beiseiteschieben der beweglich aufgehängten Kathode abgeschöpft und in Formen gefüllt. (Patentbl. **19**. 350. DRP. 96672. 15/3. 96.)

Marius Otto, Neuilly, Seine, *Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen.* Der besonders zur Herstellung von Ozon geeignete App. unterscheidet sich von ähnlichen hauptsächlich durch das Fehlen eines Dielektrikums, wodurch manche Übelstände im voraus beseitigt sind. Von den sich gegenüber stehenden Elektroden steht die eine fest, die andere rotiert. Durch geeignete Ausschnitte oder Erhöhungen nach der Seite der anderen Elektrode hin wird erreicht, daſs nur in gewissen Lagen der rotierenden Elektrode beide Elektroden sich auf verschwindend kurze Zeit nähern, in welchen Augenblicken eine sofort wieder unterbrochene Entladung stattfinden kann. Kurzschlüsse, Erhitzungen etc. werden auf diese Weise ausgeschlossen. Der Apparat kann auſser zur Darstellung von Ozon auch zu anderen Prozessen, welche unter Einwirkung elektrischer Entladungen verlaufen sollen, z. B. zur Bildung von Blausäure aus Acetylen und Stickstoff dienen. (Patentbl. **19**. 288. DRP. 96400. 5/6. 97.)

Thomas Richard Canning, Birmingham, *Anode.* Aus einem Stück bestehende Nickelanoden zeigen den Nachteil, daſs sie nicht völlig im Bade aufgebraucht werden können, ein Schmelzen und Gieſsen ihrer Reste aber sehr schwierig ist.

Dieser Übelstand wird nach vorliegendem Patente dadurch vermieden, daſs die Anode aus einer gröſseren Anzahl von Nickelstücken zusammengesetzt wird, die in einem aufklappbaren Rahmen, dessen Vorderseite ein Gitterwerk bildet, sich befinden. Durch Kohlenstäbe, die mit den Aufhängern der Anode in leitender Verbindung stehen, erfolgt die Stromzufuhr. (Patentbl. **19**. 328. DRP. 96432. 10/8. 97.)

The Cor Thermo-Electric Company Ltd., London, *Thermosäule.* Die Anordnung ist derartig getroffen, daſs die aus den einzelnen Thermoelementen gebildete Säule behufs Auswechselung schadhafter Elemente leicht aus dem sie umschlieſsenden Gehäuse herausgenommen werden kann. (Patentbl. **19**. 322. DRP. 96660. 10/6. 96.)

Karl Krebs, Mariendorf bei Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Elektrodenkörpern mit ganz oder teilweise verlorenen Kernen oder Formen.* Die Elektrodenform wird durch Übereinanderlegen einzelner, entsprechend gestalter Platten, welche entweder durch Stifte oder durch einen geeigneten Rahmen oder Kasten zusammengehalten werden, aufgebaut. Das Material, aus welchem die später zu entfernenden Kerne u. Formteile hergestellt werden, ist so beschaffen, daſs es nach Fertigstellung der Elektrode durch chemische Prozesse in lösliche oder sonst entfernbare Stoffe (z. B. lösliche Metallsalze) umgewandelt u. dann beseitigt werden kann. (Patentbl. **19**. 307. DRP. 96661. 14/10. 96.)

Walter Rowbotham, Birmingham, England, *Zweiflüssigkeitsbatterie mit Expansionskammer.* (Patentbl. **19**. 322. DRP. 96662. 29/11. 96.)

John Vaughan-Sherrin, London, *Elektrode für elektrische Sammler.* Der aus nicht leitendem Material hergestellte volle oder hohle und mit Durchbrechungen versehene Kern ist mit Bleidrähten schraubenförmig umwunden. Letztere umgeben die in entgegengesetzter Richtung verlaufenden schraubenförmigen Windungen eines aus elastischem Material hergestellten Streifens. Die Zwischenräume zwischen den Bleidrähten und letztgenannten Streifen enthalten die wirksame Masse. Die Bleistreifen können selbst schraubenförmig gewunden sein, oder sie können gewellt und mittels dünner Bleidrähte an den Kern befestigt sein. Ferner können zwischen dem Kern und den Bleistreifen mehrere Ringe oder ein schraubenförmig gewundener Streifen aus elastischem Material angebracht sein, um der wirksamen M. bei ihrer Ausdehnung und Zusammenziehung eine freiere Bewegung zu sichern. Endlich darf der Kern mit den Bleistreifen durch einen im Querschnitt kreuzförmigen Leiter, welcher selbst wieder schraubenartig gewunden sein kann, ersetzt werden. (Patentbl. **19**. 322. DRP. 96663. 13/12. 96.)

Victor Jeanty, Paris, *Galvanische Batterie.* Die unlöslichen Elektroden stehen in schmalen, undurchlässigen Behältern, welche in ihrem unteren Teil das Depolarisationsmittel enthalten. Parallel zu diesen Behältern, und zwar in gleicher Höhen-

lage mit diesen oder ein wenig unter derselben liegen die löslichen Elektroden. Das Ganze umgiebt ein mit der Erregerflüssigkeit gefüllter Behälter. (Patentbl. **19**. 323. DRP. 96664. 10/3. 97.)

Albrecht Heil, Fränkisch-Crumbach, *Galvanisches Element.* Der Elektrolyt des mit Zink- und Kohleelektroden versehenen Elements wird aus einer mit Soda versetzten Zinkvitriollsg. gebildet, in welcher Sägespäne das Herabsinken des ausgefällten Zinkhydroxyds verhindern. Die Kohle ist mit Bleisuperoxyd umgeben. Das Element besitzt eine hohe Spannung u. bewahrt diese bei starkem Strom lange Zeit. Ferner wird es im Ruhezustande nicht durch schädliche lokale Wirkungen beeinflufst. (Patentbl. **19**. 344. DRP. 96666. 22/6. 97.)

Robert Krayn u. **Carl König**, Berlin, *Galvanisches Doppelelement mit Flüssigkeitsvorrat.* Der innere Zinkcylinder des durch Patent 88613 geschützten Elements ist von dem äufseren isoliert. Hierdurch sind zwei voneinander unabhängige Elemente geschaffen, welche sowohl einzeln als auch in Parallelschaltung benutzt werden können. (Patentbl. **19**. 324. DRP. 96765. 13/4. 97; Zus.-Pat. zu 88613. 19/3. 96; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 1172.)

Richard Robert Moffatt, Brooklyn, *Umkehrbares galvanisches Element mit zweiteiligem Gefäfse.* (Patentbl. **19**. 324. DRP. 96766. 28/3. 97.)

Wasserreinigung. **Rudolph Emil von Lengerke**, London, Westminster, *Apparat zum Filtrieren von Abwasser.* Mehrere Filterbetten sind derart mit einander verbunden, dafs das zulaufende Rohwasser das eine Filterbett überschwemmt, während das Filtrat aus einem anderen abläuft, dafs in einem Filter Filtration stattfindet, während das andere gelüftet wird. Das dazu notwendige Öffnen u. Schliefsen der Zulauf- und Ablaufventile wird durch entsprechend mit einander verbundene Schwimmer selbstthätig bewirkt. (Patentbl. **19**. 318. DRP. 96388. 22/1. 97.)

Adolph Schröder, Göttingen, *Verfahren zur Abscheidung der Erdalkaliverbindungen aus Wasser.* Das zu reinigenden W. wird der gleichzeitigen Einw. von Soda und Magnesia ausgesetzt. Ein Überschufs an letzterer schadet nicht, wie das bei der bekannten Anwendung von Ätzkalk neben Soda dagegen der Fall ist. Die freie und halb gebundene Kohlens. des Wassers wird rasch und vollständig absorbiert, so dafs die Kesselwände nicht rosten. (Patentbl. **19**. 342. DRP. 97097. 19/4. 94.)

Eiserzeugung. **Emil Blum**, Zürich, *Gefrierzelle.* Die Wandungen der Gefrierzelle sind zur Herstellung von Abteilungen derart eingezogen, dafs nach oben offene, schmale Verbindungskanäle zwischen den einzelnen Abteilungen verbleiben. Ist das nur von einer Stelle aus in die einzelnen Abteilungen übergeführte W. gefroren, so kann der gesamte Eisblock leicht herausgehoben werden, da er nur an einer Stelle mit dem zu Eis gewordenen W. des Zufluſsrohres festgefroren ist. Auch die Zerteilung des ganzen Eisblockes in die den einzelnen Abteilungen entsprechenden Stücke kann leicht vorgenommen werden, da das in den schmalen Verbindungskanälen entstandene Eis leicht zertrümmert werden kann. (Patentbl. **19**. 306. DRP. 96603. 17/6. 97.)

Nitrate, Nitrite. **Rob. Nicol Lennox**, London, *Verfahren zur Reinigung von Ammoniumnitrat, bezw. Gewinnung desselben aus Salzmischungen.* Das Verfahren beruht auf dem Verflüchtigen und Wiederkondensieren des Ammoniumnitrats im Vakuum. In seiner Anwendung auf die bekannte Gewinnung des Ammoniumnitrats aus einem Gemenge von Ammoniumsulfat und Natriumnitrat gestaltet es sich in der Weise, dafs man das Gemenge in einer Retorte im Vakuum erhitzt und die übergehenden Ammoniumnitratdämpfe kondensiert. (Patentbl. **19**. 316. DRP. 96689. 18/8. 97.)

G. de Bechi u. **A. Thibault**, Paris, *Darstellung von Natriumnitrit aus Natriumnitrat.* Viele der bisher bekannten Methoden der Reduktion von Natriumnitrat zu Natriumnitrit haben den Nachteil, dafs bei ihnen lösliche fremde Stoffe in die Schmelze gelangen, deren Entfernung oft mit grofsen Schwierigkeiten verbunden ist. Dieser

Nachteil soll beim vorliegenden Verfahren dadurch beseitigt werden, dafs die Reduktion des Nitrats durch kohlenoxydhaltige Gase, wie z. B. Generator- oder Gichtgase, in Gegenwart von Kalk bewirkt wird. Neben Nitrit entsteht hauptsächlich kohlensaurer Kalk, der nach dem Auslaugen der Schmelze leicht von der Nitritlsg. getrennt werden kann. Ein kleiner Zusatz von Kohle zu der Nitratkalkmischung beschleunigt die Reduktion. Das Gemisch von Kalk und Salpeter wird am einfachsten durch Löschen von gebranntem Kalk in Salpeterlsg. gewonnen. (Patentbl. **19**. 359. DRP. 97018. 26/6. 97.)

Heinrich Poetter, Dortmund, *Ofen zum gleichmäfsigen Wärmen von frischgegossenen Blöcken.* (Patentbl. **19**. 306. DRP. 96229. 15/6. 97.)

Metalle. **Erich Peters**, Berlin, *Dreiherdflammofen.* Der zur Verarbeitung von reinem oder mit Zinkblende gemengtem Bleiglanze auf Blei dienende Ofen enthält unter einem und demselben Gewölbe und über einer sattelartigen Herdsole einen Röstraum und einen Schmelzraum mit je einer selbständigen Feuerung. Es wird hierdurch bezweckt, den Röst-, sowie den Schmelzprozefs unabhängig voneinander, mit der für jeden dieser Prozesse geeigneten Hitze etc. führen zu können. Über dem Röstherde ist ein mit Beschickungsöffnung versehener Vorröstherd angeordnet, der seine Beheizung von dem Röstherde erhält. (Patentbl. **19**. 311. DRP. 96235. 29/4. 97.)

W. Haenel, Haspe i. W., *Verfahren zum Aufmauern von mit Windkanälen versehenen Birnenböden.* Die mit Windkanälen versehenen Steine werden in mehreren Lagen auf einer Bodenplatte mit Hilfe von Nadeln aufgemauert, umstampft und gebrannt. (Patentbl. **19**. 320. DRP. 96401. 3/6. 97.)

Gebr. Schmitz, Solingen, *Verfahren zum Härten von Weichgufsscheren ohne Cementierprozefs.* Die Scherenblätter werden in eine weifsglühende M. aus Baryt und Holzkohle gesteckt und hierauf noch weifsglühend in W. gehärtet. (Patentbl. **19**. 330. DRP. 96413. 1/4. 97.)

Joseph Campbell, Randwick und **Thomas Carodoc Kerry**, London, *Röstverfahren für edelmetallhaltige Erze u. dgl.* Schwer schmelzbare Edelmetallerze, sowie solche, die Arsen, Tellur, Antimon, Wismut u. dgl. enthalten, werden unter Erhitzung in einem geschlossenen Ofen oder einer Retorte der Einw. von Wassergas unterworfen, welches durch die Retorten oder durch den Ofen geleitet wird. Es wird durch diese Behandlung einerseits die spätere Zerkleinerung der gerösteten Erze wesentlich erleichtert, andererseits die genannten Begleitmetalle u. dgl. aus dem Erze ausgetrieben. (Patentbl. **19**. 312. DRP. 96673. 2/2. 97.)

Thonerde. **Compagnie Générale l'Alumine, Exploitation des Brevets F. Raynaud, Société Anonyme**, Brüssel, *Verfahren zur Darstellung von Chloralkali-Chloraluminium-Doppelsalzen.* Zur Herstellung von Chloralkali-Chloraluminium-Doppelsalzen bringt man ein Gemisch von Bauxit, Kohle u. Alkalichlorid in Briquettform auf Rotglut und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoff darüber, welcher sich mit dem Eisen des Bauxits verbindet. Wenn dies vollständig geschehen, wird die Zuleitung von Schwefelwasserstoff unterbrochen und auf die Briquetts atmosphärische Luft einwirken gelassen. Es bildet sich hierauf Natriumsulfat, worauf das doppelte Chlorid von Aluminium und Natrium in flüchtiger Form entsteht, welches in geeigneten Behältern aufgefangen wird. Das Eisen bildet wieder Peroxyd, und sobald die Entwickelung von Chlordämpfen aufhört, wird mit dem Schwefeln des Eisens wieder begonnen, worauf es wieder oxydiert wird, und so weiter, bis alles Aluminium mit Chlor verbunden ist.

Das Natriumsulfat wird leicht in Schwefelnatrium übergeführt. (Patentbl. **19**. 341. DRP. 97010. 21/11. 96.)

Thonwaren. **Josef Neudecker**, Hansdorf b. Pakosch, *Schachtofen mit Heizwänden.* (Patentbl. **19**. 303. DRP. 96344. 22/12. 96.)

Auguste Albert Collombier, Paris, *Brennofen für ununterbrochenen Betrieb.* (Patentbl. **19**. 337. DRP. 96468. 3/3. 97.)

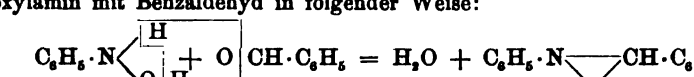
Wilhelm Schiller Sohn, Bodenbach a. E., Böhmen, *Verfahren zur Herstellung von Verzierungen auf Thonwaren u. dgl. durch Reservage.* Das bekannte Reservageverfahren ist derart abgeändert, daſs der reservierte Scherben anstatt mit Glasuren zunächst mit einer Lsg. von färbenden Salzen überzogen und gebrannt wird, darauf in bekannter Weise glasiert und nochmals gebrannt wird. (Patentbl. **19**. 317. DRP. 96675. 1/8. 96.)

E. Cramer, Berlin, *Schachtofen zum kontinuierlichen Brennen von Cement, Kalk und ähnlichen Materialien.* Bei Schachtöfen aus geteilten gufseisernen Ringen, welche durch eiserne Bänder zusammengehalten werden, zeigt sich der Übelstand, daſs einzelne Ofenzonen leicht durchbrennen, u. das Auswechseln der durchgebrannten Ofenteile groſse Schwierigkeiten macht. Um dem vorzubeugen, werden die Bänder an senkrechten Stützen befestigt, und zwischen die einzelnen Ringe wird eine Sand- oder Chamotteschicht eingeführt, so daſs einerseits ein einzelner Ring leicht durch einen neuen ersetzt werden kann u. daſs andererseits Löcher in die Sand- oder Chamotteschicht gestoſsen werden können, zum Zweck, einer weniger gut brennenden Stelle des Ofens Luftzutritt zu verschaffen. (Patentbl. **19**. 337. DRP. 96774. 15/8. 96.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Heinr. Propfe**, Mannheim, *Destillationsverfahren für Sägemehl und Teer.* Man vermischt das zu destillierende Sägemehl mit Steinkohlenteer u. formt es zu Blöcken. Bei der trockenen Destillation entstehen dann ölige u. wässerige Prodd., die man mechanisch von einander trennt. Erstere werden der fraktionierten Destillation unterworfen, letztere in bekannter Weise auf Aceton, Holzgeist und Essigs. verarbeitet. Durch die Beigabe von Steinkohlenteer soll das schlechte Wärmeleitungsvermögen des Sägemehls wesentlich verbessert werden. (Patentbl. **19**. 306. DRP. 96763. 23/5. 96.)

Adolf Schmidt, Kassel, *Verfahren zur Reinigung teerige Produkte enthaltender Bleiacetatlösung.* Auf bekannte Weise hergestellte Bleiacetatlsg. enthält gewöhnlich teerige Prodd. beigemengt, die sich entfernen lassen, wenn man sie mit einer neutralen Seifen- oder Pflasterlsg. behandelt. Man rechnet 15—20 g Seife, in W. gel., auf etwa 500 g gelösten Bleizuckers. Eine geeignete Seifenlsg. wird beispielsweise dadurch erhalten, daſs man Olivenöl mit Bleiglätte unter sachgemäſsem Wasserzusatz kocht und darauf zwecks Befreiung von Glycerin malaxiert. Von der so erhaltenen Bleiseife (Bleioleat) werden 150 Gewichtsteile mit 40 Teilen Potasche verrieben, wobei Bleicarbonat und ölsaures Kali (Seife) gebildet wird. Die M. wird mit A. ausgezogen, letzterer abdestilliert und der Rückstand im Verhältnis von 20 zu 1000 gel. (Patentbl. **19**. 306. DRP. 96764. 3/12. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aromatischer Hydroxylaminderivate mit Aldehyden.* Bei der elektrolytischen Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen in konz. Schwefels. gemäſs Patent Nr. 75260 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 821; C. **94**. II. 639) entstehen bekanntlich p-Amidophenolderivate. Als Zwischenprodd. treten bei dieser Rk. Derivate des Phenylhydroxylamins auf, welche durch die Schwefels. sofort zu Amidophenolderivaten umgelagert werden. Diese Zwischenprodd. können gemäſs der Erfindung in Form ihrer Aldehydkondensationsprodd. isoliert werden, wenn man die Reduktion bei Ggw. eines Aldehyds ausführt. Wie BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1556) gezeigt hat, kondensiert sich z. B. Phenylhydroxylamin mit Benzaldehyd in folgender Weise:



Das Kondensationsprod. aus Nitrobenzol und Benzaldehyd krystallisiert aus A in groſsen Blättern, F. 108—109°. Das Kondensationsprod. aus p-Nitrotoluol und Benzaldehyd krystallisiert in derben Blättern, F. 124°. m-Nitrobenzoës. und Benzaldehyd liefern ein Kondensationsprod., das aus A. derbe, schwachgelbliche Krystalle bildet, F. 198° (unter Zers.). Das Kondensationsprod. aus Nitrobenzol und Vanillin bildet schöne gelbe, glänzende Blättchen (aus A.), F. 207—208°; beim Erhitzen mit verd. Schwefels. spaltet sich das Prod. in Vanillin und p-Amidophenol. (Patentbl. **19**. 288. DRP. 96564. 30/10. 96.)

Schluſs der Redaktion: den 20. Juni 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 2. 13. Juli.

Anorganische Chemie.

William Ramsay und **Morris W. Travers**, *Über einen neuen, elementaren Bestandteil der atmosphärischen Luft.* Vff. berichten über Unterss., welche sie angestellt haben, ob aufser O, N und Argon noch andere Gase in der Luft vorhanden sind. Beim langsamen Verdampfen von 750 ccm flüssiger Luft bis auf 10 ccm, Sammeln des von diesem Rückstande gewonnenen Gases in einem Behälter, Entfernen des O durch metallisches Cu und des N durch Behandeln mit einem Gemenge von reinem Kalk und gepulvertem Mg und darauffolgender Einw. des elektrischen Funkens in Ggw. von O und Behandeln mit NaOH, wurden schliefslich 26,2 ccm eines Gases erhalten, welches das Spektrum des Argons nur sehr wenig, dagegen ein neues Spektrum zeigte. In dem Spektrum wurden besonders folgende Linien beobachtet: D_1. 5895,0, D_2. 5889,0, D_3. 5875,9, D_4. 5866,65, aufserdem eine grüne Linie, welche an Intensität mit der grünen Linie des Heliums vergleichbar ist, und deren Wellenlänge 5566,3 ist, und eine schwächere grüne Linie mit der Wellenlänge 5557,3. Die D. des Gases ist ca. 22,47 (O = 16); nach vierstündigem Durchschlagen des elektrischen Funkens wurde die D. zu 22,51 gefunden. Aus der Bestimmung der Wellenlänge des Tones ergiebt sich, dafs das neue Gas wie Argon und Helium einatomig und ein einfacher Körper ist. Die Atmosphäre enthält also ein neues Gas, welches ein charakteristisches Spektrum aufweist, schwerer als Argon und weniger flüchtig als O, N und Argon ist. Vff. schlagen für dieses neue Element den Namen *Krypton* vor, mit dem Symbol Kr.

Berthelot macht zu dieser Darlegung die Bemerkung, dafs die starke grüne Linien 5566,3 des Kryptons mit der glänzenden Linie Nr. 4 (5567) des Nordlichtes zusammenfällt. Man könnte also das neue Gas *Eosium* nennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1610—13. [6/6.*].) HESSE.

William Ramsay u. **Morris W. Travers**, *Neue Gase der atmosphärischen Luft.* Aufser Krypton wurden von den Vff. noch zwei weitere Gase aus der Luft durch Fraktionieren von 18 l flüssigem Argon isoliert. Das eine derselben nennen die Vff. *Neon* (neu). Beim Durchleiten des elektr. Stromes durch eine mit Neon gefüllte Röhre entsteht ein prächtiges, rot oranges Licht. Das Spektrum des Gases besteht aus einer grofsen Zahl Linien, welche in Rotorange und Gelb sehr stark sind. Im dunklen Violett befinden sich gleichfalls einige Linien. Schaltet man eine Leydener Flasche ein, so erscheinen leuchtende Linien in Grün und Blau. Gegen Ende der fraktionierten Dest. des Argons verbleibt ein fester Körper, welcher sich sehr langsam verflüchtigt. Derselbe kann daher sehr rein gewonnen werden. Dieses neue Gas, welches *Metargon* genannt wird, hat D. 19,87 (Argon = 19,94) und ein Spektrum, welches von dem des Argons vollkommen abweicht. Unter den zahlreichen Linien des Spektrums sind besonders eine grüne und eine gelbe, mit derjenigen des Heliums und des Kryptons **nicht** zusammenfallende Linie hervorzuheben. Die Wellenlänge derselben ist 5849,6. — Neon und Metargon sind beide einatomig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1762—63. [20/6.*].) HESSE.

H. Moissan und **H. Deslandres**, *Spektralanalytische Untersuchungen der atmosphärischen Luft.* Das beim Erhitzen von Ceritmineral im Vakuum gewonnene Gas wurde nach der Explosion im Eudiometer mit O und nach Absorption des O durch Pyrogalluss. spektralanalytisch untersucht. Das Spektrum des Rückstandes (1 bis 2 ccm) ergab im Blau u. Violett die charakteristischen Streifen des N, des Heliums, des Argons u. Streifen mit den Wellenlängen 415,17, 414,37, 411,00, 410,80, 410,05. Vff. schliefsen aus ihren spektralanalytischen Unterss., welche noch eingehender beschrieben werden, dafs die neuen Streifen entweder noch nicht beobachtete Streifen des N sind, welche besonders bei niederen Drucken hervortreten, oder dafs die Strahlen auf ein neues Gas in der Atmosphäre hindeuten, welches dem N in seinen chemischen Eigenschaften nahe steht. (Inhalt eines versiegelten, am 11. Mai 1896 deponierten Schreibens, geöffnet und vorgelesen in der Sitzung vom 13/6.)

Henri Moissan macht zu diesen Darlegungen die Bemerkung, dafs diese Verss. früher (1896) unterbrochen werden mufsten und jetzt infolge der Entdeckung des *Kryptons* von den Vff. veröffentlicht werden. Die Vff. halten das Gas, welchem die neuen Streifen entsprechen, für verschieden vom Krypton. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1689—91. [13/6.*].) HESSE.

V. Thomas, *Über die Absorption von Stickoxyd durch Ferrosalze.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 419—22. 20/5. — C. **97**. I. 14. 581. **98**. I. 599.) HESSE.

H. Brereton Baker, *Das Trocknen von Ammoniak und Chlorwasserstoff.* Bei den Verss. zur Prüfung der früheren Angaben des Vf.'s (Chem. News **69**. 270; C. **94**. II. 73) fand GUTMANN (LIEBIG's Ann. **299**. 267; C. **98**. I. 495), dafs Ammoniak und Chlorwasserstoff durch Phosphorpentoxyd nicht getrocknet werden können, weil sie dadurch schneller absorbiert als von W. befreit werden. Der Vf. fand bei Wiederholung der Verss., dafs die Absorption der sorgfältig gereinigten und durch Kalk oder Schwefels. getrockneten Gase nur stattfindet, wenn das Phosphorpentoxyd unrein ist. Wenn das Oxyd nur eine Spur Metaphosphors. enthält, so erfolgt Absorption der Gase mit derselben Geschwindigkeit, die GUTMANN beobachtet hat. Nach der Versuchsanordnung von GUTMANN ist dessen Phosphorpentoxyd wahrscheinlich durch Metaphosphors. verunreinigt gewesen. — GUTMANN hat bei der Best. der DD. des Chlorammoniums nach der Methode von VICTOR MEYER wahrscheinlich deshalb zu niedrige Resultate erhalten, weil die verdrängte Luft über W. u. Schwefels. statt über ausgekochtem Quecksilber gesammelt worden ist. Der Vf. teilt eine neue Best. der DD. des trocknen Chlorammoniums nach der DUMAS'schen Methode mit. Wird die Kugel von der äufseren Luft durch ein zu einer dünnen Kapillare ausgezogenes Pentoxydrohr geschützt, so erhält man die DD. 28,8. Es wird hierdurch bestätigt, dafs trockenes Chlorammonium bei 300° nicht dissociiert. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 193. 99—101. [21/4.*].) BODLÄNDER.

J. Cavalier, *Über Phosphorsäuremonoester.* BELUGOU's Studien über die Neutralisationswärme der Monoäthylphosphors. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1151; C. **98**. I. 1161) stimmen teilweise mit den früheren Beobachtungen des Vf.'s überein. Für den Zusatz des dritten Moleküls Alkali findet BELUGOU eine höhere Neutralisationswärme, als der Vf., und giebt als möglichen Grund dafür eine partielle Verseifung des Esters durch das überschüssige Alkali an. Diese Erklärung hält Vf. für nicht möglich, weil die betreffenden Ester sehr beständig seien, und unter den stattfindenden Bedingungen daher eine Verseifung nicht eintreten könne. Die Neutralisationswärme für das dritte Molekül Alkali ist nur sehr schwach, wie sich auch bei der Glycerophosphors. zeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1285—87. 2/5.*].) POSNER.

H. Le Chatelier und **Boudouard**, *Über die Grenzen der Entflammbarkeit von Kohlenoxyd.* Das Kohlenoxyd nimmt unter den brennbaren Gasen eine Sonderstellung ein. Seine hohe Entflammungstemperatur u. die Langsamkeit der Flammenfortpflanzung zeigen einen Widerstand gegen Oxydation, welchen seine hohe Verbrennungswärme nicht erwarten läfst. Die Vff. teilen folgende Versa. mit, welche mit einem Kohlenoxyd von 7% Luftgehalt gemacht sind; letzterer ist mit in Rechnung gebracht: Die untere Entflammbarkeitsgrenze liegt bei 15,9, die obere bei 74,5. Diese Zahlen beziehen sich auf ein Rohr von 40 mm Durchmesser. Bei Röhren von geringerem Durchmesser nähern sich die beiden Grenzwerte, u. in Röhren vom Durchmesser unter 2,3 mm ist kein Gemisch von Kohlenoxyd und Luft mehr brennbar. Die Entflammbarkeit solcher Gemische nimmt mit dem Druck schnell ab. Unter 80 mm Druck sind alle Mischungen unentflammbar.

Mit dem Anwachsen der Temperatur vermindert sich die Menge Kohlenoxyd, welche nötig ist, um ein Gemisch entflammbar zu machen; die letztere beträgt bei 400° 14,2, bei 490° 9,3, bei 600° 7,4. Die Entflammbarkeit von Gemischen des Kohlenoxyds mit Acetylen u. Wasserstoff ist so, dafs, wenn n u. n' die Verhältniszahlen der Gase untereinander, und N u. N' die Entflammbarkeitsgrenzen jedes der beiden Gase bedeutet, $\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 1$ ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1344 bis 1347. [9/5.*].) POSNER.

A. Liversidge, *Krystallisiertes Kohlendioxyd.* Es wurden dendritische Formen beobachtet. (Chem. News **77**. 216. 13/5.) BODLÄNDER.

A. Carnot u. **Goutal**, *Untersuchungen über den Zustand, in dem sich Silicium und Chrom in den Produkten der Eisenbearbeitung befinden.* Die Vff. haben früher gefunden, dafs das manganarme Ferrosilicium ein Eisensiliciür von der Formel SiFe enthält, und machen nun Mitteilungen über andere Siliciumverbb., welche neben demselben vorkommen. Läfst man auf manganarmes Ferrosilicium 15 Tage lang in der Kälte sehr verd. Schwefels. (5 : 100) einwirken, so erhält man einen komplexen Rückstand, der hauptsächlich aus Kohle, verschiedenen Siliciüren u. Siliciumhydroxyd besteht. Löst man aus demselben das Siliciumhydroxyd und die Verb. SiFe mit verd. warmer Pottaschelsg., darauf mit verd. Schwefels. und Wasserstoffsuperoxyd Eisen- und Manganhydroxyd, so erhält man nach dem Auswaschen, Trocknen und Erhitzen ein magnetisches Prod. von der Zus. $SiFe_2$. Die gleiche Verb. wurde schon von MOISSAN im elektrischen Ofen erhalten, doch wird letztere von SS. nicht angegriffen, während das vorliegende, bei niedrigerer Temperatur erhaltene Prod. von verd. SS. leicht gel. wird. In analoger Weise erhält man aus einem mangan- und siliciumreichen Eisen ein Doppelsiliciür von der Formel SiM_2, in der M die Summe der beiden Metalle Eisen und Mangan bedeutet. Aus einer pulverisierten Probe von Ferromangan liefs sich durch einen Magnet ein Anteil ausscheiden, der bei analoger Behandlung die Verb. $SiFe_2$ ergab. Aus Chromeisen isolierten die Vff. ein Prod., dessen Analyse ziemlich genau der Zus. $Fe_3Cr_3C_7$ oder $CFe_3 \cdot 3C_2Cr_3$ entsprach. Chromstahl lieferte einen Rückstand von der Formel $Fe_3Cr_3C_5$ oder $3CFe_3 \cdot Cr_2C_3$, u. die gleiche Verb. konnte auch aus chromhaltigem Ferromangan erhalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1240—45. [2/5.*].) POSNER.

James Dewar, *Die Verflüssigung von Wasserstoff und Helium.* In einer früheren Unters. hat der Vf. (Proceedings Chem. Soc. **1895**. Nr. 11. 221; C. **96**. I. 530) über Versa. berichtet, mit Hilfe eines flüssigen Wasserstoff enthaltenden Gasstrahles Wasserstoff in Form einer zusammenhängenden Fl. zu erhalten. Wiewohl diese Versuche nicht zum Ziele führten, funktionierten die App. so gut, dafs sie im gröfseren Mafsstabe ausgeführt wurden. Es gelang schliefslich, den Wasserstoff da-

durch zu verflüssigen, daſs das auf —205° abgekühlte unter 180 Atmosphären stehende Gas kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 10—15 Kubikfuſs in der Minute aus einer dünnen Öffnung in ein doppeltes versilbertes Vakuumgefäſs strömte. Aus diesem Vakuumgefäſs floſs der Wasserstoff in ein zweites Gefäſs, das doppelt isoliert und von einem dritten Vakuumgefäſs umgeben war. Es gelang, zuerst 20, nachher 50 ccm fl. Wasserstoffes zu erhalten, ehe die Röhren durch feste Luft verstopft waren. Die Ausbeute an fl. Wasserstoff war etwa 1% des angewandten Gases.

Der fl. Wasserstoff ist klar und farblos, hat kein Absorptionsspektrum u. einen scharfen Meniscus. Brechungsindex u. Dispersion scheinen hoch zu sein. D. scheint höher zu sein als die aus dem Atomvolum organ. Verbb. und aus der Grenzdichte des komprimierten Gases abgeleiteten Werte 0,18 und 0,12. Der Kp. des Wasserstoffes konnte bisher noch nicht bestimmt werden. Ein langes, unten geschlossenes, oben offenes Rohr wurde in fl. Wasserstoff getaucht; es füllte sich, soweit es gekühlt war, sofort mit fester Luft.

Auch Helium verflüssigte sich sofort, als ein damit gefülltes Rohr in fl. Wasserstoff getaucht wurde. In fl. Luft kondensierte sich Helium nicht. Es müssen demnach die Kp. von Helium u. Wasserstoff nahe an einander liegen. Es sind mithin jetzt alle bekannten Gase in Fll. verwandelt worden, mit denen man unter Atmosphärendruck arbeiten kann. Mit Hilfe des fl. Wasserstoffs gelangt man in ein Gebiet, welches nur 20—30° über dem absoluten Nullpunkt liegt. — Die App. wurden von den Ingenieuren Lennox, Reynolds und Fyfe gebaut. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 195. 129—31. [19/5.*].) Bodländer.

Goldschmidt, *Über ein neues Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen und zur Darstellung von schwer schmelzbaren kohlefreien Metallen.* Diese Mitteilung beschäftigt sich mit der bisher noch nicht beachteten Eigenschaft des *Aluminiums*, als „Wärmeakkumulator" zu dienen, durch die es möglich wird, die groſse Energiemenge, welche bei der Abscheidung des Metalls aus dem Oxyd aufgewendet wird, überall mit der gröſsten Leichtigkeit auszulösen. Vf. beuutzt zur Wärmeerzeugung mittels Aluminium die bekannte reduzierende Wirkung desselben auf Oxyde. Um die hierbei erzeugte Wärme nutzbar verwenden zu können, muſs in der Weise verfahren werden, daſs man die Rk. im Inneren des Reduktionsgemisches an einem Punkte einleitet, so daſs sie sich dann von selbst durch die ganze Masse fortpflanzt, d. h. die Reaktion muſs ohne Wärmezufuhr von auſsen verlaufen. Verfährt man dagegen wie bisher, d. h. in der Weise, daſs man das Reduktionsgemisch von auſsen stark erhitzt, so findet explosionsartige Verpuffung der ganzen M. statt, und die erzeugte Wärme geht praktisch verloren. Durch die vom Vf. gewählte Anordnung kann man Temperaturen von 3000° erzeugen, d. h. den Effekt eines elektrischen Ofens erreichen. Vf. beütet nun die Wärme liefernde Kraft des Aluminiumgemisches nach zwei Richtungen aus: einmal zur Erhitzung von Metallen, um dieselben zu schmieden, nieten, schweisen, löten etc., andererseits zur Gewinnung von reinen, kohlefreien Metallen und Legierungen. — Handelt es sich um die erstere Aufgabe, so wird das zu erhitzende Werkstück mit einer Erwärmungsmasse umgeben, welche aus Eisenoxyd, Sand etc. und zerkleinertem Aluminium besteht. Dieselbe ist cementiert und bildet eine feste Hülle. Das Ganze wird mit einem die Wärme schlecht leitenden Stoff: Sand oder Rasen umgeben. Zur Einleitung der Rk. wird der Reaktionsmasse eine sogenannte Zündkirsche aufgelegt, das ist eine aus Aluminiumpulver und einem leicht Sauerstoff abgebenden K. geformte Kugel, in der ein Stückchen Magnesiumband steckt, welches man anzündet. Allmählich wird die ganze Hülle weiſsglühend, sie wird dann zerschlagen und der im Inneren befindliche glühende Gegenstand zur weiteren Bearbeitung entnommen. Vf. hat dieses Experiment der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft bei Gelegenheit ihrer Hauptversammlung

in Leipzig vorgeführt, indem er eiserne Nieten von $^1/_4$ und von 3 kg auf die geschilderte Weise zum Glühen brachte. Er zeigte ferner, wie man das Verf. vorteilhaft zum Hartlöten grofser Stücke u. auch zum unmittelbaren Ausschmelzen von Schmiedeeisen u. zum Schweifsen desselben verwenden kann. — Zur Reindarstellung von Metallen mufs natürlich die Temperatur möglichst gesteigert werden; die indifferenten Zusätze etc. werden daher hier eingeschränkt oder ganz fortgelassen. Als Beispiel einer solchen Arbeitsweise führte Vf. die Gewinnung von reinem *Chrommetall* aus Chromoxyd vor. Die Mischung von Chromoxyd u. Aluminium wird in einen mit Magnesia ausgefütterten Tiegel eingefüllt, worauf die Umsetzung in der oben angegebenen Weise eingeleitet wird. Der Tiegel wird dann in dem Mafse, als die Rk. fortschreitet nachgefüllt. Vf. stellte in kurzer Zeit auf diese Weise 5 kg Chrommetall, frei von Aluminium, her. Es wird dabei eine Leistung von etwa 2000 Pferdekräften entwickelt, eine Zahl, die sich aus der Annahme ergiebt, dafs die bei diesem Vorgange durch die Oxydation des Aluminiums frei werdende Arbeit der zu seiner Gewinnung aufgewendeten entspricht. Während des Reaktionsverlaufes bleibt die Aufsenwand des Tiegels fast kalt. Es ist so ermöglicht, bei einem ganz einfachen Apparat eine sehr bedeutende Arbeitsleistung auf einem sehr geringen Raum und in kürzester Zeit zu vollziehen. In dieser Beziehung übertrifft der Apparat den elektrischen Ofen. Vf. demonstrierte einen Regulus von 25 kg Chrom, welcher auf diese Weise dargestellt worden war. Auf dieselbe Art lassen sich Mn, Fe, Ti, B, W, Mo, Ni, Co, Vd, Sn, Pb und die Metalle der seltenen Erden abscheiden. Ebenso ist die Gewinnung von Ba, Sr, Ca möglich. Vf. zeigte gröfsere Stücke von reinem Mangan, ferner eine Legierung von Barium u. Blei, Ferrobor mit 20—25% B, Ferrotitan, Legierungen von Chrom mit Kupfer und mit Mangan.

Die sich oberhalb des Regulus abscheidende Schlacke von Aluminiumoxyd kann mit Vorteil als Smirgel verwendet werden oder auch zur Regenerierung des Aluminiums dienen. Bei der Chromdarst. findet man in der Schlacke kleine Rubine eingesprengt. — Für diese Art der Metalldarst. mufs reines Aluminium verwendet werden, während für Erwärmungszwecke ein unreines Rohaluminium ausreichend ist. Die Übertragung des Verf.'s in den Grofsbetrieb erscheint dem Vf. lohnend.

Zum Schlufs erwähnt Vf. kurz das Verhalten des Aluminiums zu Nitraten und Sulfaten. Erstere wirken, wie schon DEVILLE bekannt war, nur wenig ein, während Sulfate unter Explosionserscheinungen reduziert werden. (Vgl. FRANCK **98**. I. 1016.) Auch hier läfst sich durch eine der oben geschilderten analoge Versuchsanordnung die Rk. in gefahrloser u. ruhiger Weise ausführen. (Z. f. Elektrochemie **4**. 494—98. 5/5. [14/4*.].) MEYER.

José Rodriguez Mourelo, *Über phosphoreszierende Gemische mit Strontiumsulfid.* Vf. setzt seine früheren Verss. über die Phosphoreszenz des SrS in Gemengen fort. Aus den Verss. ergiebt es sich, dafs zur Hervorbringung der Phosphoreszenz wenigstens $2^1/_2$% aktive Substanz nötig ist, bei einem höheren Gehalt vermehrt sich die Phosphoreszenz mit dem Gehalt an aktiver M. Die Intensität der Phosphoreszenz kann merklich erhöht werden, wenn man dem Gemenge von Bariumsulfat, Schwefel und Carbonaten vor dem Glühen geringe Mengen Na_2CO_3, NaCl oder Wismutsubnitrat zufügt. Die passendste Temperatur zur Darst. der phosphoreszierenden Gemische durch Glühen ist Kirschrotglut. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1508—10. [23/5*.].) HESSE.

A. Liversidge, *Über die Korrosion des Aluminiums.* Der Vf. berichtet über Verss. über die Angreifbarkeit von Aluminium durch Regenwasser. (Chem. News **77**. 207. 6/5.) BODLÄNDER.

P. Lebeau, *Über das Berylliumjodid.* Man kann Berylliumjodid leicht rein erhalten, wenn man Berylliumcarbid in einem Verbrennungsrohr auf Kirschrotglut

erhitzt und einen Strom von Jodwasserstoffgas darüber leitet. Das Jodid destilliert und setzt sich in dem kälteren Teile des Rohres in Krystallen ab. Man fängt das Jodid in einem mit Kohlens. gefüllten Gefäfs auf und kann dasselbe, wenn es noch etwas gelb gefärbt ist, durch Sublimation im Kohlensäurestrom reinigen, wobei zuerst das beigemengte Eisenjodid u. dann reines Berylliumjodid in schönen Krystallen sublimiert. Die Analyse zeigt die Formel BeJ_2 oder Be_2J_4 an, je nachdem man das Atomgewicht des Berylliums zu 9,08 oder 13,8 annimmt. Das Jodid verändert sich sehr leicht an feuchter Luft, seine Dichte bei 15° ist nahezu 4,20. Es schm. gegen 510°. Der Kp. liegt zwischen 585 und 595°. Unl. in Bzn., Toluol, Terpentinöl, ll. in CS_2. Das Jodid reagiert heftig mit W. unter B. eines l. Hydrates. Wasserstoff ist ohne Einw., Chlor und Brom bilden die entsprechenden Verbb. unter Entw. von Jod. Fluor bildet Berylliumfluorid u. Fluorjod. In der Kälte reagieren Fluor und Chlor unter Lichterscheinung. Cyan giebt bei Rotglut eine weifse, weniger flüchtige M. von den Eigenschaften eines Cyanids, welche in W. l. ist. Mit Sauerstoff erhitzt, fängt das Jodid unterhalb der Rotglut Feuer; sein Dampf brennt an der Luft. Schwefel bildet ein mit W. zersetzliches Sulfid. Stickstoff ist ohne Einw., dagegen bildet Phosphordampf eine Verb. mit Beryllium. K, Na, Li und Mg geben bei 350 bis 450° Beryllium und die entsprechenden Jodide; Al, Ag, Cu u. Hg bleiben ohne Einw. Schwefelwasserstoff reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in der Hitze bildet sich HJ und dasselbe Sulfid wie bei der Einw. von Schwefel. Ammoniakgas wird in der Kälte heftig absorbiert u. giebt ein weifses Pulver von der Zus. $2BeJ_2 \cdot 3NH_3$. In der Hitze oder bei längerer Einw. von NH_3 wird ein ammoniakreicheres Prod. erhalten. Berylliumjodid reagiert mit vielen organischen Substanzen. Mit A., sowie mit Ä. bildet es krystallinische Verbb. Mit Tetrachlorkohlenstoff und C_2Cl_4 reagiert das Jodid nicht, dagegen sehr heftig mit Essigsäureanhydrid und Chloral. Amidoverbb., besonders Anilin und Pyridin, geben krystallisierte Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1272—75. [2/5.*] Lab. de M. Moissan. École supérieure de Pharmacie.) Posner.

P. Lebeau, *Über ein Berylliumborocarbid.* Mischt man 75 Tle. reines Beryllium und 45 Tle. Bor und erhitzt dies Gemisch in einem Kohleschiffchen 6—7 Min. im elektrischen Ofen mit einem Strom von 950 Amp. und 45 Volt, so erhält man eine Schmelze, die in der Kälte sehr hart ist und zum grofsen Teil metallisch und wohlkrystallisiert erscheint. Dieselbe stellt nach der Analyse eine Verb. von der Formel $C_4B_6Be_6$ oder $B_6C \cdot 3CBe_2$ dar, welche von W. nicht angegriffen wird und demnach den Kohlenstoff nicht als Berylliumcarbid enthält. D. gegen 2,4. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Berylliumborocarbid an der Luft nicht, bei Rotglut oxydiert es sich oberflächlich. Im Sauerstoffstrome bildet sich bei 700° etwas CO_2, doch hört die Rk. sehr bald auf, indem sich eine Hülle von Bors. bildet, welche die Substanz vor weiterer Oxydation schützt. In Chlor und Brom verbrennt die Verb. bei 450° mit schönem Licht unter Zurücklassung von amorpher Kohle. Jod bleibt ohne Einwirkung. In Schwefeldampf wird der Körper bei Rotglut oberflächlich angegriffen und entwickelt dann mit W. Schwefelwasserstoff. Von Mineralss. und besonders von Salpeters. wird er schnell aufgelöst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1347—49. [9/5.*].) Posner.

P. Lebeau, *Über die Darstellung und die Eigenschaften des wasserfreien Berylliumfluorids u. -oxyfluorids.* Bei Wiederholung der von Berzelius angegebenen Darst. von Berylliumfluorid durch Einw. von HF auf Berylliumhydrat erhielt Vf. das *Berylliumoxyfluorid*, $5BeF_2 \cdot 2BeO$, eine weifse Verb., D_{15}. 2,01, l. in W. Durch Verdampfen einer Lsg. von Berylliumoxydhydrat in HF u. Calcinieren des Rückstandes kann also das wasserfreie Berylliumfluorid nicht gewonnen werden. Nimmt man aber die Verdampfung und das Trocknen in einem Strom von HF vor, so erhält man

das wasserfreie *Berylliumfluorid*, BeF_2. Dasselbe Prod. läfst sich auch sehr leicht durch Zersetzen des Ammoniaksalzes $BeF_2(NH_4F)_2$ von MARIGNAC im CO_2-Strom darstellen. Das so erhaltene Berylliumfluorid ist eine durchsichtige, glasige M. oder ein Sublimat kleiner Krystalle, D_{15}. 2,1, und bei 800° sehr dünnflüssig und verflüchtigt sich bei dieser Temperatur unter B. eines kryst. Sublimats. In W. ist es in allen Verhältnissen l., es ist wl. in absol. A., ll. in 90%igem A., l. in Ä.-A. Sauerstoff verwandelt das Fluorid in Oxyfluorid, H_2SO_4 greift es an, durch Na, K u. Li wird es bei Rotglut, durch Mg bei 650° unter B. von metallischem Be reduziert. Al wirkt bei dieser Temperatur nicht ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1418 bis 1421. [16/5*.].) HESSE.

F. P. Venable u. **Charles Baskerville**, *Die Oxyhaloide des Zirkoniums. Beiträge zur Chemie des Zirkoniums Nr. 9. 1. Zirkoniumoxychloride.* Die Vff. untersuchten drei solche Salze. Das erste wird durch Abdampfen der wss. Lsg. des durch Lösen von Zirkoniumhydroxyd in Salzs. erhaltenen Salzes gewonnen. Die Analyse ergab die Formel $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Die Krystalle verlieren an der Luft sehr leicht ihr W. Beim Erhitzen auf 135—140° entweicht Chlor, und es bleibt eine nur teilweise l. M. zurück. Durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom auf 100° erhält man das zweite Oxychlorid, $ZrOCl_2 \cdot 3H_2O$, welches vollkommen l. in W. ist. Durch monatelanges Stehenlassen im Vakuum über Schwefels. wurde ebenfalls ein Salz $ZrOCl_2 \cdot 3H_2O$ erhalten. Von gleicher Zus. ist das Salz, welches durch Krystallisation aus konz. Salzs. erhalten wird. Läfst man eine sehr konz. Lsg. von Oxychlorid tropfenweise in starke Salzs. fallen, so entsteht ein Salz von der Zus. $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$.

2. *Zirkoniumoxybromide.* Dieselben bilden sich durch Zers. des Tetrabromids mit W. oder durch Lösen des Hydroxyds in Bromwasserstoffs. Aus wss. Lsg. krystallisieren feine, durchsichtige Nadeln von der Zus. $ZrOBr_2 \cdot 8H_2O$. Sättigt man eine konz. Lsg. vom Bromwasserstoff mit $Zr(OH)_4$, dampft ein und wäscht die beim Abkühlen erhaltenen Krystalle mit Ä., so zeigt das Salz nach 36stündig. Trocknen im Vakuum die Zus. $ZrOBr_2 \cdot 13H_2O$. Die Krystalle ziehen bei langem Stehen im mit Glasstopfen verschlossenen Gefäfs Feuchtigkeit an und entsprechen dann der Formel $ZrOBr_2 \cdot 14H_2O$. Trocknet man dieses Salz im Bromwasserstoffstrom bei 100—120°, so hinterbleibt ein Oxybromid von der Zus. $ZrOBr_2 \cdot 4H_2O$. Sättigt man 48%ige Bromwasserstoffs. mit $Zr(OH)_4$ unter andauerndem Kochen, so scheidet sich nach dem Eindampfen neben weifsen Krystallen eine Gallerte aus. Wird das Ganze wieder in W. gelöst, so erhält man aus dieser Lsg. durch Eindampfen Krystalle u. zwar zuerst von der Zus. $ZrBr(OH)_3 \cdot 2H_2O$ u. bei weiterem Eindampfen $ZrBr(OH)_3 \cdot H_2O$. Eine Unters. des gelatinösen Oxybromids zeigte, dafs sich dasselbe im Dialysator, während das krystallinische Salz durch die Membran diffundierte, in Hydroxyd und Bromwasserstoff zers.

3. *Zirkoniumoxyjodide.* Kalt gefälltes Zirkoniumhydroxyd löst sich in starker wss. Jodwasserstoffs., bezw. in W. beim Einleiten von Jodwasserstoff. Beim Eindampfen dieser Lsg. über Schwefels. wurde ein Salz in stark gefärbten, sehr hygroskopischen Nadeln erhalten, konnte aber nicht gereinigt werden. Ein gelatinöses Prod., welches getrocknet eine harte, hornartige, in W. unl. M. bildete, enthielt 32,14% Zr u. 27,88% J u. verlor bei 100—120° 11,07% W. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 321—29. Mai. [12/3.] Univ. von Nord-Carolina.) POSNER.

Georg Kassner, *Über die Entstehung von Jodsäure und Jodaten* (Beitrag zur Kenntnis der Ferricyansalze, II. Abhandl., vgl. Arch. der Pharm. **234**. 330; C. **96**. II. 348). Während KJ von Permanganat leicht zu jodsaurem K oxydiert wird, tritt bei Einw. von Ferricyankalium auf alkal. KJ-Lsg. keine besondere Rk. ein. Dies kommt daher, dafs zwischen jodsaurem K und Ferrocyankalium zum Teil die umgekehrte Rk., also B. von KJ und Ferricyankalium, stattfindet. Hebt man jedoch

die schädliche Einw. des entstehenden Ferrocyankaliums auf das gebildete jodsaure K dadurch auf, daſs man dem Gemisch von Ferricyankalium und Kalilauge, $[Fe(CN)_6K_3$ 65,8 g, KOH 15 g auf 1 l] mit KJ etwas Bariumnitrat zusetzt (B. von unl. $Ba(JO_3)_2$ und Bariumkaliumferrocyanür), so scheidet sich nach 24-stünd. Stehen der erwärmten Fl. neben goldgelben Krystallen von Bariumkaliumferrocyanür jodsaures Barium als weiſsliches Krystallpulver ab. Da die Trennung der beiden Bariumverbb. schwierig ist, so verwendet man zweckmäſsig nur so viel Barium, als zur B. von $Ba(JO_3)_2$ nötig ist:

$$12Fe(CN)_6K_3 + 2KJ + 12KOH + [Ba(OH)_2 + 8H_2O] = Ba(JO_3)_2 + 2KOH + 12Fe(CN)_6K_4 + 14H_2O.$$

Vf. erhielt so aus 11,85 g Ferricyankalium, 0,99 g KJ, 1,8 g $[Ba(OH)_2 + 8H_2O]$, 3,5 g KOH und 64 g W, 1,38 g jodsaures Ba (Theorie 1,455 g), welches mit ca. 16% Bariumcarbonat und 3% W., verunreinigt war. An Stelle von KJ kann man natürlich vorteilhafter eine Lsg. von Jod in KOH, wobei ja KJO_3 schon direkt zum Teil gebildet wird, anwenden. — Aus diesen Ergebnissen folgt, unter Berücksichtigung der früher (l. c.) vom Vf. aufgestellten Theorie der Oxydationswirkung alkal. Ferricyankaliumlsgg., daſs das hierbei temporär vorhandene Eisenhydroxyd ein so kräftiges Oxydationsmittel ist, daſs selbst J in Jods. verwandelt wird. (Arch. der Pharm. **236**. 165—72. 5/5. [1/3.] Münster. Pharm. chem. Inst. d. Akad.) v. Soden.

H. Pellat, *Über die Verdampfung von Eisen bei gewöhnlicher Temperatur.* Vf. hat früher konstatiert, daſs ein Stück Eisen in der Dunkelkeit auf eine photographische Platte einwirkt, u. dies der Wirkung der Eisendämpfe zugeschrieben. Er untersucht nun, ob die Veränderung der Platten nicht etwa die Folge einer Ausstrahlung sei, die der von Becquerel entdeckten Strahlung des Urans analog wäre. Er verfährt so, daſs er auf die lichtempfindliche Schicht einen Eisenring direkt, und daneben einen gleichen auf einer sehr dünnen Glasplatte liegen läſst. Letztere ist von einer kleinen Glasglocke überdeckt, welche fest an das dünne Glasplättchen angekittet ist, so daſs dieser Ring vollkommen in Glas eingeschlossen ist. Es zeigte sich, daſs letztere nach einem Vierteljahr gar keine Wirkung ausgeübt hatte, während von dem direkt aufliegenden Ring ein Bild erhalten wurde, welches etwas breiter als dieser selbst, also bedeutend ausgedehnter als die Berührungsfläche war. Vf. schlieſst hieraus, daſs die Veränderung der photographischen Platte nicht durch Strahlen, sondern thatsächlich durch flüchtige Prodd. bedingt sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1338. [9/5.*].) Posner.

J. A. Müller, *Über eine synthetische Bildungsweise des Kaliumcarbonylferrocyanids.* Läſst man eine Lsg. von 200 g Kaliumferrocyanid in 1 l W. bei 15—20° in einem geschlossenen Gefäſs in Ggw. von etwas mehr als der äquimolekularen Menge CO stehen, so entstehen nach einigen Stunden Spuren des Carbonylferrocyanids, nach 30 Tagen ist $^1/_4$% der angewandten Menge in die Carbonylverb. umgewandelt. Bei 60—65° werden in derselben Zeit 4% Carbonylverb. gebildet. Bei 130° entstehen innerhalb 48 Stdn. mehr als 90% Kaliumcarbonylferrocyanid, während bei 48-stünd. Erhitzen einer Lsg. von Kaliumferrocyanid in Abwesenheit von CO keine Spur der Carbonylverb. erhalten wird. Die Umwandlung des Ferrocyanids und B. der Carbonylverb. läſst sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $K_4Fe(CN)_6 + CO + 2H_2O = K_2Fe(CN)_5CO + NH_3 + HCO_2K$. Das Kaliumcarbonylferrocyanid wird durch Bleinitrat und -acetat nicht gefällt. Die entsprechende Cu-Verb. entsteht durch Fällen von Kaliumcarbonylferrocyanid mit Cu-Acetat und hat die Formel: $Cu_2Fe_2(CN)_{10}C_2O_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1421—23. [16/5*.].) Hesse.

V. Thomas, *Über einige Halogensalze des Bleies. Bleichlorojodide.* Bei der Einw. von kochender Salzs. auf Bleijodid erhält man stets das Chlorjodid von der Formel

PbJCl, und zwar je nach der Dauer der Rk. und dem Verhältnis der beiden Substanzen zu einander entweder rein oder mit Chlor-, bezw. Jodblei vermischt. Dasselbe Salz erhält man auch stets, wenn man Alkalichloride auf Jodblei oder Alkalijodide auf Chlorblei reagieren läfst. Bei der Einw. von Stickstoffperoxyd auf dies Doppelsalz entsteht Bleioxychlorid und freies Jod nach der Gleichung:

$$Pb<^{J}_{Cl}\,^{J}_{Cl}>Pb + O = Pb<^{-O-}_{Cl\ Cl}>Pb + J_2.$$

Dies entspricht dem Verhalten des Bleichlorids u. Jodids, indem ersteres unter gleichen Bedingungen gar nicht, letzteres unter Jodentw. in Bleioxyd verwandelt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1349—52. [9/5.*].) POSNER.

Frederick C. Huxley Brooks, *Notiz über ein merkwürdiges Bleisalz. Das Doppeljodid von Blei und Kalium, $PbJ_2 2KJ$.* Der Vf. erhielt das Doppelsalz als er zu einer 10%igen Lsg. von Bleinitrat so lange gesättigte Jodkaliumlsg. fügte, bis der ursprünglich entstandene Nd. wieder aufgelöst war. Beim Stehen schied sich dann das Doppelsalz in farblosen nadelförmigen Krystallen aus. Es löst sich in konz. Jodkaliumlsg. unverändert. Durch W. wird es zersetzt und kann zum Nachweis des W. im A., Chlf. etc. dienen. (Chem. News **77**. 191. 29/4.) BODLÄNDER.

L. Vanino u. **F. Treubert**, *Über die Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Bleisalze.* Wie aus Wismutsalzlsgg. durch einen Überschufs von alkalischer Zinnchlorürlsg. Wismut abgeschieden wird (siehe weiter unten), so fällt unter gleichen Bedingungen aus Bleisalzlsgg. metallisches Blei aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1118—19. 23/5. [12/4.] München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) MEYER.

C. Liebenow, *Über die Konstitution des Quecksilbers.* Nach seiner schon früher mitgeteilten Theorie des elektrischen Widerstandes der Metalle prüft Vf. die Konstitution des Quecksilbers. Während man von festem Quecksilber annehmen kann, dafs seine Moleküle mehratomig sind, besitzt das gasförmige Metall nachgewiesenermafsen einatomige Moleküle. Da nun fl. u. festes Quecksilber bei sehr kleinem Temperaturkoeffizienten eine grofse Verschiedenheit der Leitfähigkeit zeigte, und derartige Verhältnisse nur bei Legierungen bekannt sind, schliefst Vf. aus seinen experimentellen Beobachtungen, dafs flüssiges Quecksilber eine Legierung aus ein- und mehratomigen Quecksilbermolekülen darstellt, in welcher die einatomigen im Überschufs vorhanden sind. (Z. f. Elektrochemie **4**. 515—20. 20/5.) POSNER.

Charles Baskerville u. **F. W. Miller**, *Über die Zersetzung von konzentrierter Schwefelsäure durch Quecksilber bei gewöhnlichen Temperaturen.* Der Angabe der Vff. (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 1874; C. **98**. I. 85), dafs Quecksilber von Schwefels. von D. 1,84 bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von SO_2 angegriffen würden, hat PITMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 100; C. **98**. I. 709) widersprochen. Der Widerspruch klärt sich dahin auf, dafs D. 1,84 sowohl der S. von 95,6 als von 99,2% zukommt. Nur die letztere und in noch höherem Grade konzentriertere S. giebt mit Quecksilber Schwefeldioxyd. Für Nitrometer benutzt man gewöhnlich eine 94—95%ige S., wobei man nicht Gefahr läuft, durch Entw. von schwefliger S. fehlerhafte Resultate zu erhalten. (Chem. News **77**. 191—92. 29/4.) BODLÄNDER.

A. Partheil u. **E. Amort**, *Über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid.* (Österr. Chem.-Ztg. **1**. 6—7. Mai; Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 594. — C. **98**. I. 1096.) HEFELMANN.

L. Vanino und **F. Treubert**, *Über Wismutoxydul.* (I. Mitteilung.) THOMSEN will Wismutoxydul durch Schmelzen von Wismut erhalten haben. Vff. finden, dafs

auf diese Weise stets ein Gemenge von Wismutmetall u. Oxyd entsteht. Der übliche Weg zur Darst. des Oxyduls durch Fällung einer Wismutlsg. mit alkalischem Zinnchlorür im Überschusse ergiebt nur metallisches Wismut. Vff. glauben, daſs der bisher für Wismutoxydul angesehene K. ein Gemisch von Wismut und Wismutmetahydrat darstellt. Weitere Unterss. hierüber sind im Gange. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1113—18. 23/5. [12/4.] München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) MEYER.

Göste Bodman, *Über die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und der seltenen Erden.* (Vorläufige Mitteilung.) Analog der Isomorphie zwischen den Salzen des Thalliums und denen der Alkalimetalle, des Bleies und der alkal. Erden, sollte gemäſs der Stellung der Elemente im periodischen System auch Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und denen der dreiatomigen seltenen Erden: Scandium, Yttrium und Lanthan bestehen. Vf. hat Bleinitrat mit den Nitraten des Yttriums, Lanthans und des Neodyms zusammen krystallisieren lassen, um die B. von Mischkrystallen zu beobachten. Hierbei wurden die ausgesprochensten Resultate beim Neodym erzielt, obwohl die Stellung desselben im MENDELJEFF'schen System Isomorphie mit Wismut nicht fordert. $Bi(NO_3)_3 + 5$ aq. ergab mit $Di(NO_3)_3 + 6$ aq., wenn das Wismutsalz in den Mischungen überwog, schwach blaſsrosa gefärbte Mischkrystalle der allgemeinen Form $(Bi \cdot Di)(NO_3)_3 + 5$ aq., der Wassergehalt paſste sich also dem des Wismutsalzes an. Umgekehrt erhielt man aus wismutarmen und didymreichen Lsgg. stärker gefärbte Krystalle der Zus. $(Di \cdot Bi)(NO_3)_3 + 6$ aq. Es ist also zwischen beiden Nitraten Isodimorphie zu konstatieren.

Auch zwischen den Nitraten von Lanthan u. Yttrium einerseits u. dem des Bleies andererseits scheint Isodimorphie zu bestehen. Ausführliche Unterss. hierüber, wie auch über die krystallographischen Verhältnisse sind im Gange. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1237—40. 23/5. [9/5.] Upsala.) MEYER.

G. Wyrouboff, *Untersuchungen über die Silicowolframate.* Um für die Valenz der Metalle ein weiteres Mittel zu gewinnen (entsprechend den Alaunen für die Drei- und den Sulfaten, sowie Doppelsulfaten für die Zweiwertigkeit) untersuchte Vf. gut krystallisierte Salze der MARIGNAC'schen als vierbasisch betrachteten Kieselwolframs., deren W.-Moleküle erst bei 370° unter Zerfall der S. entweichen. Diese S. bildet die bereits bekannten Hydrate: $W_{12}SiO_{40}H_4 \cdot 31\,H_2O$ und $W_{12}SiO_{40}H_4 \cdot 24\,H_2O$. Zur Unters. gelangten folgende Salze: $W_{12}SiO_{40}Na_4 \cdot 20\,H_2O$, leicht verwitternd, triklin, dimorph, beim Verdunsten der Lsg. zunächst: 1,0320 : 1 : 0,9092, bc = 94°2′, ac = 93°32′, ab = 88°21′, negative Doppelbrechung, dann 0,8056 : 1 : 1,1221, bc = 93°14′, ac = 103°29, ab = 88°3′. Beide verwandeln sich rasch in das Hydrat mit $13\,H_2O$. — $W_{12}SiO_{40}Na_4 \cdot 14\,H_2O$, bildet bei 35° ziemlich groſse, nicht verwitternde Krystalle, triklin, 1,6083 : 1 : 0,5542, bc = 90°52′, ac = 95°22′, ab = 83°34′. Beobachtet {100} (vollkommene Spaltbarkeit), {110}, {1$\bar{1}$0}, {101}, {501}, {$\bar{1}$21}. Negative Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Na_4 \cdot 13\,H_2O$, von über 40° ab aus saurer Lsg., durchsichtige, glänzende, nicht verwitternde, positiv ziemlich stark doppelbrechende, trikline Krystalle. 1,0932 : 1 : 0,9102, bc = 88°52′, ac = 95°18′, ab = 86°37′. — $W_{12}SiO_{40}Na_2H_2 \cdot 16\,H_2O$, bei 25 bis 30° aus Lsg. mit Überschuſs an Kieselwolframs. oder etwas Schwefels., glänzende, durchsichtige, positiv doppelbrechende, trikline Krystalle, 1,0748 : 1 : 0,9521, bc = 89°6′, ac = 95°50′, ab = 85°17. Nach (010) Spaltbarkeit. — $3\,W_{12}SiO_{40}Na_4 \cdot 4NO_3Na \cdot 45\,H_2O$, aus Lsg. mit Natronsalpeter und etwas freier Salpeters. Groſse, trikline, positiv doppelbrechende, nach (010) verzwillingte Krystalle. 1,0057 : 1 : 0,8562, bc = 89°35′, ac = 90°20′, ab = 91°6′. Nach (010) vollkommene, nach (100) deutliche Spaltbarkeit. — $W_{12}SiO_{40}K_4 \cdot 18\,H_2O$. Groſse, leicht verwitternde, hexagonale Prismen {10$\bar{1}$0} mit der Pyramide {10$\bar{1}$1}. a : c = 1 : 0,5500. Zirkularpolarisierend ohne optische Anomalien, rechtsdrehend (α_D = 14,4°). — $W_{12}SiO_{40}K_4 \cdot 15\,H_2O$, bei über 30° aus mit Salpeters. versetzter Lsg., bei viel Säuregehalt auch bei gewöhnlicher Temperatur.

Grofse, monokline Tafeln, fast immer nach (001) verzwillingt. 1,4715 : 1 : 1,9939, ac = 102°54′. Beobachtet {001}, {100}, {011}, {111}, {$\bar{1}$11}. Schwache, negative (?) Doppelbrechung. — $W_{24}Si_2O_{86}K_6H_2 \cdot 29H_2O$, bei 30—40° aus schwefelsaurer Lsg., monoklin 1,2148 : 1 : 0,8489, ac = 102°16′, meist Durchkreuzungszwillinge nach (100). Mittelmäfsige, negative Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Li_4 \cdot 24H_2O$, grofse, rhomboedrische, denen des entsprechenden S.-Hydrates gleichende Krystalle, a : c = 1 : 2,6186. Vollkommene Spaltbarkeit nach (111), ziemlich starke, negative Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_4Li_4 \cdot 14H_2O$, bei über 40° aus salpetersaurer Lsg. sich rasch ohne Gewichtsverlust trübende trikline Krystalle, 1,1642 : 1 : 0,9681, bc = 90°0′, ac = 94°20′, ab = 86°26′. Beobachtet {001}, {010}, {100}, {111}, {11$\bar{1}$}. Schwache Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Ca_2 \cdot 27H_2O$, grofse Krystalle, Basis {111} mit spitzem Rhomboeder {100}, a : c = 1 : 2,6419, sehr schwache positive Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Ca_2 \cdot 24H_2O$, bei 45° oder aus Lsg. mit etwas Salpeters. bei gewöhnlicher Temperatur. Basis {111} mit den Rhomboedern {110} u. {100}, a : c = 1 : 2,5045. Ziemlich starke, negative Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Ca_2 \cdot 18H_2O$, bei 30° aus Lsg. mit viel Salpetersäure, triklin, 0,4228 : 1 : ?, bc = 87°40′, ac = 90°30′, ab = 81°6′. Dünne Tafeln {001} mit {1$\bar{1}$0}, {110} u. {010}, stets Zwillinge nach (001). — $W_{12}SiO_{40}Ca_2 \cdot (NO_3)_2Ca \cdot 15H_2O$, bei 30° aus Lsg. mit viel Salpeters, schöne, durchsichtige, monokline, durch W. zersetzbare Krystalle, 0,9036 : 1 : 1,1820, ac = 94°52′. {110}, {001}, {10$\bar{1}$}, {011}, {121}. Sehr starke, positive Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Sr_2 \cdot 27H_2O$, unter 30° grofse, durchsichtige, leicht verwitternde Rhomboeder {100} mit {111}, a : c = 1 : 2,5933. Schwache, negative Doppelbrechung. — Die folgenden beiden Hydrate bei 30° nach einander aus mit Salpeters. versetzter, sich an S. anreichernder Lsg.: $W_{12}SiO_{40}Sr_2 \cdot 23H_2O$, rasch trübe ohne Gewichtsverlust. Triklin, 1,0212 : 1 : 0,5947, bc = 92°46′, ac = 91°16′, ab = 95°18′. {100}, {010}, {210}, {1$\bar{1}$1}, {$\bar{1}$11}. — $W_{12}SiO_{40}Sr_2 \cdot 17H_2O$, monoklin, 1,3001 : 1 : 1,0058, ac = 96°46′. Dünne Tafeln {001} mit {100}, {111}, {$\bar{1}$11} und {010}, nach (001) Zwillinge, starke, negative Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Sr_2 \cdot 16H_2O$, aus reiner wsa. Lsg. bei 50°, isomorph dem Ba-Salz, monoklin, 1,8452 : 1 : 1,5695, ac = 104°36′. {100}, {110}, {10$\bar{1}$}, {001}, {011}, {11$\bar{1}$}. Ziemlich starke, positive Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Ba_2 \cdot 24H_2O$, Rhomboeder {100} und {110} mit {111} (hiernach Spaltbarkeit), a : c = 1 : 2,6813, ziemlich starke, negative Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Ba_2 \cdot 16H_2O$, bei über 30° isomorph dem Sr-Salz, 1,7987 : 1 : 1,5440, ac = 103°53′, ziemlich starke, negative Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}BaK_2 \cdot 17H_2O$, bei Verdunstung der Lsg. des Ba- und K-Salzes, monoklin, 0,6471 : 1 : 0,6056, ac = 98°45′, Zwillinge nach (100), Spaltbarkeit nach (010), positive Doppelbrechung. — $(W_{12}SiO_{40})_3Ce_4 \cdot 3 \times 27H_2O$, aus ca. 35° warmer Lsg. Rhomboeder {100} mit {111}, a : c = 1 : 2,6820, positive Doppelbrechung. In k. Luft gebracht oder direkt aus k. Lsg. wird das Salz monoklin, 1,7090 : 1 : 2,6558, ac = 90°20′. — $W_{12}SiO_{40}CeH \cdot 17H_2O$, aus salpetersaurer Lsg. bei 35°, schwefelgelb, triklin, nicht verwitternd, 0,3922 : 1 : 0,4195, bc = 90°43′, ac = 92°20′, ab = 84°38′. {010}, {001}, {110}, {1$\bar{1}$1}, {1$\bar{1}$0}, {131}, {11$\bar{1}$}, {1$\bar{1}\bar{1}$}, {11$\bar{3}$}. Ziemlich starke, negative Doppelbrechung. — $(W_{12}SiO_{40})_2La_4 \cdot 3 \times 27H_2O$, gegenüber dem Ce-Salz nur in rhomboedrischer Form und auch da verwitternd erhalten, 1 : 2,6392. — $W_{12}SiO_{40}LaH \cdot 17H_2O$, isomorph dem entspr. Ce-Salz, 0,4081 : 1 : 0,4420, bc = 89° 34′, ac = 93°8′, ab = 84°29′, ziemlich starke — (negative!) Doppelbrechung. — $(W_{12}SiO_{40})_2 \cdot Di_4 \cdot 3 \times 27H_2O$, zwischen 15 und 20° sich rasch verändernde Pseudorhomboeder a : c = 1 : 2,6660, unter 15° monoklin, 1,7000 : 1 : 2,6325, ac = 90°14′, alles wie beim Ce-Salz. — $(W_{12}SiO_{40})_2Di_2 \cdot 3 \times 26H_2O$ aus Lsgg. des vorigen bei über 20°, weniger verwitternd, dunkel amethystfarben, a : c = 1 : 1,6636, vollkommene basale Spaltbarkeit, negative Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}DiH \cdot 17H_2O$, wie das isomorphe Ce-Salz erhalten, 0,4003 : 1 : 0,4262, bc = 89°58′, ac = 92°48′, ab = 83°20′, ziemlich starke — (negativ!) Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Th \cdot 27H_2O$, grofse, verwitternde Rhomboeder mit {111}, a : c = 1 : 2,6653, + Doppelbrechung. — $(W_{12}SiO_{40})_2ThH_8 \cdot 45H_2O$, bei 30° aus sal-

petersaurer Lsg., triklin, 1,0721 : 1 : 1,1403, bc = 95°47′, ac = 95°6′, ab = 90°16′, {100}, {010}, {001}, {111}, ziemlich starke — Doppelbrechung. — $(W_{12}SiO_{40})_3(Y, Er)_4 3 \cdot \times 26H_2O$, bei allen Temperaturen, blafsrosae, glänzende, nicht verwitternde Rhomboeder mit Basis, a : c = 1 : 1,7282, nach (111) vollkommene Spaltbarkeit. — $W_{12}SiO_{40} \cdot (Y, Er)H \cdot 25H_2O$, bei 30—35° aus salpetersaurer Lsg., triklin, rosarot, glänzend, nicht verwitternd, 0,9760 : 1 : 0,9967, bc = 92°23′, ac = 91°50′, ab = 88°22′, stets Zwillinge nach (100), (010) oder (001), sehr schwache Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Mg_2 \cdot 27H_2O$, wie das folgende bei etwas unter 20°, sehr leicht verwitternde Rhomboeder mit der Basis, a : c = 1 : 2,6600, — Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Mg_2 \cdot 18H_2O$, grofse, nicht verwitternde trikline Krystalle, 0,4068 : 1 : 0,4021, bc = 86°50′, ac = 90°35′, ab = 90°11′, ziemlich starke — Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_4Mn_2 \cdot 27H_2O$, bei niedriger Temperatur grofse, leicht verwitternde Rhomboeder mit Basis. 1 : 2,6549. — $W_{12}SiO_4Mn_2 \cdot 18H_2O$, bei über 15, isomorph dem Mg-Salz, 0,4018 : 1 : 0,4088, bc = 87°0′, ac = 90°41′, ab = 91°0′, ziemlich starke — Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Co_2 \cdot 27H_2O$, isomorph dem Mg-Salz, bei bis 30° neben dem Hydrat mit $18H_2O$, a : c = 1 : 2,6760, — Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Co_2 \cdot 18H_2O$, grofse, durchsichtige, dem Mg-Salz isomorphe Krystalle, 0,4067 : 1 : 0,4055, bc = 87°9′, ac = 91°8′, ab = 89°23′, ziemlich starke, negative Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Ni_2 \cdot 27H_2O$, bei niederer Temperatur sehr leicht verwitternde Rhomboeder mit der Basis a : c = 1 : 2,6392, — Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Ni_2 \cdot 18H_2O$, grofse, nicht verwitternde trikline Krystalle wie beim Mg-Salz, 0,4054 : 1 : 0,4166, bc = 86°48′, ac = 91°6′, ab = 89°32′, starke — Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Cu_2 \cdot 29H_2O$, bei 10° rasch verwitternde Rhomboeder mit Basis, einaxig negativ mit schwacher Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Cu_2 \cdot 27H_2O$, bei 40° grofse, leicht verwitternde Rhomboeder mit {111}, a : c = 1 : 2,6706, — Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Cu_2 \cdot 27H_2O$, bei über 40°, aus salpetersaurer Lsg. bei 30—35°, monoklin, 1,4002 : 1 : 1,0283, ac = 95°46′, dünne Tafeln stets verzwillingt. — $W_{12}SiO_{40} \cdot Zn_2 \cdot 29H_2O$, bei 10° sehr schnell verwitternde, einaxig negative Rhomboeder. — $W_{12}SiO_{40}Zn_2 \cdot 27H_2O$, bei gewöhnlicher Temperatur etwas beständigere Rhomboeder mit (111), a : c = 1 : 2,6279, — Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Zn_2 \cdot 18H_2O$, bei über 25° Krystalle wie beim Mg-Salz, 0,4034 : 1 : 0,3911, bc = 86°6′, ac = 91°26′, ab = 91°5′, ziemlich starke Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Cd \cdot 27H_2O$, unter 30° leicht verwitternde Rhomboeder mit {111}, a : c = 1 : 2,6123, — Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Cd_2 \cdot 23H_2O$, bei 30° aus salpetersaurer Lsg., nicht verwitternde, kleine, trikline Krystalle, 0,3784 : 1 : 0,3207, bc = 88°7′, ac = 96°9′, ab = 89°31′. In der Mutterlauge bildet sich ein triklines, nicht mefsbares saures Salz $(W_{12}SiO_{40})_2Cd_2H_4 \cdot 42H_2O$. — $W_{12}SiO_{40}Hg_2$, $15H_2O$, bei 25° grofse, trikline Krystalle, 0,9848 : 1 : 1,0191, bc = 97°40′, ac = 94°22′, ab = 90°40′, {010}, {100}, {001} untergeordnet: $\{11\bar{1}\}$. — $W_{12}SiO_{40}Pb_2 \cdot 21H_2O$, schnell verwitternde, grofse, monokline Krystalle, 1,7963 : 1 : 1,1203, ac = 98°24′, Streifung auf dem vorherrschenden Prisma, ziemlich starke, negative Doppelbrechung. — $W_{12}SiO_{40}Be_2 \cdot 31H_2O$, unter 45° grofse, leicht verwitternde, reguläre, vollkommen einfach brechende Oktaeder. — $W_{12}SiO_{40}Be_2 \cdot 29H_2O$, bei über 45° oder mit etwas Salpeters. bei 30°, weniger leicht verwitternde, tetragonale Kombination von {100} und {111}, a : c = 1 : 2,4282, einaxig negativ mit sehr schwacher Doppelbrechung. — $(W_{12}SiO_{40})_2Al_4 \cdot 3 \times 31H_2O$, bei gewöhnlicher Temperatur grofse, einfach brechende, leicht verwitternde Oktaeder. — $(W_{12}SiO_{40})_2Al_4 \cdot 3 \times 27H_2O$, bei 35° oder mit etwas Salpeters. bei 18—20°, grofse Rhomboeder mit Basis, ziemlich beständig, a : c = 1 : 2,6653, ziemlich schwache — Doppelbrechung. — $(W_{12}SiO_{40})_2Al_4 \cdot 3 \times 20H_2O$, bei 35° aus salpetersaurer Lsg., monoklin, 0,8521 : 1 : 1,0894, ac = 106°40′. — $(W_{12}SiO_{40})_2 \cdot Cr_4 \cdot 3 \times 31H_2O$, unter 25° grofse, einfach brechende, leicht verwitternde Oktaeder. — $(W_{12}SiO_{40})_2Cr_4 \cdot 3 \times 29H_2O$, von 25° ab neben dem vorigen in weniger leicht verwitternden Rhomboedern mit Basis, a : c = 1 : 2,5354, sehr schwache — Doppelbrechung. — $(W_{12}SiO_{40})_2Cr_4 \cdot 3 \times 20H_2O$, bei 30° aus salpetersaurer Lsg., monoklin, isomorph

dem Al-Salz, 0,8658 : 1 : 1,0798, ac = 106°16′. — $(W_{12}SiO_{40})_3Fe_4 \cdot 3 \times 20H_2O$, aus salpetersaurer Lsg. grofse, gelbliche, einfach brechende, leicht verwitternde Oktaeder. — $(W_{12}SiO_{40})_3Fe_4 \cdot 3 \times 20H_2O$, bei 15—20° mit vorigem in schwefelgelben, monoklinen Krystallen, isomorph dem Al-Salze, 0,8465 : 1 : 1,0897, ac = 106°40′. — $(W_{12}SiO_{40})_3Ga_4 \cdot 3 \times 31H_2O$, grofse, einfach brechende, leicht verwitternde Oktaeder. — $(W_{12}SiO_{40})_3Ga_4 \cdot 3 \times 29H_2O$, bei 20° aus salpetersaurer Lsg., weniger leicht verwitternde, durchsichtige, grofse Rhomboeder mit {111}, a : c = 1 : 2,6346, sehr schwache negative Doppelbrechung. — $(W_{12}SiO_{40})_3Ga_4 \cdot 3 \times 20H_2O$, bei 30° aus der Mutterlauge des vorigen, isomorph dem Al-Salz, 0,9057 : 1 : 1,1585, ac = 105°40′. — Vom Uran erhielt Vf. eine Salzreihe mit sehr wechselndem U-Gehalt in grofsen, einfachbrechenden Oktaedern, darunter $(W_{12}SiO_{40})_3U_2 \cdot 3 \times 29H_2O$, die uranärmeren werden als Mischungen dieses mit dem sauren Salz, $(W_{12}SiO_{40})_3UH_8 \cdot 3 \times 29H_2O$, die basischeren als Verbb. mit $UO_2 \cdot H_2O$, betrachtet. — Die mannigfachen Ähnlichkeiten in der Reihe der kieselwolframsauren Salze, auch zwischen solchen von Metallen, denen verschiedene Wertigkeit zugeschrieben wird, lassen Vf. die älteren Ansichten über die Valenz gewisser Metalle richtiger erscheinen, er betrachtet Li, Ce, La, Di, Y u. Th als zwei-, Be u. U als dreiwertig. (Bull. Soc. franç. Minéral. **19**. 219—354. 1896; Z. Krystall. **29**. 659—78. Ref. GROTH.) HAZARD.

F. Osmond, *Über die Mikrostruktur der Legierungen von Eisen und Nickel.* Man kann die geschmiedeten Legierungen von Eisen und Nickel (0—50% Nickelgehalt) nach ihrer Mikrostruktur in drei Gruppen einteilen: 1. Bis zu einem Nickelgehalt von 8%. Die Struktur ist derjenigen des nickelfreien Eisens ähnlich, nur sind die Körner kleiner, wodurch das faserige Aussehen des Bruches bedingt wird. — 2. Bis zu 25% Nickelgehalt. Der Bruch zeigt geradlinige, faserige Bündel, welche sich nach drei Hauptrichtungen orientieren. Der Kohlenstoff, wenigstens wenn er in geringen Mengen vorhanden ist, bildet keine wahrnehmbaren, abgeschiedenen Carbide. Die Legierung ist im allgemeinen dem mit Kohle gehärteten Eisen ähnlich. — 3. Die nicht magnetischen Legierungen bis 25% u. die magnetischen Legierungen bis 50% Nickelgehalt. Die Struktur ist rein krystallinisch, doch lassen sich die Krystalle nicht näher bestimmen, weil sie sich gegenseitig im Wachstum hindern.

Das mkr. Verhalten rechtfertigt demnach die Einteilung der Eisen-Nickel-Legierungen nach ihrem mechanischen Verhalten. Eine besondere Eigenschaft dieser Legierungen ist, dafs sie beim Schmieden leicht schieferig werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1352—54. [9/5.*].) POSNER.

Organische Chemie.

Johannes Thiele und **Robert Howson Pickard**, *Umlagerung des Benzalphenylhydrazons.* Gewöhnliches *α-Benzalphenylhydrazon*, F. 152°, wird von Essigsäureanhydrid in Ggw. von konz. H_2SO_4 (oder Chlorzink) nicht acetyliert, vielmehr in eine isomere Verb., F. 136°, welche als das stereomere *β-Benzalphenylhydrazon* erkannt wird, umgelagert. Die *β*-Verb. krystallisiert aus A. durch Verdünnen mit W. in federförmigen Büscheln, lagert sich bei längerem Stehen oder beim Erhitzen in die *α*-Verb. um, giebt mit Amylnitrit dasselbe Dibenzaldiphenylhydrotetrazon wie die *α*-Verb., nicht aber das Nebenprod., F. 202°, welches aus dem *α*-Hydrazon entsteht. Mit Diazobenzol entsteht dasselbe Formazylbenzol, wie aus der *α*-Verb.; wahrscheinlich geht hier eine Umlagerung in die *α*-Verb. der eigentlichen Rk. voraus.

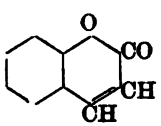
I. $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C}H$ $\overset{\cdot\cdot}{N} \cdot NH \cdot C_6H_5$

II. $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C}H$ $C_6H_5 \cdot NH \cdot \overset{\cdot\cdot}{N}$

Während α-Hydrazon mit Jod in Ggw. von Natriumäthylat Dibenzaldihydrotetrazon und syn-Benzilosazon liefert, entsteht bei dieser Rk. mit dem β-Hydrazon nur syn-Benzilosazon. Wird endlich das β-Hydrazon in Eg.-Lsg. mit Bleisuperoxyd behandelt, so erhält man eine Verb., F. 216—220°, welche wohl mit dem Antibenzilosazon identisch ist. Aus diesen Rkk., besonders aus den Oxydationen, schliefsen Vff., dafs dem α-Hydrazon die Formel I., dem β-Hydrazon die Formel II. zukommen müsse. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1249—51. 23/5. [10/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) FROMM.

Berichtigung zur Abhandlung von **J. H. Ransom**. *Über die Reduktion von Äthyl-o-nitrophenylcarbonat und über o-Oxyphenylurethan* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1055). Enthält die Richtigstellung eines Druckfehlers, der in das Referat (C. **98**. I. 1276) nicht übergegangen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1268. 23/5.) FROMM.

Hermann Kunz-Krause, *Untersuchungen in der Zimtsäurereihe. I. Über das Verhalten des Cumarins, bezw. der Cumarole und einiger weiterer Derivate zu metallischem Natrium und über die dabei auftretenden Fluoreszenzerscheinungen.* In seinen Arbeiten über „Fluoreszenz und chemische Konstitution“ (Z. physik. Ch. **24**. 468; Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 510; C. **98**. I. 5. 978) erwähnt RICH. MEYER am letztgenannten Ort auch die Fluoreszenz des Umbelliferons; Vf. erinnert demgegenüber an eine von ihm im Arch. der Pharm. **223**. 701 publizierte Beobachtung, dafs beim Eintragen von Na in die alkoh. Lsg. der Chrysatropas. (β-Methyläsculetin) sich hochgelbe mkr. Nadeln eines sehr hygroskopischen Na-Salzes abscheiden, deren intensiv gelbe wss. Lsg. sehr schöne blaue Fluoreszenz zeigt. An einer Reihe von *„Cumarolen“*, d. h. Oxy- und Methoxyderivaten des Cumarins (s. Formel) hat sich nun nachweisen lassen, dafs das Fluoreszenzvermögen — und ebenso die Reaktionsfähigkeit mit metallischem Na — des Cumarinkomplexes durch den Eintritt von Seitenketten in den Benzolkern an Intensität gewinnt, bez. erst zur Geltung kommt, und ferner, dafs zwischen der Anzahl der eintretenden OH-Gruppen, bez. dem partiellen Ersatz dieser durch OCH_3-Reste und der Intensität der Fluoreszenz kein Abhängigkeitsverhältnis zu bestehen scheint. Vf. ist des weiteren der Ansicht, dafs der Cumarinring überhaupt nicht für das Auftreten von Fluoreszenzerscheinungen bei den in Rede stehenden Verbb. bedingend ist, dafs vielmehr erst nach Aufspaltung des Laktonringes durch alkalische Mittel sich Fluoreszenz zeigt; dem entspricht, dafs Cumarinlsgg. erst nach einiger Zeit fluoreszieren, im Gegensatz zu der o-Cumars., $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$, die den Cumaronring überhaupt nicht mehr enthält und doch Fluoreszenz zeigt. — Organische Basen, wie Anilin, Pyridin, Chinolin, liefern mit verschiedenen Cumarolen schön krystallisierte Additionsprodd., die jedoch keine Fluoreszenz zeigen; die Lsg. der Chrysatropas. in Anilin ist farblos, in Pyridin intensiv gelb; beide Lsgg. fluoreszieren nicht. Die erwähnten Basen vermögen also nicht bei obiger Rk. die Alkalien zu ersetzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1189—93. 23/5. [2/4.] Lab. der Univ. Lausanne.) STELZNER.



R. Herz und **W. H. Bentley**, *Die Oxydation von p-Nitrotoluolsulfonsäure zu Dinitrostilbendisulfonsäure und zu p-Nitrobenzaldehyd-o-sulfonsäure.* Bei der Oxydation des Natriumsalzes von p-Nitrotoluolsulfons. mit Natriumhypochlorit unter Anwendung von weniger Ätznatron als GREEN und WAHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3097; C. **98**. I. 328) benutzt haben, fanden die Vff., dafs keine Dinitrodibenzyldisulfons. entsteht, und dafs das Prod. der Oxydation fast ausschliefslich *Dinitrostilbendisulfonsäure* ist. Es werden das Na-, Ag-, Ba- und Pt-Salz, sowie die freie Säure beschrieben. Aus der Best. des Verbrauches an Permanganat für die Oxydation des Stilbenderivates schliefsen die Vff. im Gegensatz zu RIS u. SIMON (Ber. Dtsch. chem.

Ges. **31**. 354; C. **98**. I. 839), daſs die Verb. kein Nitrosonitrokörper, sondern eine Dinitroverb. ist. Es entsteht bei der Oxydation in der Kälte das Natriumsalz der *p-Nitrobenzaldehyd-o-sulfonsäure*. Die Substanz ist ein Aldehyd und bildet mit Phenylhydrazin und Semicarbazid gelbe krystallinische Verbb. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 194. 125. [5/5.*].) BODLÄNDER.

Arthur Lapworth, *Die Sulfonierung von Benzophenon und von Diphenylmethan*. Da Benzophenon die Gruppe CO direkt am Benzolkern enthält, sollte es bei der Sulfonierung viel m-Säure geben. Dem schien die Angabe von STÄDEL (LIEBIG's Ann. **194**. 134) zu widersprechen, der bei der Sulfonierung eine S. erhielt, die beim Schm. mit Alkali p-Hydroxybenzoës. gab. Der Vf. erhielt aber bei der Sulfonierung eine Disulfons., die beim Schmelzen mit Alkali fast reine m-Hydroxybenzoës. gab. Benzophenon zeigt also bei der Sulfonierung ein normales Verhalten. Während der Unters. wurden die folgenden Substanzen erhalten: *Benzophenondisulfonsäurechlorid*, $C_{13}H_8O(SO_2Cl)_2$, krystallisiert aus Chlf. in groſsen, triklinen Tafeln, F. 138°; die von BECKMANN beschriebene bei 121,5 schm. Form konnte nicht erhalten werden. Das *Amid* bildet Nadeln, F. 157°, das *Anilid* groſse Krystalle, F. 177—178°. Das *Piperidid* krystallisiert in monoklinen Prismen oder Tafeln, F. 168°, und bildet bei langsamer Abkühlung der alkoh. Lsg. eine durchsichtige, gelatinöse Masse.

Bei der Sulfonierung von Diphenylmethan entsteht ein Gemisch von Disulfonss., von denen eine, zweifellos die Di-p-säure, ein *Chlorid*, $C_{13}H_{10}(SO_2Cl)_2$, F. 124°, bildet sowie ein *Anilid*, F. 178°, und ein *Piperidid*, F. 171—172°. Führt man die Sulfonierung mit Hilfe von Chlorsulfons. aus, so entsteht auch *Diphenylmethan-o-sulfon*, $C_{13}H_{10}SO_2$. Die Konstitution der Verb. ergiebt sich daraus, daſs sie bei der Oxydation das von STÄDEL beschriebene Benzophenonsulfon liefert. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 193. 112—13. [21/4.*].) BODLÄNDER.

S. Gabriel u. Ernst Leupold, *Umwandlungen des Äthindiphtalids. I.* Bei der Oxydation des *Diketohydrindens* (I.) erhielt V. KAUFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 382; C. **97**. I. 651) neben anderen Prodd. zwei Verbb., welche er als *Diphtalyläthan* (II.), bezw. *Diphtalyläthen* (III.) oder Indenigo ansprach. Die Formel II. er-

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH\cdot HC<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$

teilten GABRIEL und MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1559. 2207; **11**. 1682; C. **77**. 741; **78**. 150. 756) anfangs dem Kondensationsprod. aus Phtalsäureanhydrid und Bernsteins.; nach den späteren Beobachtungen von GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2521; **19**. 837 Anm.) an der Phtalylessigs. u. dem Benzalphtalid, sowie der von ROSER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2619) bewirkten Rückbildung des Äthindiphtalyls (II.) aus der Äthylendibenzoyldicarbons. (IV.) konnte der GABRIEL-MICHAEL'schen

III. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$ IV. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\\COOH\ .\ HOOC\end{matrix}>C_6H_4$

Substanz nicht mehr die Formel II. eigen sein, sondern muſste das Kondensationsprodukt als ungesättigtes Lakton V. *(Äthindiphtalid)* aufgefaſst werden. Als dann GABRIEL und NEUMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 951; C. **93**. I. 936) im Na-Methylat ein Mittel fanden, ungesättigte Laktone vom Typus VI. in Diketohydrindenderivate (VII.) überzuführen, übertrug NATHANSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2582;

V. $C_6H_4<\begin{matrix}-C=\\CO>O\end{matrix}=CH\cdot CH=\begin{matrix}=C-\\O<CO\end{matrix}>C_6H_4$ VI. $C_6H_4<\begin{matrix}-C=\\CO>O\end{matrix}=CH\cdot X$

C. **94**. I. 37) diese Rk. auf das Äthindiphtalid (V.) u. lagerte dasselbe in *Bisdiketohydrinden* (*Äthindiphtalyl*, II) um. Dem KAUFMANN'schen Diphtalyläthan u. dem letztgenannten Umlagerungsprodukt wurde demnach die gleiche Formel zuerteilt; da

nun aber beide Substanzen von einander verschieden sind, u. andererseits die weiter unten beschriebenen Umsetzungen des Bisdiketohydrindens der angenommenen Formel II. durchaus entsprechen, so ist das „Diphtalyläthan" seiner Konstitution nach noch aufzuklären, denn auch die Vermutung LIEBERMANN's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3142; C. **98**. I. 334), dafs es mit Äthindiphtalid (V.) identisch sein möchte, halten Vff. nicht für zutreffend, weil die Verb. von KAUFMANN sich aus h. alkal. Fl. als K-Salz abscheidet, also unter Bedingungen, unter welchen das ungesättigte Lakton Aufpaltung zur S. IV. erleiden würde.

VII. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH\cdot X$ VIII. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C(CH_3)\cdot(CH_3)C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$

Im experimentellen Teil beschreiben Vff. zunächst eingehend die *Darstellung des Äthindiphtalids* aus Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure durch Erhitzen auf 210—220° bei Ggw. von K-Acetat, sowie dessen *Umlagerung in Bisdiketohydrinden* mittels Na-Methylat. Der F. aus Nitrobenzol umkrystallisierten Äthindiphtalids liegt bei ca. 328°; das Bisdiketohydrinden scheidet sich aus dem gleichen Solvens in langen, flachen, violettschwarzen Nadeln vom F. 297° ab, die im durchfallenden Licht violettbraun erscheinen. Über das als Nebenprod. auftretende *Isoäthindiphtalid*, feurigrote Nadeln vom F. 346—347°, vergl. Vff. Ber. Dtsch chem. Ges. **31**. 1272. — *Bisdiketohydrindenkalium*, $C_{18}H_9O_4N_3$ (+ H_2O), glänzende, braunrote, quadratische Blättchen, die hygroskopisch sind, wandelt sich beim 3—4-stünd. Erhitzen mit überschüssigem CH_3J in *Dimethylbisdiketohydrinden* (VIII.) um. Farblose, rhombische Tafeln, resp. schief abgeschnittene, flache Nadeln aus A., F. 203—205°; dafs diese Substanz die CH_3-Gruppen an C, und zwar an zwei verschiedene C-Atome gebunden enthält, folgt daraus, dafs sie beim Kochen mit HJ (Kp. 127°) nicht verändert u. von K-Persulfat aus *β-Methyldiketohydrinden* (IX.) erzeugt wird. — Die Oxydation des Bisdiketo-

IX. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH\cdot CH_3$ X. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C(OH)\cdot(HO)C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$

hydrindens mit H_2O_2 in alkal. Lsg. ergab *Dioxybisdiketohydrinden* (X.), citronengelbe, beiderseitig zugespitzte Nadeln oder schiffförmige Kryställchen aus Nitrobenzol von 120°; schm. bei 168—170° zu einer roten Fl.; unl. in sd. A.; wl. in sd. Amylalkohol, leichter in sd. Eg.; sll. in sd. Nitrobenzol und Äthylbenzoat, jedoch unter teilweiser Zers. Bei der Behandlung mit sd. W. bilden sich *Anhydrobisdiketohydrinden* (XI.;

XI. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}C_6H_4\\CH_2\end{matrix}>CO$ XII. $C_6H_4<\begin{matrix}C(COOH):N\\CO\text{———}N\cdot C_6H_5\end{matrix}$

W. WISLICENUS, KÖTZLE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. Ref. 581; LIEBIG's Ann. **252**. 76; C. **89**. II. 182; LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3137; C. **98**. I. 334) und *Phtalonsäure*, $HOOC^2\cdot C_6H_4^1\cdot CO\cdot COOH$, welche in Form ihres von HENRIQUES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1610; C. **88**. 855) beschriebenen Phenylhydrazons (XII.) isoliert wurde. — Diketohydrinden (I.) erhält man direkt aus Bisdiketohydrinden (II.), wenn man dessen mit H_2O_2 oxydierte Lsg. in der Hitze mit Schwefels. übersättigt. —

XIII. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C\overset{O}{\text{—}}C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$

Dioxybisdiketohydrinden (X.) bildet sich ferner bei der Oxydation von II. mit K-Persulfat in alkal. Lsg. und bei der Behandlung von Dichlorbisketohydrinden (XIV.) mit Alkali; beim Kochen der Dioxyverb. mit Essigsäureanhydrid bildet sich kein Acetylprod., sondern das Anhydrid *Bisdiketohydrindenoxyd* (XIII.), orangegelbe, in

NH_3 unl. Nadeln, die bei 216—218° unter Zers. schm. — *Dichlorbisdiketohydrinden* (XIV.) wird beim Einleiten von Cl in die Eg.-Suspension des Bisdiketohydrindens gewonnen; wasserklare, spitzrhombische, gezahnte Krystalle aus der 80—100-fachen

XIV. $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C(Cl)\cdot(Cl)C<^{CO}_{CO}>C_6H_4$

Menge sd. Eg., die gegen 298° zu einer rötlichen Fl. schm.; bei dem Auflösen der Verb. in KOH entsteht Dioxybisdiketohydrinden (X.), beim zweistündigen Kochen mit HJ + rotem P Bisdiketohydrinden (II.). Natriummethylat in Holzgeist setzt den Chlorkörper leicht um zu einem Na-Salz der Formel XV., welches in zwei, an-

XV. $C_6H_4<^{CO\cdot CNa(OCH_3)}_{CO\cdot OCH_3}(CH_3O)C<^{CO}_{CO}>C_6H_4$

scheinend durch Krystallwassergehalt verschiedenen Formen, citronengelben Tafeln, bez. spitzen Rhomben, auftritt. Unter der Einw. von verd. k. Salzs. geht das Salz in *Dimethoxybisdiketohydrinden* (XVI.) über; rhombische Tafeln aus Aceton + Lg., die sich bei ca. 150° gelb färben, gegen 160° sintern und bei 175—180° schm.; beim Erwärmen mit Na-Methylatlsg. bildet sich das Na-Salz XV. zurück; die Reduktion mit HJ ergiebt, neben CH_3J, Isoäthindiphtalid. — *Dibrombisdiketohydrinden* (XVII.)

XVI. $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C(OCH_3)\cdot(CH_3O)C<^{CO}_{CO}>C_6H_4$

wird der Chlorverb. analog in Eg. dargestellt. Farblose, glasglänzende, oktaëderähnliche Krystalle aus Nitrobenzol; F. um 280° unter Gasentw.; swl. in A., Eg. — *Chlorbisdiketohydrinden* (XVIII.) ist durch Eintragen von PCl_5 in die h. Lsg. von Bisdiketohydrinden in $POCl_3$ erhältlich. Gezahnte Nadeln aus Amylalkohol, F. 242 bis

XVII. $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C(Br)\cdot(Br)C<^{CO}_{CO}>C_6H_4$

244°; wird von HJ + rotem P in Bisdiketohydrinden übergeführt, welches auch bei der Einw. von alkoh. KOH entsteht, während aus der mahagonifarbenen Lsg. von XVIII. in wss. KOH neben diesem Körper sich noch farblose, wetzsteinartige Krystalle einer fremden Substanz isolieren ließen. Die Einw. von Na-Äthylat in alkoh.

XVIII. $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C(Cl)\cdot HC<^{CO}_{CO}>C_6H_4$

Lsg. führt zum *Oxybisdiketohydrinden* (XIX.); farblose, kleine Körner oder mkr. Säulchen aus Aceton + Lg.; färbt sich von 160° an dunkel und schm. bei ca. 171°; die Reduktion mit HJ ergab, neben Isoäthindiphtalid, eine *Verbindung* $C_{16}H_{12}O_4$; Nadeln aus A., F. 150°; mit rötlicher Farbe in w. Alkalien l. — Die Umwandlung

XIX. $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C(OH)\cdot HC<^{CO}_{CO}>C_6H_4$

des Chlorkörpers XVIII. in *Methoxybisdiketohydrinden* (XX.) wurde mittels Na-Methylat erreicht; glasglänzende Rhomboëder oder flache Säulen aus Aceton + Lg.; beginnt bei 140° sich zu bräunen u. ist gegen 230° in eine tief dunkelrote Fl. übergegangen. — Na-Salz, $C_{16}H_{11}O_5Na + {}^1/_2H_2O$. Citronengelbe, spitze Rhomben. —

XX. $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH\cdot(CH_3O)C<^{CO}_{CO}>C_6H_4$

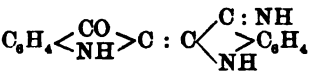
XXI. $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C(CH_3)\cdot(CH_3O)C<^{CO}_{CO}>C_6H_4$

Ag-Salz, $C_{16}H_{11}O_5Ag$. Orangegelbe, zugespitzte Nadeln oder rhombische Tafeln; geht beim achtstündigen Erhitzen mit überschüssigem CH_3J auf 100—130° in *Methyl-*

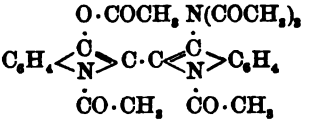
methoxybisdiketohydrinden (XXI.) über; flache, rhombische Nadeln oder Tafeln aus viel A., F. 214—216°. — Beim Kochen von XX. mit HJ tritt Abspaltung von CH_3J und Reduktion zu Bisdiketohydrinden ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1272—87. 23/5. [25/4.*] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

Johannes Thiele und **Robert Howson Pickard**, *Über Indigooxim.* Wird fein verteilter Indigo auf dem Wasserbade mit NaOH in einer Wasserstoffatmosphäre erwärmt und zu der Lsg. Hydroxylaminchlorhydrat gegeben, so geht aller Indigo in Lsg. Filtriert man die Lsg. in verd. HCl, so fällt das *Indigooxim*, braunviolette, kupferglänzende Nädelchen aus A., F. 205°, aus. Das Dioxim entsteht nicht. Durch Zinkstaub und NaOH geht das Indigooxim in eine sehr zers. Verb., wahrscheinlich *Indigoimid* (I.), über, welches durch Hydroxylamin wieder in Indigooxim verwandelt wird. Behandelt man Indigooxim mit Natriumacetat, Zinkstaub und Essigsäureanhydrid, so erhält man *Pentaacetyloxyamidodiindyl* (II.), strohgelbes Krystallpulver

I.



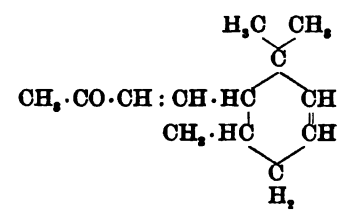
II.



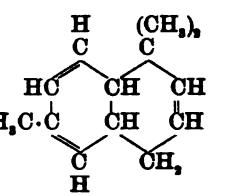
aus A., F. 176°, welches sich bei 180° zers., in Aceton, Bzl. und Eg. unl. ist u. sich in NaOH zu Indigoweifs l. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1252—53. 23/5. [10/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) FROMM.

Ferd. Tiemann, *Über die Veilchenketone und die in Beziehung dazu stehenden Verbindungen der Citral-(Geraniat-)reihe.* Vf. giebt einen Überblick über die wissenschaftlichen Arbeiten in dem Gebiete der Veilchenketone und den dazu gehörigen Verbb. Das Veilchenaroma steht nicht (wie andere Riechstoffe) in Zusammenhang mit dem Glucosid der Veilchenwurzel, dem *Iridin*, sondern es ist einem Methylketon, $C_{11}H_{17}COCH_3$, dem *Iron* (I.), eigen. Die Konstitution des Irons folgt aus seiner

I.

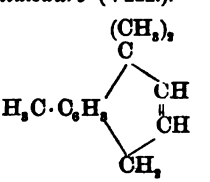


II.

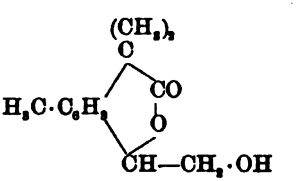


Umwandlung in *Iren*, $C_{18}H_{18}$ (II.), durch Jodwasserstoffs. und dessen Abbau zu *Dehydroiren* (hypothetisch) (III.), *Dehydroirenoxylakton* (IV., früher von TIEMANN und KRÜGER für eine Trioxyverb. gehalten und als Trioxyhydroiren bezeichnet), *Irigenodicarbonsäure* (V.), *Irigenotricarbonsäure* (VI.), *Jonirigentricarbonsäure* (VII.), *Dimethylhomophtalsäure* (VIII.).

III.



IV.



Die Konstitution des Irons als Methylketon, $\cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, ergiebt sich ferner aus der Ähnlichkeit der Rk. gegen Chlor- u. Bromlsg. mit der des Benzylidenacetons, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, und aus dem analogen Verhalten des synthetisch

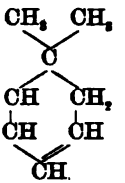
gewonnenen *Jonons*, das mit Iron isomer ist und in starker Verdünnung ebenfalls Veilchengeruch zeigt. Jonon wird durch verd. SS. aus *Pseudojonon*, $C_{13}H_{20}O$, ge-

V. $H_3C\cdot C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C\cdot COOH\\ CO\cdot COOH\end{matrix}$ VI. $HOOC\cdot C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C—COOH\\ CO\cdot COOH\end{matrix}$

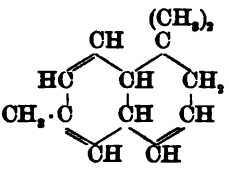
bildet, das man durch Kondensation von *Citral*, $C_{10}H_{16}O$, mit Aceton durch sehr verd. Alkalien gewinnt. Vf. macht auf die wichtige Rolle der sehr verd. SS. und Alkalien aufmerksam; Reagenzien, die sich auch im Pflanzenkörper finden. Man erhält die Formel IX. für das *Jonon*, wenn man es ganz analog wie Iron mit Jodwasserstoff in einen KW-stoff, das *Jonen* (X.), umwandelt u. dies über Dehydrojonen

VII. $HO_2C\cdot C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C—COOH\\ COOH\end{matrix}$ VIII. $HO_2C\cdot C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C—COOH\\ COOH\end{matrix}$

(XI., hypothetisch), *Jongenogonsäure* (XII.), *Jonegondicarbonsäure* (XIII.), *Jonegenalid* (XIV.), *Jonegendicarbonsäure* (XV.) und *Ironirigentricarbonsäure* (VII.) zu *Dimethylhomophtalsäure* (VIII.) oxydiert.

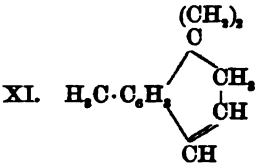


IX. $CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ C\\ \diagup\\ CH\end{matrix}\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ CH_2\\ |\\ CH\\ \diagdown\\ CH\end{matrix}$ X. $CH_3\cdot C\begin{matrix}CH\\ \diagdown\\ HC\\ |\\ CH\\ \diagdown\\ CH\end{matrix}\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C\\ \diagup\\ CH\\ |\\ CH\\ \diagdown\\ CH\end{matrix}\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH\\ \diagdown\\ CH\end{matrix}$



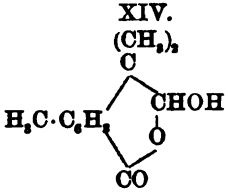
Diese Jonenformel war aber durch genauere Erforschung der Konstitution der Citralverb. und durch direkten Abbau des Jonons zu kontrollieren; dabei hat sich die Notwendigkeit der Annahme einer anderen Stelle für die doppelte Bindung in dem Ringe herausgestellt. Die früheren Formeln von Tiemann und Semmler für Jonon etc. sind demgemäſs zu modifizieren (s. unten).

XI. $H_3C\cdot C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C\\ \diagup\\ CH_3\\ |\\ CH\\ \diagdown\\ CH\end{matrix}$ XII. $H_3C\cdot C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C\\ C\\ CO\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$



Die folgenden Unterss. sind mitbearbeitet von **Paul Krüger** u. **Richard Schmidt**; die Unterss. der einfacheren Glieder der Citralreihe sind vom Vf. und verschiedenen anderen Forschern schon früher publiziert.

XIII. $H_3C\cdot C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C\cdot CO\cdot CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}$ XIV. $H_3C\cdot C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C\\ \diagup\\ CHOH\\ |\\ O\\ \diagdown\\ CO\end{matrix}$ XV. $H_3C\cdot C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C\cdot CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}$



Konstitution der zur Citral-(Geranial-)reihe gehörigen Verbb. Die Formel des natürlichen *Methylheptenons*, $C_8H_{14}O$, muſs, da es mit den synthetischen von der Formel $CH_3\cdot CH(CH_3)CH_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ u. $CH_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ nicht identisch ist, folgende sein: $CH_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Diese Formel wird ferner erwiesen durch den Übergang des Methylheptenons in Dihydrometaxylol (WALLACH), durch die Oxydation zu einem Ketoglykol, $CH_3 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, und dann zu Aceton und Lävulins. (TIEMANN und SEMMLER) und ferner durch die Synthesen von BARBIER u. BOUVEAULT (C. R. **122**. 1423; C. **96**. II. 289) und VERLEY (Bull. Soc. Chim. Paris **17**. 122; C. **97**. I. 495). Aus der B. von Methylheptenon aus *Citral* durch Kochen mit verd. Sodalsg. unter Abspaltung von Aldehyd (VERLEY, Bull. Soc. Chim. Paris **17**. 175; C. **97**. I. 495) ergiebt sich die Konstitution des letzteren. — *Citral (Geranial, Dimethyl-2,6-oktodien-2.6-al-8)*, $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CHO$; es läfst sich aus den äth. Ölen, besonders aus Lemongrasöl, leicht durch die Bisulfitverb. isolieren; Methylheptenon mufs vorher durch sorgfältige Dest. mit Wasserdampf u. im Vakuum entfernt werden. Charakterisiert wird es durch das *Oxim* (Kp_{12}. 143—145°) u. durch die Umwandlung in Citryl-β-naphtocinchonins. (F. 197°) durch β-Naphtylamin und Brenztraubens. (DÖBNER). Dagegen läfst sich die Rk. mit Semicarbazid nicht zur Charakterisierung verwenden; es entstehen Verbb. vom F. 130—171°, deren Isomerieverhältnisse noch nicht klar sind. Citral und *Citronellal*, $C_{10}H_{18}O$, sind die einzigen aliphatischen Terpenaldehyde, die in der Natur vorkommen. Citral geht durch alkal. Kondensation mit Aceton in Pseudojonon über; diese Rk. läfst sich auch zum Nachweis des Citrals verwenden, indem man es bei Ggw. ganz schwacher Alkalien kondensiert, andere, flüchtige Substanzen im Dampfstrom abdestiliert und das Pseudoionon durch das Semicarbazon reinigt. Mittels dieser Rk. wurde nachgewiesen, dafs von Aldehyden, $C_{10}H_{16}O$, nur Citral in äth. Ölen vorkommt, und dafs die optische Aktivität des Lemongrasöls nur von den *Terpenen* derselben herrührt. Das Citral enthält kein asymmetrisches C-Atom u. ist daher **inaktiv**, ebenso wie Pseudoionon.

Geraniumsäure (Dimethyl-2,6-oktodien-2,6-säure-8), $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2717). D. aus Citral durch Silberoxyd (SEMMLER) oder besser aus dem Citraloxim durch Umwandlung in Geraniumsäurenitril u. Verseifung; dabei wird immer ein Teil des Nitrils zu natürlichem Methylheptenon und Acetonitril oder Essigs. gespalten. Die Konstitution der Geraniums. ergiebt sich ferner aus der Synthese, die BARBIER und BOUVEAULT durch Einw. von Jodessigester u. Zink auf Methylheptenon ausgeführt haben. Vf. hat diese Synthese mit **H. Tigges** zusammen wiederholt unter Verwendung von **Bromessigester** (weil **Jodessigsäureäthylester**, Kp_{16}. 75—78°, sehr zersetzlich u. sehr aggressiv ist; Chloressigester reagiert zu langsam): $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + BrCH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + Zn = (CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot ZnBr) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. — *Oxydihydrogeraniumsäureäthylester (Dimethyl-2,6-okten-2-ol-säure-8-äthylester)*, $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. D. Bromessigester (55,7 Tle.), Methylheptenon (42 Tle.) wurden mit 1 Tl. Zn auf dem Wasserbade bis zu Beginn der Rk. erwärmt, dann je nach Heftigkeit der Rk. die berechnete Menge Zn (21,8 Tle.) eingetragen und noch 3 Stdn. erwärmt; das noch warme Prod. wird mit verd. H_2SO_4 (1 : 10) 12 Stdn. geschüttelt, mit Ä. extrahiert, der Ä. mit $MgSO_4$ getrocknet, verdampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Farblose Fl.; $D^{15,7}$. 0,9621; Kp_{25}. 150°; n_D. 1,457 59; Mol.-Refr. 60,65 berechnet, 60,33 gefunden. Läfst sich durch wss.-alkoh. Kalilauge verseifen zu *Oxydihydrogeraniumsäure (Dimethyl-2,6-okten-2-ol-6-säure-8)*, $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zähfl., hellgelbes Öl; D^{16}. 1,029; Kp_8. 168°; n_D. 1,469 98; Mol.-Refr. 50,87 gefunden, 50,96 berechnet. Geht durch Schütteln mit 70%iger H_2SO_4 in cyklische Isogeraniums. (F. 106°) über; beim 5—6-stündigen Kochen mit dem gleichen Gewicht Acetanhydrid u. $^1/_2$ Natriumacetat entsteht *Geraniumsäure (Dimethyl-2,6-oktdien-2,6-säure-8)*, $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$. D^{19}. 0,964; Kp_{12}. 157,5—159,5°; n_D. 1,483 62; Mol.-Refr. 49,82 gefunden, 49,35 berechnet. Bei der Dest. des Calciumsalzes mit Calciumformiat im luftverdünnten Raum entsteht reichlich Citral. Die synthetische S. liefert

mit H_2SO_4 (60—70%ig) dieselbe cyklische Geraniums. (F. 106°, früher 103,5) wie die aus Citral dargestellte.

Geraniol (Dimethyl-2,6-oktodien-2,6-ol-8), $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2OH$, (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2711 und J. pr. Chem. [2] **56**. 508). Die Konstitution ergiebt sich aus der Oxydierbarkeit zu Citral u. aus der B. des Geraniols aus Citral durch Natriumamalgam in schwach essigsauer-alkoh. Lsg.; dabei zerstört man unverändertes Citral durch Kalilauge und destilliert das Geraniol mit Wasserdämpfen ab. Zur Reindarst. des Geraniols eignet sich seine Chlorcalciumverb. (JAKOBSEN), ferner die Umwandlung in geranylphtalestersaures Natrium (TIEMANN-KRÜGER und HALLER) oder Silber (H. ERDMANN), sodann die Umwandlung in Diphenylcarbaminsäuregeranylester, $(C_6H_5)_2N \cdot CO_2C_{10}H_{17}$ (aus Geraniol und Diphenylharnstoffchlorid durch Pyridin, s. ERDMANN und HUTH, J. pr. Chem. **56**. 9; C. **97**. II. 706, oder aus Geraniolnatrium und Diphenylharnstoffchlorid, vgl. TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 920; C. **96**. I. 1106); die anderen Alkohole der äth. Öle geben keine entsprechende krystallisierende Verbb. [Vf. spricht sich gegen die Umnennung von *Geraniol* in *Rhodinol* aus, sowohl aus historischen Gründen, als auch weil der als Rhodinol bezeichnete A. des Rosenöles ein Gemisch von Geraniol u. l-Citronellol sei, und endlich weil der charakteristische Geruch der Rosen nicht von Geraniol, sondern von einer ganzen Anzahl riechender Körper zusammen verursacht werde.] — Die Einw. von HCl auf Geraniol (JAKOBSEN) liefert ein leicht veränderliches Gemisch isomerer Chloride, $C_{10}H_{17}Cl$, das beim Regenerieren der Alkohole mit alkoh. KOH ein Gemisch liefert mit ca. 50% inaktivem *Linalool*; dasselbe bildet sich aus Geraniol beim Erhitzen mit W. auf 200° (SCHIMMEL & Co.).

Linalool (Dimethyl-2,6-oktodien-2,7-ol-6), $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)OH \cdot CH : CH_2$, ist optisch aktiv; Kp. 190—195°; ist ein tertiärer A. In der Natur finden sich meist Gemische beider Modifikationen, daher das verschiedene Drehungsvermögen der Linaloole. *l-Linalool* ist am unbeständigsten; es wird durch chemische Agenzien, besonders durch SS., leicht in KW-stoffe (Dipenten, Terpinen) oder in d-Linalool verwandelt. Die starke Rechtsdrehung so behandelter l-Linaloole beruht oft auf dem Vorhandensein von rechtsdrehenden KW-stoffen oder von Terpineol. Das reinste l-Linalool ist das *Licareol* (BARBIER, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 1002; C. **94**. I. 205). Das reinste d-Linalool ist das *Coriandrol* (R. SCHMIDT); $D^{17,5}$. 0,8726; Kp_{12}. 85—86°; n_D. 1,464 55; Mol.-Refr. 48,78 gef., 48,86 ber.; $[\alpha]_D$. 13° 19′. Linalool giebt bei 100—120° mit Essigsäureanhydrid wenig Acetat; bei 140—150° bildet sich aus l-Linalool zum Teil d-Linalool, aus beiden Geraniol u. dessen Ester; außerdem Terpineol u. sein Ester (SCHIMMEL & Co. 1898). Aus diesen Umlagerungen darf man nicht mit BARBIER auf die B. eines neuen A. (*„Licarhodol"*) schließen. Durch verd. SS. findet Wasseranlagerung und Abspaltung unter B. von Geraniol u. schließlich Terpinhydrat statt. Ebenso liefert die Einw. von Eg. und konz. H_2SO_4 ein Gemisch von Linaloylacetat und Geranylacetat und bei längerer Einw. Terpineol, Dipenten, Terpinen u. a. Die B. von Citral bei der Oxydation von Linalool mit Chroms. ist der intermediären B. von Geraniol zuzuschreiben. — Linalool reagiert nicht mit Phtalsäureanhydrid, bei höherer Temperatur wird es zum Teil in Geraniol und dessen Phtalestersäure umgewandelt; ebenso verhält es sich gegen Camphersäureanhydrid. Wie die verd. SS. wirken auch Alkalien invertierend auf aktive Linaloole. — Durch Erhitzen mit Natrium im luftverd. Raum bilden sich aber die Natriumlinaloolate der aktiven Alkohole neben etwas *Linaloolen*, $C_{10}H_{18}$; zur Reindarst. der Natriumverbb. destilliert man unveränderten A. und den KW-stoff im Vakuum ab. — Das feste Natriumlinaloolat setzt sich in trockenem Ä. quantitativ mit Säureanhydriden zu Estern oder Estersalzen um. So erhält man reines *Linaloylacetat* und *linaloylphtalestersaures Natrium*, das man in wss. Lsg. durch Ä. von Verunreinigungen befreien kann. Die freie *Linaloylphtalestersäure* ist ölig; das Natriumsalz ist in Ä., Chlf. und Essigester

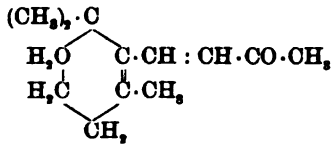
nicht ganz unl., es wird durch konz. Natronlauge aus der wss. Lsg. als Öl abgeschieden und durch starke alkoh. Kalilauge in der Kälte in die Komponenten gespalten; durch Ausziehen mit Ä. gewinnt man dann reines Linalool. — Es läfst sich also der in den äth. Ölen am häufigsten vorkommende A., das *Linalool*, als tertiärer A. genau charakterisieren, in Geraniol umwandeln und aus diesem zurückgewinnen, sowie aus Gemischen abscheiden. (Mitbearbeitet von **K. Stephan.**)

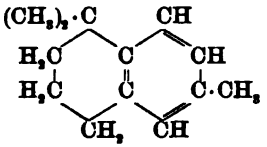
Pseudojonon (Dimethyl-2,6-undektrien-2,6,8-on-10), $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$. Darst. aus Citral u. Aceton durch verd. Alkalien, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2692. Ist vermöge der drei doppelten Bindungen zu Verharzungen und Polymerisationen geneigt; ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, geht aber mit gespanntem Dampf über. Wird von verd. SS. oder sauren Agenzien in das cyklische Jonon übergeführt, bei zu starker Einw. verharzt; noch leichter tritt dies durch Alkalien ein. Daher enthält rohes Pseudojonon immer Polymere, von denen es durch Dest. oder durch chemische Methoden befreit werden kann. Es reagiert nicht in der Kälte mit Bisulfit, es entsteht aber eine l. Bisulfitverb. beim Kochen mit der doppelten Menge käuflicher Bisulfitlsg., die mit demselben Volum W. verd. ist. Die Lsg. wird von nicht ketonartigen Verbb. durch Ä. befreit, Citral und Methylheptenon geben beständige Sulfonsäurederivate; dabei vermag SO_2 das Pseudojonon nicht zu Jonon zu isomerisieren, sondern man gewinnt beim Zerlegen der klaren Lsg. mit NaOH in der Eiskälte reines Pseudojonon als hellgelbes Öl zurück. — Das Oxim und das Phenylhydrazon des Pseudojonons eignen sich nicht zur Isolierung, wohl aber das *Semicarbazon*, $C_{14}H_{23}N_3O$, das aus unreinem Keton als Öl, aus fraktioniertem krystallinisch bei Ggw. von wenig A. gewonnen wird. F. unregelmäfsig 110—142° je nach dem Krystallisationsmittel (A., Bzl., Lg.). Die Spaltung erfolgt durch die äquivalente Menge H_2SO_4 schon in der Kälte und liefert aus allen Fraktionen dasselbe Pseudojonon, so dafs die Isomerie der verschiedenen Modifikationen nicht auf einem Gemenge isomerer Ausgangsmaterialien, sondern wie beim Citral auf unbekannten Gründen beruht. Die physikalischen Eigenschaften des chemisch gereinigten Pseudojonons weichen nicht erheblich von den a. a. O. angegebenen ab. — Die analytische Kontrolle der Pseudojononformel durch Oxydation erst mit $KMnO_4$ in der Kälte, dann mit Chroms. liefert entsprechend seinem Aufbau aus Citral und Aceton: Aceton, Lävulins., Oxals. und Essigsäure.

Nachweis des Pseudojonons. Der direkte Nachweis des Pseudojonons nach den beschriebenen Methoden ist nicht immer leicht ebenso der als *Pseudojonon-p-bromphenylhydrazon*, das zuerst als Öl, dann in Form sehr zers. Krystalle vom F. 102—104° gewonnen wurde, er gelingt aber leicht durch Invertierung zu *Jonon*. a. Nachweis des Pseudojonons durch Invertierung mit verd. SS. Nachweis des gebildeten Jonons durch das p-Bromphenylhydrazon. Man kocht die Probe mit H_2SO_4 oder HCl von 10—15% oder mit wss. Oxals. oder mit starker Ameisens. Das Prod. wird, wenn stark verharzt, mit gespanntem Dampf (wenn nicht hinreichend umgelagert nach Verharzen mit Kalilauge, die Ionon nur schwer angreift), sonst direkt im Vakuum destilliert, das Öl in Eg. gelöst und mit einer 10%igem Lsg. von p-Bromphenylhydrazon versetzt. War ursprünglich Pseudojonon zugegen, dann scheiden sich nach einiger Zeit die sechseitigen Blättchen des *Jonon-p-bromphenylhydrazons* aus; F. direkt 139°, nach Umkrystallisieren aus A. 142—143°. — b. Nachweis des Pseudojonons durch Invertierung mit konz. Schwefels. und Nachweis der dabei in vorwiegender Menge gebildeten, als β-Jonon (Isojonon) bezeichneten Spielart des Jonons durch Semicarbazid. Bei der Invertierung des Jonons mit SS. entsteht immer zwei Spielarten, die beide nach Veilchen riechen (s. d. nachstehende Referat) u. zw. durch konz. Schwefels. vorwiegend das β-(Iso-)Jonon, das durch sein Semicarbazon, F. 148°, leicht zu kennzeichnen ist. Man läfst dazu die Probe in 3—4 Tln. konz. Schwefels. langsam eintropfen, steigert

die Temperatur zuletzt bis auf 30°, gießt auf Eis, destilliert im starken Dampfstrom, löst das Öl in A. u. versetzt mit Natriumacetat u. Semicarbazidchlorhydrat. Das Semicarbazon krystallisiert in einigen Stunden u. wird aus A. gereinigt. — c. Nachweis des Pseusojonons durch Umwandlung in Jonen $C_{13}H_{18}$, Oxydation des letzteren zu Joniregentricarbons. und Überführung dieser durch Erhitzen in Anhydrojoniregentricarbons., F. 214°. Durch SS. entsteht aus Pseudojonon Jonon durch Jodwasserstoffs. daraus Jonen. Man erhitzt 30 Tle. der Probe mit 150 Tln. HJ (D. 1,7), 120 Tln. W. und 2—3 Tln. amorphen Phosphors 4—5 Stunden unter Rückfluß, destilliert das Öl im Dampfstrom und über Natrium im Vakuum, verteilt es in W. und oxydiert mit $KMnO_4$ erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in der Siedehitze. Die in gewöhnlicher Weise isolierte S. krystallisiert aus W. und geht bei 150° unter Wasserverlust in *Anhydrojoniregentricarbonsäure* F. 214° über.

Jonon. 1. Eigenschaften u. Nachweis. Je nach der Verwendung stärkerer oder schwächerer SS., und je nach längerer oder kürzerer Einw. erhält man ein stärker verharztes Prod. oder ein Prod., das noch viel Pseudojonon enthält; man reinigt es entweder durch Dampfdest. oder direkt durch Vakuumdest. Zur chemischen Reinigung verwendet man das Oxim, das aber im Dampfstrom flüchtig ist, oder das Phenylhydrazon, beide Verbb. sind jedoch ölig; besser eignet sich das Semicarbazon, das zwar aus rohem Jonon auch ölig fällt, sich aber durch SS. leichter und glatter spaltet. Die Ggw. von Pseudojonon schadet bei diesen Reinigungen nicht, weil die analogen Verbb. dieses Ketons durch überschüssige SS. bei längerer Einw. auch in Jonon gespalten werden. Jonon liefert beim Erwärmen mit der doppelten Menge Disulfitlsg., die mit $^1/_4$—$^1/_2$ Vol. W. versetzt ist, eine in W. l. *Doppelverbindung*, die man durch Anschütteln mit Ä. reinigen und mit Schwefels. oder Natronlauge spalten kann. Physikalisch sind die auf alle diese Methoden gereinigten Jonone identisch.

XVII. 

XVIII. 

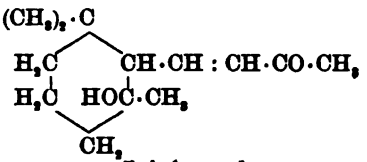
a. Nachweis mit p-Bromphenylhydrazin (vgl. unter Pseudojonon. Das p-Bromphenylhydrazon krystallisiert in lebhaft glänzenden, dünnen, farblosen Blättchen von sechs- und achtseitigen Umrissen (monoklin?). Die entsprechende Pseudojononverb. ist in Eg. ll. — b. Nachweis durch Überführung in Jonen, $C_{13}H_{18}$, u. Oxydation desselben (vgl. bei Pseudojonon). Die Darst. der anderen Oxydationsprodd. s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2694 u. 2699; C. **93**. II. 1009. — c. Zum Nachweis durch Spaltung des Jonons in zwei Spielarten (α und β) muß man dasselbe sorgfältig reinigen, weil sonst das Semicarbazon des β-Jonons nicht krystallisiert.

2. Kontrolle der aus dem Abbau des Jonens abgeleiteten Jononformel durch den direkten Abbau des Jonons. Nach der Richtigstellung der Citral- und Pseudojononformel durch TIEMANN und SEMMLER haben BARBIER und BOUVEAULT die Formel XVII. für Jonon u. XVIII. für Jonen aufgestellt.

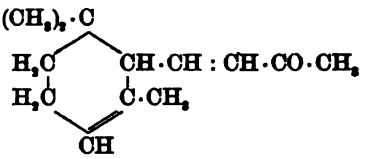
Die letztere ist aber nicht statthaft, da das Jonen danach als Derivat eines tetrahydrierten Naphtalins gegen Oxydationsmittel und chemische Agenzien sehr beständig sein müßte, was nicht zutrifft; mit dieser fällt auch die Jononformel XVII. Da bei Invertierungen, die unter Anlagerung u. Abspaltung von W. vor sich gehen (vgl. TIEMANN und SCHMIDT: B. von Terpinhydrat aus Linalool und Geraniol, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2137; C. **95**. II. 782) die Anlagerung der Hydroxylgruppen,

vorzugsweise an die mit zwei Methylgruppen verbundene Kohlenstoffatome, stattfindet, so kommt man zu folgenden Zwischenprodukten und folgenden Formeln für Jonon und Jonen:

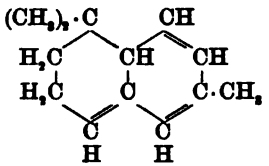
$$(CH_3)_2 \cdot C \cdot \boxed{OH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH \boxed{H} \cdot CH : CH \cdot COCH_3$$



Zwischenprod.

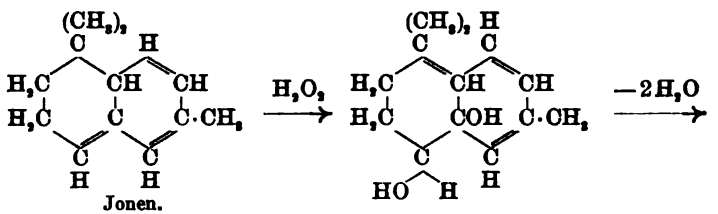


Jonon.

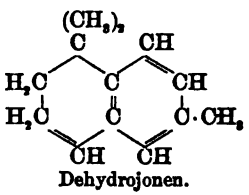


Jonen.

Die letztere Formel stimmt mit der aus der Oxydation des Jonens abgeleiteten nicht überein. Sie ist aber wahrscheinlicher, und die Oxydationsprodd. leiten sich andererseits vom hypothetischen *Dehydrojonon* ab, das bei der Oxydation aus der neuen Jonenformel sich folgendermaßen mit Leichtigkeit bilden kann:



Jonen.

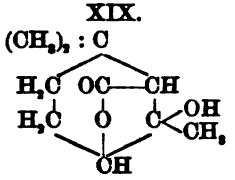


Dehydrojonen.

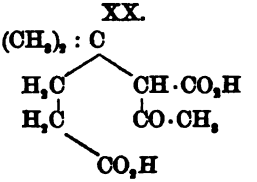
Oxydation des Jonons mit $KMnO_4$. 50 g Jonon werden mit 2 l Eiswasser geschüttelt und 100 g $KMnO_4$ allmählich hinzugegeben; unverändertes Jonon mit Dampf abdestilliert, der Rückstand filtriert, mit Ä. extrahiert, angesäuert und das Säuregemisch (ca. 30 g) bei gewöhnlicher Temperatur mit Dicarbonatlsg. und A. ausschüttelt. In den Ä. geht *Oxyjononlakton* (XIX.), die Dicarbonatlsg. enthält *Geronsäure* (XXI.) u. *as-Dimethylbernsteinsäure* (XXIV.), die in der Siedehitze l. Kupfersalze bilden u. durch Ä. getrennt werden, ferner *as-α-Dimethylglutarsäure* (XXIII.) und wenig as-β-Dimethyladipins. (XXII.), die beide unl. Kupfersalze bilden. Die sämtlichen Oxydationsprodd. lassen sich leicht unter Annahme einer intermediär entstehenden Methyl-β-ketons. (XX.) erklären, die als β-Ketons. leicht CO_2 abspaltet unter Übergang in Geronsäure.

Oxyjononlakton, $C_{10}H_{16}O_3$ (XIX.), die ursprünglich öldurchtränkte Krystallmasse, krystallisiert aus W. in kleinen, derben Krystallen, F. ca. 130°; ll. in A., Chlf., Bzl., kl. in W. Löst sich allmählich in Natronlauge und wird durch SS. wieder abgeschieden; ist sehr veränderlich und färbt sich beim Aufbewahren gelb, vermutlich unter einer Abspaltung von W., auf die auch die Analysen schließen lassen u. unter

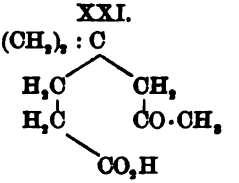
XIX.



XX.

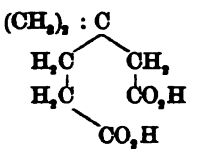


XXI.

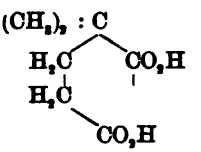


B. eines ungesättigten *Laktons* (XXV.). Eine Rk., die Oxylaktone von der Formel $-C(CH_3)(OH)\cdot CH$ leicht zeigen. Das Oxyjonolakton liefert mit HBr ein gesättigtes *Bromlakton*, $C_{10}H_{16}BrO_2$, und dieses beim Kochen mit Alkalien eine *Dioxydihydrocyklogeraniumsäure* (XXVI.). Verschieden von der durch Oxydation der Cyklogeraniums. gewonnenen. Glashelle, harte Krystalle aus W.; F. 177,5°; ll. in Essigester, weniger in Bzl. Ist eine gesättigte Verb. und eine einbasische S.

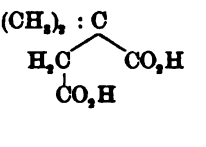
XXII.



XXIII.

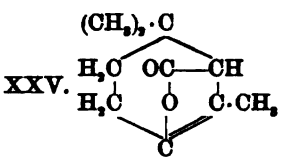


XXIV.

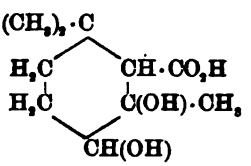


Geronsäure (Dimethyl-4-heptanon-6-säure), $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Läßt sich aus der angesäuerten Lsg. des Kupfersalzes mit Ä. ausziehen. Farbloses Öl, das durch Semicarbazidchlorhydrat u. Natriumacetat übergeht in eine krystallinische *Semicarbaxonsäure*, $C_{10}H_{19}N_3O_3$, krystallisiert aus viel Essigester, F. 164°; wl. in den gebräuchlichen Mitteln; regeneriert mit alkoh. H_2SO_4 die ölige Gerons. Diese wird in alkal. Lsg. durch Brom oxydiert zu *as-β-Dimethyladipinsäure (Dimethyl-3-hexandisäure)*, $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystallisiert undeutlich aus Bzl. oder Lg., gut aus wenig W.; ll. in den gebräuchlichen Mitteln. Ähnelt der as-α-Dimethylglutars., liefert aber mit Acetylchlorid kein Anhydrid.

XXV.



XXVI. $C_{10}H_{18}O_4$ =



(?)

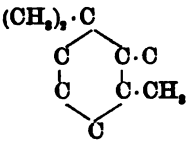
as-α-Dimethylglutarsäure (Dimethyl-2-pentandisäure), $HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Wird erhalten als unl. Kupfersalz aus den Oxydationsprodd. des Jonons neben wenig as-β-Dimethyladipins., die unter diesen Umständen nicht ohne weiteres isoliert werden kann. Hat alle Eigenschaften der bei der Oxydation des Campholens gewonnenen S. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 254; C. **97**. I. 497). — *as-Dimethylbernsteinsäure (Dimethyl-2-butandisäure)*, $HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Wird aus den Mutterlaugen der Gerons. durch starkes Ansäuern und Ausäthern gewonnen und sowohl in Substanz (F. 142°), wie durch ihre Anils. (F. 189°) identifiziert.

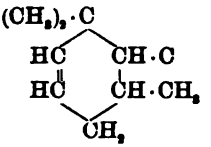
Vf. weist zum Schluß darauf hin, daß die Synthese sämtlicher Verbb. bis zum Jonon eine vollständige ist. Er macht auf die Möglichkeit der Gewinnung von Jonon

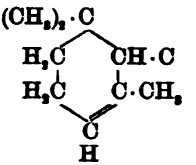
durch Kondensation von Citral mit Acetessigester, Verseifung und Spaltung der Pseudojononcarbons. aufmerksam; Rkk., über die nächstens berichtet werden wird. Andererseits lagert sich Pseudojononcarbonsäure aber sehr leicht um, u. man erhält dann Verbb., die nicht zur Jononreihe gehören (vgl. KNOEVENAGEL u. PAUL SEHLER, Diss. HEIDELBERG 1898). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 808—66. 9/5. [2/4.*.].) RASSOW.

Ferd. Tiemann, *Über die Zerlegung des Jonons in zwei Spielarten, α- und β-Jonon.* Das den Ketonen mit Veilchengeruch, $C_{13}H_{20}O$, eigentümliche Ringsystem (I.) läßt vier verschiedene Lagerungen der doppelten Bindung zu (II.—V.).

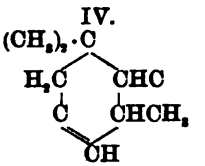
II. ist dem Iron eigen, III. dem Jonon (VI.), während IV. (frühere Jononformel von TIEMANN) und V. (Jononformel von BARBIER und BOUVEAULT) frei sind. Eine Verschiebung der doppelten Bindung scheint in diesem System nicht leicht vor sich zu gehen, sonst würden Iron und Jonon nicht zwei ganz verschiedene KW-stoffe,

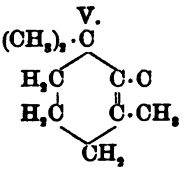
I. 

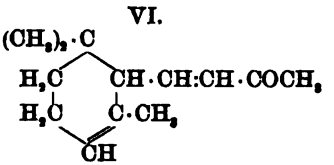
II. 

III. 

Iren und Jonen, liefern. **Edgar de Laire** hat beobachtet, daß bei der Invertierung des Pseudojonons mit konz. H_2SO_4 ein Jonon entsteht, welches bei der p-Bromphenylhydrazon- und der Semicarbazonprobe anders reagiert, als das gewöhnliche Jonon; dieselbe Verb. entsteht durch konz. H_2SO_4 aus Jonon selbst. Das aus den Verbb. regenerierte Jonon liefert immer wieder dasselbe Semicarbazon (vgl. dagegen das Verhalten der betreffenden Verbb. des Citrals und Pseudojonons). Die vom Vf. mit **Paul Krüger u. R. Schmidt** ausgeführte Unters. hat so gut wie keinen Anhalt für eine Strukturisomerie nach Art der Formeln IV. oder V. gegeben, so daß vermutlich eine Stereoisomerie in der aliphatischen Seitenkette des Jonons, —CH : CH·CO·CH_3, vorliegt (s. Isozimmts.). Beide Ketone lassen sich ineinander umwandeln, sie geben die gleichen Oxydationsprodd., und ihre Scheidung bildet ein Charakterisierungsmittel für das gewöhnliche Jonon, in dem sie beide vorhanden sind.

IV. 

V. 

VI. 

β-Jononon (Isojonon) (VI.). B. durch Eintropfen von 1 Tl. Pseudojonon oder Jonon in 3—4 Tle. gut gekühlte, käufliche konz. Schwefels.; Endtemperatur der Rk. 30°; man gießt in W., extrahiert mit Ä., reinigt und trocknet den Ä. und destilliert den an β-Jonon frischen Rückstand erst im starken Dampfstrom, dann im Vakuum. Kp_{12}. 135—145°. Auf Zusatz von Natriumacetat und Semicarbazidhydrochlorid zur alkoh. Lsg. fällt nach einiger Zeit das Semicarbazon des β-Jonons; das des α-Jonons ist leichter l. und schwieriger krystallisierbar; die Mutterlaugen werden daher zur Darst. des α-Jonons (s. unten) benutzt. Das Semicarbazon der β-Modifikation wird in alkoh. Lsg. schon in der Kälte gespalten, das Keton abdestilliert und rektifiziert. Physikalische Daten s. die Zusammenstellung unten. Es riecht frisch abgeschieden streng, dann nach Cedernholz, und zwar etwas stärker als α-Jonon; in hinreichender Verd. nach Veilchen, fast genau wie α-Jonon. — *Semicarbazon des β Jonons*, $C_{14}H_{23}$: N : NH·CO·NH_2; große, flache Nadeln aus A.; F. 148—149°; ll. in Bzl., Chlf., Ä.;

unl. in W. und Lg. Färbt sich leicht an der Luft. — *p-Bromphenylhydrazon des β-Jonons*, $C_{13}H_{20}:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. B. in konz. essigsaurer Lsg. Grofse, rechteckige Tafeln aus Lg.; F. 115—116°; in Eg., Methylalkohol und anderen Mitteln leichter l. als die α-Verb., auch leichter zersetzlich. Das aus technischem Jonon zuerst ausfallende Bromphenylhydrazon ist daher immer das der α-Verb. — Das *Oxim des β-Jonons*, $C_{13}H_{20}:N\cdot OH$, ist ölig, läfst sich aber durch Monochloressigs. und KOH in alkoh. Lsg. in die krystallinische *β-Jononoximessigsäure*, $C_{13}H_{20}:N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$, umwandeln. Grofse Blättchen aus Lg. (Kp. 65—75°); F. 103°. — *Hydrazon des β-Jonons*, $C_{13}H_{20}:N\cdot N:C_{13}H_{20}$. Starke, kurze, rhombische Prismen aus A., F. 104 bis 105°. — Der direkte Abbau des β-Jonons führt zu denselben Prodd., wie der in der vorstehenden Unters. beschriebenen des käuflichen, vielleicht noch etwas glatter; ebenso ist das *Jonen* aus β-Jonon mit dem käuflichen identisch und auch seine Oxydationsprodd. — Da β-Jonon sich langsam schon durch verd. SS. bildet, ist es immer im gewöhnlichen vorhanden.

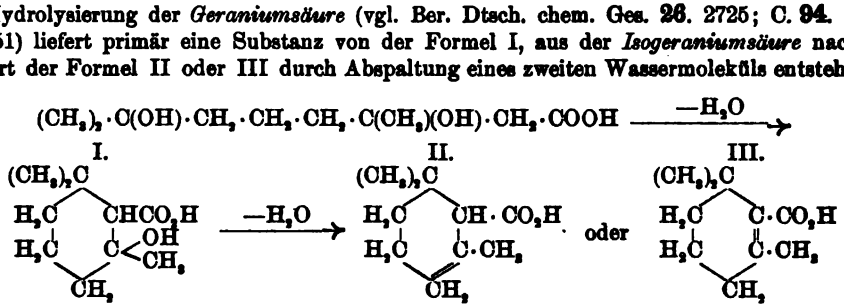
α-Jonon (VI.). D. Man entfernt aus käuflichem Jonon durch Ausfrierenlassen der Ä.-PAe.-Lsg. des Semicarbazons möglichst die β-Verb., regeneriert das fast reine α-Jonon, wandelt es in das Oxim um, das bei sehr niederer Temperatur aus PAe. krystallisiert, und spaltet das Keton mit verd. H_2SO_4 ab. Physikalische Daten siehe unten. Der Geruch ist in verd. Zustande etwas voller und süfser nach frischen Veilchen als beim β-Jonon. — *Oxim des α-Jonons*, $C_{13}H_{20}:NOH$, Krystalle, F. 89 bis 90°. — *α-Jononsemicarbazon*, $C_{13}H_{20}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Fast identisch mit dem aus gewöhnlichem Jonon. F. 107—108°; krystallisiert aus Bzl. mit Lg. oder aus Lg. allein, nicht aber aus A. — *α-Jonon-p-bromphenylhydrazon*, $C_{13}H_{20}:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. Ist identisch mit dem aus käuflichem Jonon, da es wegen seiner Schwerlöslichkeit allein ausfällt. Krystalle aus A., Methylalkohol oder Eg.; erweicht bei 135°, F. scharf 142—143°. — *α-Jononoximessigsäure*, $C_{13}H_{20}:N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. aus dem α-Oxim wie bei der β-Verb., F. 98—99°. — *α-Jononhydrazon*, $C_{13}H_{20}:N\cdot N:C_{13}H_{20}$, F. 99°. — Der Abbau des α-Jonons ist der in dem vorstehenden Ref. beschriebene; bei der Verwendung reinen α-Jonons wurden neue Prodd. nicht gefunden; der Vers. wird aber wiederholt (vgl. den Abbau des fl. und des festen *Terpineols*). *Jonen* aus α-Jonon und seine Oxydationsprodd. sind mit den anderen identisch. — Reines α-Jonon geht in β-Jonon durch konz. Schwefels. über, u. aus diesem erhält man durch längere Einw. von alkoh. Kali neben viel Harz α-Jonon.

	α-Jonon	β-Jonon	Gewöhnliches Jonon
Kp_{18}	—	140°	—
Kp_{17}	134—136°	—	—
$Kp_{14,5}$	—	134,5—135,5°	—
Kp_{12}	—	—	126—128°
Kp_{11}	123—124°	—	—
Kp_{10}	—	127—128,5°	—
D^{20}	0,932	0,946	0,9351
n_D	1,4950	1,521	1,507
Oxim, F.	89—90°	ölig	89—90°
Oximessigs., F.	98—99°	103°	103°
Semicarbazon, F.	107—108°	148°	109—110°
p-Bromphenylhydrazon, F.	142—143°	115—116°	142—143°
Hydrazon	99°	104—105°	—

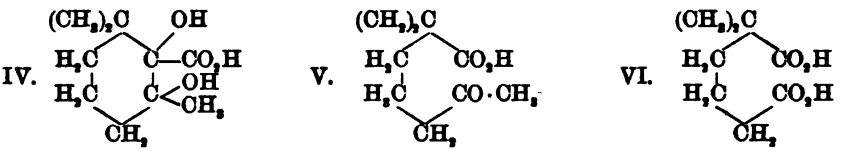
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 867—81. 9/5. [5/4.*]) RASSOW.

Ferd. Tiemann und **R. Schmidt**, *Über die Konstitution der Isogeraniumsäure (cyklischen Geraniumsäure) und das Isogeraniumsäurenitril* Den Ringschlufs bei der

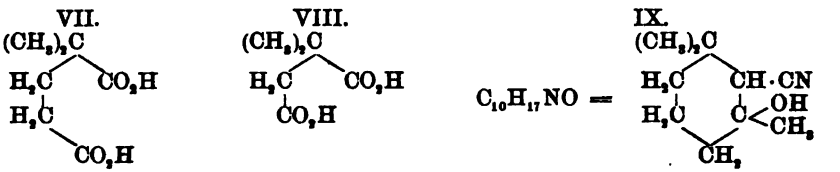
Hydrolysierung der *Geraniumsäure* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2725; C. **94**. I. 151) liefert primär eine Substanz von der Formel I, aus der *Isogeraniumsäure* nach Art der Formel II oder III durch Abspaltung eines zweiten Wassermoleküls entsteht.



Die Oxydation mit $KMnO_4$ liefert eine Dioxydihydrogeraniums. (IV) aus deren Fähigkeit zur B. von Oxylaktonen oder nicht wegen der Möglichkeit räumtlicher Isomerie auf die Konst. der Isogeraniums. nicht geschlossen werden kann; wohl aber stellt die weitere Oxydation durch Nachweis von *Isogeronsäure* (V), *as-α-Dimethyladipins.* (VI), *as-α-Dimethylglutarsäure* (VII) u. *as-Dimethylbernsteinsäure* (VIII) die Konstitution der Isogeraniums. nach der Formel III fest.



Isogeronsäure (Dimethyl-2-heptanon-6-säure), $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. B. Wird die Oxydation der Isogeraniumsäure mit $KMnO_4$ in der Kälte mit Chroms. und Schwefels. fortgesetzt, so ist die Rk. auf dem Wasserbad in ca. 1 Stde. beendet. Die durch Ä. gewonnene ölige organische S. die in A. u. Ä. u. W. ll. ist, ist mit Gerons. nicht identisch, sondern isomer; sie liefert eine *Semicarbazonsäure*, $C_9H_{16}O_2 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 198°; fast unl. in Essigester; krystallisiert aus viel A.; ist durch alkoh. Schwefels. schwerer spaltbar als die isomere Verb. — Isogeronsäure wird durch Alkali u. Brom gespalten zu *as-α-Dimethyladipinsäure (Dimethyl-2-hexandisäure)*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Nadeln aus Bzl., F. 87°; sll. in W., A., Ä., Bzl., Essigester, unl. in Lg. Ist der isomeren as-β-Dimethyladipins. aus Jonon sehr ähnlich; hat haben denselben F., das Gemisch beider schmilzt aber bei 68 bis 73°. Liefert kein Anhydrid, Anil oder Anils. — $C_8H_{12}O_4Ag_2$, zl. in W. u. ziemlich beständig. — Durch stärkere Oxydation der Isogeraniums. mit Permanganat gewinnt man neben Oxals. *as-α-Dimethylglutarsäure*, (F. 85°), und *as-Dimethylbernsteinsäure* (F. 141—142°), die man durch das unl. Kupfersalz der Glutars. trennt.



Isogeraniumsäurenitril erhält man in befriedigender Weise durch Einfließenlassen von aliphatischem Nitril in H_2SO_4 von 70%, gelindes Erwärmen, Ausgießen auf Eis und Dest. im Dampfstrom (vgl. dagegen Barbier u. Bouveault, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 1002; C. **96**. II. 782). Der Kp_{10}. 87—88° wird manchmal etwas erhöht durch Prodd., die W. an die doppelte Bindung angelagert enthalten. Die Fraktion

Kp_{10}. 95—130° liefert nämlich beim Abkühlen eine kryst. *Verbindung* IX. Weiße Blättchen aus Lg., F. 118°. Addiert kein Brom und wird beim Kochen mit alkoh. Kali quantitativ in Isogeraniumsäurenitril verwandelt. (Die Bromrk. ist übrigens bei Terpenen nicht immer ein sicheres Mittel zur Erkennung der Doppelbindung.) — Isogeraniumsäurenitril wird der Stellung der Cyangruppe entsprechend sehr schwer verseift (Tiemann und Semmler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2727). Erst bei tagelangem Erhitzen mit wasserhaltigem Kali auf 150° entsteht zu 30—40% der Theorie ein *Amid* $C_{10}H_{17}NO$. Lange, weiße Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 201°. Ist sehr schwer weiter verseifbar. (Andererseits läßt sich Isogeraniums. nicht verestern.) Barbier u. Bouveault haben bei der Verseifung des Nitrils zwei *isomere* Amide gefunden, von deren Unters. sich Vff. wegen ihrer Strukturisomerie wichtige Aufschlüsse über die Natur der cyklischen Citralabkömmlinge versprechen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 881—90. 9/5. [6/4.*] Berlin und Holzminden.) Rassow.

Frederic H. Lees und **W. H. Perkin jun.**, *Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid.* Die Vff. versuchten die Darst. der Isolauronols. nach dem Verf. von G. Blanc (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 468. 624; C. **97**. I. 763. 814) zu wiederholen. Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid in Chlf. erhielten sie eine *Säure* $C_{11}H_{16}O_3$, F. 255—257°, die noch näher untersucht wird. Außerdem entstand bei der Rk. ein neutrales Öl, von welchem eine 30—40% des angewandten Camphersäureanhydrids entsprechende Ausbeute erhalten wurde. Das Öl hat die Formel $C_9H_{14}O_2$, Kp_{50}. 163—164° u. ist isomer mit Lauronols., Isolauronols. und Campholakton; die Vff. bezeichnen es als *ψ-Campholakton*. Durch Behandlung mit Kali wird es in die entsprechende Oxys. verwandelt, welche die Formel $C_9H_{14}(OH)CO_2H$ besitzt u. ein dicker Sirup ist, der leicht wieder in das Lakton übergeht. Erhitzt man *ψ-Campholakton* mit kons. Schwefels. auf 90°, so wird Schwefeldioxyd entwickelt; auf Zusatz von W. fällt eine krystallinische S. in größerer Menge, die mit der *Xylylsäure*, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$ (1 : 3 : 4), F. 126°, identisch ist. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 193. 111—12. [21/4.*].) Bodl.

Oscar Markfeldt, *Über Äthenyltriamidonaphtalin und seine Acetylverbindung.* Das Chlorhydrat des *Äthenyltriamidonaphtalins* (*Amido-μ-methyl-naphtimidazols*), $NH_2 \cdot C_{10}H_5<^{NH}_{N}>C \cdot CH_3$, über welches auch Meldola u. Streatfield (J. Chem. Soc. London **51**. 691; C. **87**. 1355) bereits berichtet haben, stellte Vf. durch Reduktion von Dinitroacet-α-naphtalid mit Fe-Spänen und kons. Salzs. bei Ggw. von A. dar. Das Salz bildete etwas rotbraun gefärbte Nadeln. Die sich von der vorliegenden Base ableitenden primären Azofarbstoffe sind in W. l., haben eine starke Affinität zur vegetabilischen Faser, sind aber im übrigen von geringem Wert; dagegen sind die durch Zwischenlagerung eines weiter diazotierbaren Amidokörpers erhältlichen sekundären Disazofarbstoffe sowohl durch hervorragende Farbkraft, als auch dadurch ausgezeichnet, daß sie aus saurer Lg. auf ungebeizte Baumwolle ziehen. — Das *Acetyläthenyltriamidonaphtalin*, $CH_3CO \cdot NH \cdot C_{12}H_9N_3$, dessen Darst. Meldola und Streatfield vergeblich versuchten, kann man als Acetat, $C_{14}H_{13}N_3O \cdot C_2H_4O_2 + 2C_2H_4O_2$, erhalten, wenn man salzs. Äthenyltriamidonaphtalin mit geschmolzenem Na-Acetat + Essigsäureanhydrid einige Stunden oder mit Na-Acetat u. Eg. 30 bis 40 Stunden kocht. Perlmutterglänzende Blättchen, die bei 280° noch nicht schm. und die Krystallessigs. bei 130° nicht abgeben. — Die freie Base krystallisiert aus viel W. in atlasglänzenden Nadeln, die in A. sll., in Ä., Bzl., Lg., $CHCl_3$ unl. sind und bei 280° noch nicht schm.; die Verb. enthält 2 Mol. Krystallw. und ist — im Gegensatz zur nicht acetylierten Base — sehr beständig; folgende Salze derselben wurden noch dargestellt: Chlorhydrat. Atlasglänzende, flache Nadeln, die sich am Licht rosa färben; leicht und unzers. in W. l.; $FeCl_3$ giebt auch beim Kochen kein

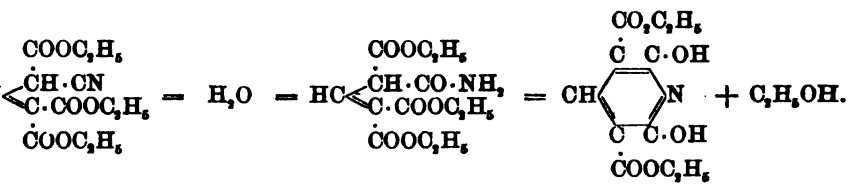
Oxydationsprodukt. — Sulfat. Flache, schwach rosa gefärbte Nadeln aus W. — Nitrat. Farblose Nadeln aus W. — Pikrat. Gelbe Nädelchen aus W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1174—78. 23/5. [30/4.] Lab. des Farbwerks Friedrichsfeld. Mannheim.) STELZNER.

Siegfried Ruhemann, *Bildung von α-α'-Dihydroxypyridin.* (J. Chem. Soc. London **73**. 350—53. Mai. Cambridge. — C. **98**. I. 946.) BODLÄNDER.

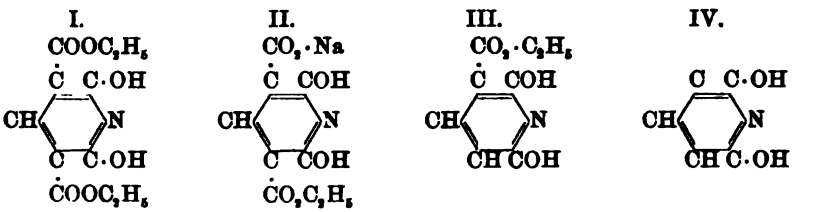
G. Errera, *Über Pyridinderivate aus Cyanessigester.* Die vorliegende Mitteilung ist veranlaßt durch das Erscheinen einer Arbeit von S. RUHEMANN (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. 73—74; C. **98**. I. 946). Unter dem Titel: *„Derivate der Glutakonsäure"*, hat Vf. (Gaz. chim. ital. **27**. II. 393; C. **98**. I. 29) eine Arbeit veröffentlicht, in welcher eine Reihe von Prodd. beschrieben worden sind, die sich von dem *α-γ-Dicyanglutakonsäureester*, $\frac{CN}{C_2H_5\cdot COO}>CH\cdot CH:C<\frac{CN}{COOC_2H_5}$, ableiten. Beim Kochen mit A. nimmt dieser Ester $2H_2O$ auf und verwandelt sich in das *Diamid des Dicarboxylglutakonsäureesters*, $\frac{NH_2\cdot CO}{C_2H_5\cdot CO_2}>CH\cdot CH:C<\frac{CO\cdot NH_2}{CO_2\cdot C_2H_5}$. Durch konz. H_2SO_4 geht dieses Diamid unter Verlust von NH_3 in eine neue Verb. über, welche vom Vf. ehemals als *α-γ-Cyancarboxylglutakonsäureester* angesprochen wurde, indessen jetzt als der *2,6-Dioxydinikotinsäurediäthylester* (I.), F. 199°, von GUTHZEIT erkannt wird. Mit dieser Erkenntnis ergiebt sich aber auch, daß alle folgenden aus dieser Verb. abgeleiteten Derivate nicht, wie früher angenommen wurde, Glutakonsäurederivate, sondern Pyridinderivate sind. Den Dioxynikotinsäureester erhält Vf. noch auf dem folgenden Wege. Aus Natriumcyanessigester u. dem Äthoxymethylenmalonsäureester von CLAISEN entsteht nach der Gleichung:

$$\begin{array}{lcl} COOC_2H_5 & & CN \\ \dot{C}:CH\cdot OC_2H_5 & + & \dot{C}H\cdot Na \\ \dot{C}OOC_2H_5 & & \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \quad CN \\ \dot{C}:CH\cdot\dot{C}\cdot Na \\ \dot{C}O_2C_2H_5 \quad \dot{C}O_2C_2H_5 \end{array}$$

der *Cyancarboxylglutakonsäureester*, der aus seiner Natriumverb. als ölige Fl. gewonnen wird u. bei der Behandlung mit NaOH in Dioxydinikotinsäureester übergeht:



Die Verb., welche aus dem Dioxydinikotinsäureester durch 2 NaOH entsteht, ist nicht, wie früher angenommen, als *Mononatrium-α-γ-cyancarboxylglutakonsäureester*, sondern als *Natriumsalz des Dioxydinikotinsäuremonoäthylesters* (II.) aufzufassen.



Die als *Cyancarboxylvinylessigsäureäthylester* bezeichnete Verb. ist demgemäß *2,6-Dioxypyridin-3-carbonester* (III.), ferner ist das bisher *Bromcyanocarboxylvinylessig-*

säureäthylester bezeichnete Prod. als *Bromdioxypyridindicarbonsäureester*, endlich ist die sogenannte *γ-Cyanvinylessigsäure* als *2,6-Dioxypyridin* (IV.), F. ca. 195°, anzusehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1241—46. 23/5. [5/5.] Messina. Univ.-Lab.) FROMM.

W. J. Sell und **F. W. Dootson**, *Die Einwirkung von Chlor auf Pyridin.* Bei einer Wiederholung der Unterss. von KEISER (Amer. Chem. J. **8**. 308) kamen die Vff. zu folgenden Resultaten: Es entsteht eine Additionsverb. von Chlor u. Pyridin, deren Konstitution noch nicht festgestellt ist. KEISER's „salzsaures Dichlorpyridin" ist ein Trichlorpyridin. Neben ihm bilden sich kleine Mengen anderer Chlorpyridine. Die von KEISER als Additionsprod. von Chlor und Pyridin beschriebene Verb. C_5H_5NCl ist salzs. Pyridin. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 194. 124. [5/5.*].) BODL.

Marcel Delépine, *Isochinolin und Tetrahydroisochinolin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 427—30. 20/5. — C. **98**. I. 1032.) HESSE.

Mecke u. **Wimmer**, *Über ein strychninähnliches Leichenalkaloid.* Dasselbe wurde anläfslich einer gerichtl. Unters. in einer Leiche gefunden u. bildet weifse, warzenförmige Krystalle. Das salzsaure Salz krystallisiert eisblumenartig. Das Alkaloid giebt mit Pikrins., mit Pikrins., H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$, mit $K_2Cr_2O_7$, mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, ferner mit Gerbs., Ferricyankalium, Rhodankalium, HNO_3 die gleichen Rkk. wie Strychnin. Die Rk. mit Chlorwasser nach dem Eindampfen u. Befeuchten mit NH_3 ist dagegen schmutzig grün (Strychnin farblos). FRÖHDE's Reagens färbt anfangs schmutzig violett, später oliv, dann grün (Strychnin farblos), H_2SO_4 färbt anfangs gelb, dann kirschrot u. rosenrot (Strychnin farblos), ERDMANN's Reagens färbt gelb (Strychnin farblos). Das wenig bitter schmeckende Alkaloid zeigte an Fröschen keine Wirkung. (Pharm. Ztg. **43**. 300—1. 27/4. Stettin. Chem. Lab. v. WECKE u. WIMMER.) v. SODEN.

G. Wyrouboff, *Krystallformen des Benzoylchinins und seiner Salze.* (Dargestellt von A. WÜNSCH, C. **94**. II. 558.) *Benzoylchinin*, $C_{20}H_{22}(C_6H_5CO)N_2O_2$, krystallisiert aus Ä., monoklin, 1,1253 : 1 : 1,0626, ac = 91° 22′. Beobachtet {001}, {110}, {120}, {100}, selten {$\bar{1}$24}, {$\bar{1}$01}. Häufig Zwillinge nach (100), sehr starke Doppelbrechung. — *Basisches Chlorhydrat* $C_{20}H_{22}(C_6H_5CO)N_2O_2HCl + {}^1/_2H_2O$, monoklin, 1,1963 : 1 : 0,7372, ac = 105° 36′. Beobachtet {100}, {$\bar{1}$01}, {001}, {011}, {010}. Hemimorph. Negative Doppelbrechung. — *Basisches Bromhydrat* $C_{20}H_{22}(C_6H_5CO)N_2O_2 \cdot HBr + {}^1/_2H_2O$. Isomorph dem vorigen, auch mit denselben optischen Eigenschaften. 1,1738:1:0,7381. ac = 103° 47′. Beobachtet {100}, {$\bar{1}$01}, {010}, {011}. — *Neutrales Chlorhydrat* $C_{20}H_{22}(C_6H_5CO)N_2O_2 \cdot 2HCl + C_2H_6O$. Monoklin, 0,8827 : 1 : 1,4002, ac = 97° 52′. Beobachtet {100}, {010}, {10$\bar{1}$}, {101}, {131}. Vollkommene Spaltbarkeit nach ($\bar{1}$01), sehr starke positive Doppelbrechung. (Ann. Chim. Phys. [7] **7**. 125. 1896; Z. Krystall. **29**. 684—85. Ref. GROTH.) HAZARD.

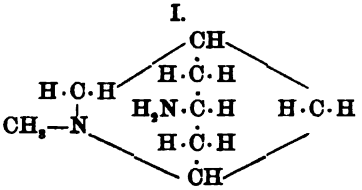
A. Heffter, *Über Kakteenalkaloide.* (III. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2975 u. **29**. 216; C. **94**. II. 1042 u. **96**. I. 653.) I. *Pellotin* liefert in äther. Lsg. mit HJ ein Jodhydrat, $C_{13}H_{19}NO_3 \cdot HJ$, in gelblichen Prismen, unl. in Ä., l. in W., wl. in A. und enthält, wie aus einer Bestimmung nach HERZIG u. MEYER hervorgeht, eine Methylimidgruppe neben den zwei bereits erwiesenen Methoxylgruppen. Die Formel kann also in $C_{10}H_{10}O(OCH_3)_2N(CH_3) \cdot HJ$ aufgelöst werden.

II. *Die Alkaloide von Anhalonium Lewinii.* 1. *Mezcalin* erhält man aus alkal. gemachter Salzlsg. durch Chlf.; es bildet Nädelchen aus Chlf. durch Ä., F. 150 bis 160°, sein Chlorhydrat, $C_{11}H_{17}NO_3 \cdot HCl$, bildet Nadeln, das Jodhydrat Platten aus W., das Chloroaurat, $C_{11}H_{17}NO_3 \cdot HAuCl_4$, Prismen, ll. in A. u. W. Die drei Sauerstoffatome sowohl, als auch das Stickstoffatom dieser Verb. tragen je eine Methylgruppe, so dafs die Formel in $C_7H_5(OCH_3)_3N(CH_3)$ aufzulösen ist. Mit Jodmethyl

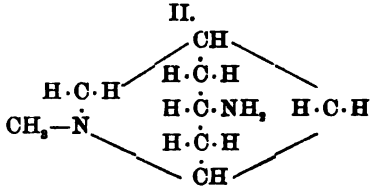
bildet das Mezcalin ein *Mezcalinjodmethylat*, $C_{11}H_{17}NO_3 \cdot CH_3J$, farblose Prismen aus W., F. 174°, welches in das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{17}NO_3 \cdot CH_3)_2PtCl_6$, gelbe Nädelchen, wl. in W., verwandelt werden kann. Das Mezcalinsulfat kann durch $KMnO_4$ zu einer stickstoffhaltigen S., lange Nadeln, F. 169°, oxydiert werden und ist derjenige Bestandteil der Pflanze, welche derselben ihre eigenartigen physiologischen Wirkungen verleiht. — 2. *Anhalonidin*, $C_{12}H_{15}NO_3$, Oktaeder aus Bzl., F. 154°, ll. in W., A., Chlf., wl. in Ä., unl. in PAe., ist entgegen der früheren irrtümlichen Angabe optisch-inaktiv, bildet ein Chlorhydrat, $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HCl$, in Prismen, ein Sulfat, $(C_{12}H_{15}NO_3)_2H_2SO_4$, fast unl. in absol. A., ein Jodhydrat, $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HJ$, ll. in W. u. A., u. ein Chloroaurat, $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HAuCl_4$, F. 152°, enthält zwei Methoxyle, aber keine Methylimidgruppe. — 3. *Anhalonin*, $C_{12}H_{15}NO_3$, dessen Jodhydrat, $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HJ$, ll. in A. und W., dessen Chloraurat, $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HAuCl_4$, wl. in A. und W. ist, ist eine sekundäre Base, wie aus dem Verhalten gegen salpetrige S. u. Jodmethyl hervorgeht. Das *Nitrosoanhalonin*, $C_{12}H_{14}NO_3 \cdot NO$, bildet Prismen, F. 59°, aus A. durch W. Durch ein Mol. Jodmethyl wird das Anhalonin in *Methylanhaloninjodhydrat*, $C_{13}H_{17}NO_3 \cdot HJ$, kugelförmig angeordnete Nadeln aus W. oder A., übergeführt, welches in das Chlorhydrat, $C_{13}H_{17}NO_3 \cdot HCl$, Prismen, das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{17}NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, sternförmig gruppierte Prismen, verwandelt wird. Durch Alkalien erhält man aus dem Jodhydrat Blättchen von *Methylanhalonin*, die mit Jodmethyl *Methylanhaloninjodmethylat*, $C_{13}H_{17}NO_3 \cdot CH_3J$, hellgelbe Blättchen aus Methylalkohol, feine Nadeln aus W., F. 210°, geben. Aus dem Jodmethylat kann das Chloroplatinat, $(C_{14}H_{20}NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, Nädelchen, bereitet werden. Das Anhalonin enthält nur eine Methoxylgruppe. — 4. *Lophophorin*, $C_{13}H_{17}NO_3$, farblose Tropfen, bildet ein krystallisierendes Chlorhydrat, $C_{13}H_{17}NO_3 \cdot HCl$, ist optisch-inaktiv, enthält eine Methoxyl-, aber keine Methylimidgruppe und ist daher $C_{12}H_{14}NO_3 \cdot OCH_3$ zu schreiben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1193—99. 23/5. [4/5.] Leipzig. Pharmakol. Inst.) FROMM.

Richard Willstätter u. **Wilhelm Müller**, *Über Tropylamine (X. Mitteilung über „Ketone der Tropingruppe)* (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2679; C. **98**. I. 113). Durch Reduktion von Tropinon ist früher ein ψ-Tropin gewonnen worden, welches dem eigentlichen Tropin isomer ist und aus dem letzteren durch Erhitzen mit Natriumamylat dargestellt werden kann. Die Isomerie dieser zwei Tropine ist als geometrische Isomerie aufgefaßt worden, und Vff. suchen, dieser Auffassung eine Stütze durch die Unters. der Reduktionsprodd. des Tropinonoxims zu geben. Bei dieser Reduktion entstehen je nach den Bedingungen zwei einander isomere Tropylamine, welche gleichfalls als stereoisomer anzusehen sind. Die Tropylamine stehen zu einander in einem ähnlichen Verhältnis, wie die Vinyldiacetonalkamine von HARRIES. Das ψ-Tropylamin, das mit Hilfe von Natrium in Amylalkohol gewonnen

I.



II.

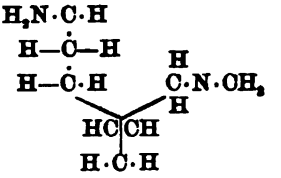


werden kann, ist gegen Natriumamylat stabil, das Tropylamin, welches durch Natriumamalgam in essigsaurer Lsg. bereitet wird, kann dagegen in das stabile Tropylamin durch Behandlung mit Natriumamylat übergeführt werden. Besonders durch ihre Verbb. mit CS_2 u. Phenylsenföl unterscheiden sich die Tropylamine voneinander. Vff. erteilen auf Grund ihrer Beobachtungen den Tropylaminen die Formeln I. und II., welche in der Projektion III. und IV. vielleicht ein klareres Bild von der Lage

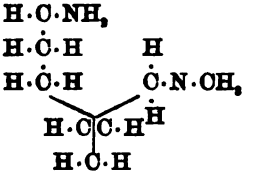
geben. In der Projektion fallen die beiden Methingruppen der Tropinbasen im Zentrum der Figur zusammen.

Durch Reduktion mittels Natrium in Amylalkohol wird das Tropinonoxim in *ψ-Tropylamin*, $NC_8H_{14}\cdot NH_2$, $Kp_{17,5}$. 98—100°, Kp_{96}. 107° (korr.), Kp_{119}. 213° (korr.), starke Base, welche CO_2 aus der Luft anzieht, gegen $KMnO_4$ und Natriumamylat beständig ist, Harns. leicht l., übergeführt. Das Chlorhydrat des ψ-Tropylamins,

III.



IV.



$C_8H_{16}N_2\cdot 2HCl$, bildet hygroskopische Nadeln, das Carbamat, $C_8H_{16}N_2 + CO_2$, sublimiert in Nadeln und dissociiert bei ca. 100°, das Pikrat, $C_8H_{16}N_2(C_6H_3N_3O_7)_2$, schm. bei 236—238°, das Chloraurat, $C_8H_{16}N_2 + 2AuCl_4H$, bei 223—224°, das Chloroplatinat, $C_8H_{16}N_2\cdot PtCl_6H_2 + 2H_2O$, schm. entwässert bei 257°. Mit CS_2 bildet das ψ-Tropylamin in äther. Lsg. *ψ-Tropylamindithiocarbamat*, $S:C<\overset{NH}{\underset{S}{>}}(C_8H_{16}N)$, Prismen aus W., F. 204—205°, mit Phenylsenföl den *ψ-Tropylphenylthioharnstoff*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_8H_{14}N$, Prismen und Nadeln aus Essigester, F. 172°. — Wird dagegen Tropinonoxim mit Natriumamalgam in essigsaurer Lsg. reduziert, so erhält man *Tropylamin*, $C_8H_{16}N_2$, Kp_{12}. 91—92°, Kp_{760}. 211°, dessen Haloidsalze und Urat ll. in W. sind, dessen Pikrat, $C_{20}H_{22}N_8O_{14}$, bei 235°, dessen Chloroplatinat, $C_8H_{18}N_2\cdot PtCl_6$, bei 257° schm. Mit CS_2 bildet das Tropylamin *Tropylamindithiocarbamat*, $CS_2\cdot N_2H_{16}C_8$, F. 194—195°, mit Phenylsenföl *Tropylphenylthioharnstoff*, $CS(NH\cdot C_6H_5)(NH\cdot C_8H_{14}N)$, F. 142—143°. Durch mehrstündiges Kochen mit Natriumamylat in amylalkoh. Lsg. wird das Tropylamin zum Teil in ψ-Tropylamin übergeführt, wie sich durch die Darst. der betreffenden Phenylthioharnstoffe und Dithiocarbamate erweisen läßt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1202—14. 23/5. [28/4.*] Münchem. Chem. Lab. der k. Akad. d. Wissenschaften.) FROMM.

H. M. Gordin u. **A. B. Prescott**, *Atropinperjodide und Jodmerkurate*. Die Zus. der durch eine Lsg. von Jod in Jodkalium aus Atropinlsg. gefällten Ndd. scheint von der Konzentration der Fll. abzuhängen. Ein Trijodid u. ein Pentajodid sind schon seit längerer Zeit bekannt. Die höchstmögliche Zahl von Jodatomen, welche mit einem Molekül Atropin zusammentreten kann, scheint 9 zu sein. Ein solches *Atropinenneajodid*, $C_{17}H_{23}NO_3\cdot HJ\cdot J_8$, wird folgendermaßen erhalten: Eine Atropinlsg. von höchstens 0,5% wird zu einer wenigstens 1%igen, mit Schwefels. oder Salzs. angesäuerten Jodlsg. gefügt, und zwar in kleinen Portionen und unter Schütteln. Mit dem Zusatz wird aufgehört, wenn die über dem dunklen, körnigen Nd. befindliche Fl. klar geworden, aber noch dunkel gefärbt ist. Dunkles Pulver, welches in trockener Luft beständig, gegen Feuchtigkeit dagegen empfindlich ist; swl. in Ä., Chlf., Bzl., CS_2; ll. in h. A., aus welchem es in dunkelgrünen Prismen krystallisiert; unl. in k. W., von h. W. schnell zers. Bei 90° entweicht Jod, bei 140° schmilzt die Substanz zu einer dunklen Fl. Acht Atome Jod werden leicht durch reduzierende Agenzien entfernt und können volumetrisch mit Natriumthiosulfat bestimmt werden. Das Enneajodid kann auch bequem erhalten werden, wenn man 20 g Atropin zu einer w. Lsg. von 30 g Jod in 500 ccm Chlf. hinzufügt.

Atropinquecksilberjodid, $C_{17}H_{23}NO_3\cdot HJ\cdot HgJ_2$, wird erhalten, wenn man eine alkoh. Lsg. von Atropin und Jod mit Quecksilber schüttelt und gelinde erwärmt.

Glänzende, gelbe Krystalle, F. 89—90°, swl. in Ä., Chlf., sll. in h. A., teilweise l. in h. W. Behandelt man eine Lsg. dieses Salzes in verd. A. mit einem Überschufs von Jodkalium, so resultiert ein *Diatropinquecksilberjodid*, $(C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HJ)_2HgJ_2$, weifse, seidenartige Nadeln, F. 98—99°, sll. in h. A., völlig l. in h. W.

Die B. von Atropinenneajodid kann zu einer volumetrischen Bestimmung des Atropins benutzt werden. Eine Lsg. des letzteren, deren Gehalt vorher annähernd bestimmt ist, wird genügend verd. und zu einer angesäuerten $^1/_{10}$-Normaljodlsg. zufliefsen gelassen, bis die obenschwimmende Fl. klar wird. Dann wird zu einem bekannten Volum aufgefüllt und in einem aliquoten Teil der filtrierten Lsg. das überschüssige Jod bestimmt. Ein Molekül Atropin verbraucht acht Moleküle freies Jod, während das neunte Atom aus dem Jodkalium der Lsg. stammt. 1 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlsg. entspricht demnach 0,0036048 g Atropin. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 329—39. Mai. [28/2.] Univ. von Michigan.) POSNER.

G. Heut, *Das Pimpinellin*. Dieser Bitterstoff wurde früher (1872) von BUCHHEIM in der Wurzel von Pimpinella saxifraga aufgefunden. Darst.: Der alkoh. Extrakt der Wurzel wird mit W. verd. und die saure Rk. desselben mit KOH abgestumpft. Der hierbei abgeschiedene und abgesaugte Rückstand wird mit 98%ig. A. ausgezogen, der A. abgedampft und der Rückstand wiederholt mit Ä. extrahiert. Nach Verdunsten des Ä. erhält man eine braune M., welche durch Ausziehen mit PAe. (welcher übrigens nicht unerhebliche Mengen Pimpinellin löst) vom anhaftenden Fett befreit wird. Schliefslich löst man den Rückstand wieder in 98%ig. A. u. läfst die Lsg. freiwillig verdunsten, wobei der Bitterstoff auskrystallisiert. Durch Absaugen auf Thontellern, Waschen mit PAe. und Umkrystallisieren aus A. unter Zusatz von Tierkohle, durch Lösen dieser Krystalle in sd. PAe. und wiederholtes Umkrystallisieren des Petroleumätherrückstandes aus A. gewinnt man zuletzt das Pimpinellin in farblosen, scharf und brennend schmeckenden, asbestglänzenden Nadeln vom F. 106°, welche in w. verd. Kalilauge ll. sind. CO_2 scheidet aus der alkal. Lsg. den Bitterstoff wieder aus. Formel: $C_{14}H_{12}O_5$ (?). Eine beim Auflösen der Pimpinellinkrystalle in sd. PAe. zurückbleibende gelbe Substanz zeigte, aus A. umkrystallisiert, F. 148°. (Arch. der Pharm. **236**. 162—64. 5/5. [24/2.].) v. SODEN.

Ernst Schmidt, *Über die Corydalisalkaloide*. II. Mitteilung. Die weitere Unters. des durch Reduktion des Dehydrocorydalins entstandenen Alkaloids (vgl. SCHMIDT und ZIEGENBEIN, Arch. der Pharm. **234**. 489; C. **96**. II. 792; ferner DOBBIE und MARSDEN, Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 179. 101; C. **97**. II. 133) hat auf Vf.'s Veranlassung MARTINDALE (s. nachst. Ref.) ausgeführt. Im Gegensatz zum rechtsdrehenden naturellen Corydalin ist obiges durch Reduktion dargestellte Alkaloid inaktiv und wird daher als *i-Corydalin* bezeichnet. Dieses inaktive Corydalin unterscheidet sich vom naturellen Corydalin, mit dem es sonst grofse Ähnlichkeit hat, durch eine gröfsere Krystallisationsfähigkeit seiner Salze u. durch sein Golddoppelsalz. (Arch. der Pharm. **236**. 212—14. 5/5. Marburg. Pharm. chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

W. H. Martindale, *Über das Corydalin*. Das zur Unters. verwandte Corydalin wurde in einer Ausbeute von 90 g aus 10 kg Knollen von Corydalis cava gewonnen. — *Salze des Corydalins*. Salzsaures Corydalin ist schwer krystallinisch darzustellen und wurde durch Einleiten von HCl in eine äther. Corydalinlsg. als zähe, grünliche M. erhalten, welche aus 96%ig. A. mit 1 Mol. A., aus W. mit $2H_2O$, welche auch bei 110° noch nicht fortgehen, krystallisiert. Platinsalz, F. 227°. Saures schwefelsaures Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4 \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$, bildet sich beim Auflösen der Base in w. verd. H_2SO_4; auf Zusatz von etwas verd. A. und Stehenlassen im Exsikkator erhält man säulenförmige Krystalle. Rhodanat, $C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HCNS$, entsteht durch Zufügen von HCNS zu einer alkoh. Corydalinlsg., F. 208°; färbt sich an der Luft grünlich.

i-Corydalin (inaktives Corydalin). Darst.: 10 g *Dehydrocorydalinhydrojodid* (welches am besten durch 1—2-stündiges Erhitzen von Corydalin mit überschüss. J in alkoh. Lsg. bereitet wird) werden in 1 l W. unter Zusatz von etwas verd. H_2SO_4 gel. In die auf dem Wasserbade erhitzte Lsg. wird dann mit $PtCl_4$ angeätztes granuliertes Zn zugefügt und durch abwechselndes Eintragen von Zn oder H_2SO_4 für eine lebhafte H-Entw. gesorgt. Nach 1—2-stünd. Stehen wird das farblose Filtrat in gut abgekühlte starke Ammoniakflüssigkeit gegossen und die ausgeschiedene Base aus A. umkrystallisiert. Dieses inaktive Corydalin ist geschmacklos und lichtbeständiger, wie das naturelle Corydalin. *Salze:* $C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$, stark lichtbrechende, an der Luft verwitternde Prismen, F. 230—240° (bei 100° getrocknet). — $C_{22}H_{27}NO_4HBr$, F. 200° (Zers.), swl. in W. — $C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HNO_3$, gelbliche Nadeln. — $C_{22}H_{27}NO_4 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, durchsichtige, säulenförmige Krystalle. — $C_{22}H_{27} \cdot NO_4HCl \cdot AuCl_3 + 4H_2O$, hellgelbe, säulenförmige, ll. Nadeln. — $(C_{22}H_{27}NO_4HCl)_2 \cdot PtCl_4$, F. 230°. $C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HCNS$ bildet sich beim Versetzen einer erwärmten alkoh. Lsg. der inaktiven Base mit HCNS, durchsichtige, am Licht und an der Luft sich grünlich färbende Krystalle, F. 205°. Eine Zerlegung des rhodanwasserstoffsauren i-Corydalins in eine rechts- und linksdrehende Modifikation, analog der Spaltung des i-Lupanins von Davis, gelang nicht. *i-Corydalinjodmethylat,* $C_{22}H_{27}NO_4 \cdot CH_3J$, entsteht bei zweistündigem Erhitzen von i-Corydalin mit überschüssigem CH_3J auf dem Wasserbade unter Druck, säulenförmige Krystalle, F. 185°. Dieselben gehen mit frischem überschüssigem AgCl in *i-Corydalinmethylchlorid,* $C_{22}H_{27}NO_4 \cdot CH_3Cl$, über, gelbliche Nadeln, deren Au-Salz bei 170—172° (dunkelrote Krystalle) und deren Platinsalz bei 222° schm. — Aus der wss. Lsg. des rohen Methylchlorids (aus dem Methyljodid + AgCl) erhält man mit überschüssiger starker Natronlauge das *Methyl-i-corydalin,* $C_{22}H_{26}(CH_3)NO_4$, in Flocken, bezw. braunen Öltropfen, welche sich aus absol. A. in durchsichtigen Krystallen ausscheiden, F. 224° (Zers.). Das salzsaure Salz dieser Base krystallisiert mit $3H_2O$ in durchsichtigen Prismen, welche ein bei 205° schm. Goldsalz und ein bei 220° schm. Platinsalz geben.

Dehydrocorydalinwasserstoffhexasulfid, $(C_{22}H_{23}NO_4)_2H_2S_6$ (Darst. angegeben), verhält sich gegen Mineralss. wie Berberin- und Strychninhexasulfid. — Die Einw. von Br auf Corydalin in w. absol. alkoh. Lsg. verläuft in der Weise, dafs zunächst das *Perbromid* des *Dehydrocorydalinhydrobromids,* $C_{22}H_{23}NO_4 \cdot HBr + Br_2$, entsteht, welches beim Kochen mit A. in Dehydrocorydalinhydrobromid übergeht.

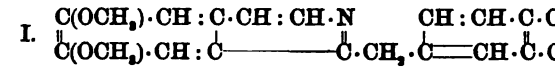
Die Abhandlung enthält eine vergleichende Tabelle der FF. und Eigenschaften der Salze des naturellen und inaktiven Corydalins, bezw. Methylcorydalins. (Forts. folgt.) (Arch. der Pharm. **236**. 214—40. 5/5. Marburg.) v. Soden.

Zd. H. Skraup, *Über das Cinchotin.* In einer Abhandlung über Hydrocinchonin (Liebig's Ann. **300**. 42; C. **98**. I. 738) hat Hesse dem Vf. Fehler vorgehalten, gegen die dieser sich verwahrt. Vf. hat sich noch einmal von der Reinheit seiner Präparate überzeugt und weist nach, dafs die von Hesse beobachteten Unterschiede gar nicht bestehen; die angebliche Schmelzpunktsdifferenz der *Cinchotinsulfonsäure* (Hesse 224°, Vf. 245—246°) rührt von der verschiedenen Art des Erhitzens her. Die S. schm. unter sehr starker Zers. um so niedriger, je langsamer das Thermometer steigt, der höhere F. dürfte der richtigere sein. Vf. stimmt dem Vorschlage Hesse's, das Cinchotin Hydrocinchonin zu nennen, nicht bei, da sonst leicht Verwechselung mit den Hydrocinchoninen Zorn's vorkommen könnte, von denen keines mit dem Cinchotin identisch ist. (Liebig's Ann. **300**. 357—58. 18/4.) Roth.

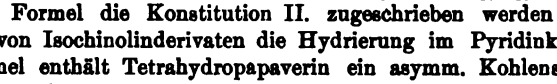
E. Grimaux, *Über die Derivate des Cinchonins.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 430—32. 20/5. — C. **98**. I. 782.) Hesse.

William Jackson Pope und **Stanley John Peachey,** *Die Spaltung von Tetrahydropapaverin in seine optisch aktiven Komponenten.* Goldschmiedt hat gezeigt,

daſs Papaverin optisch inaktiv und wahrscheinlich ein Isochinolinderivat der Formel I. ist. Die Formel enthält kein asymm. Kohlenstoffatom; dem entspricht es auch, daſs bisher kein optisch aktives Derivat des Papaverins beschrieben worden ist. Unter den von GOLDSCHMIEDT (Monatshefte f. Chemie **7**. 495) beschriebenen Derivaten des

I. 

Papaverins befindet sich auch ein Tetrahydropapaverin $C_{20}H_{25}NO_4$, dem auf Grund der obigen Formel die Konstitution II. zugeschrieben werden muſs, da bei der Reduktion von Isochinolinderivaten die Hydrierung im Pyridinkern erfolgt. Nach dieser Formel enthält Tetrahydropapaverin ein asymm. Kohlenstoffatom und muſs demnach in zwei enantiomorphe Komponenten gespalten werden können.

II. 

Zur Spaltung äuſserlich kompensierter Basen wendet man meist die Darst. der Dextrotartrate an. Die Vff. ziehen hierfür die Salze der Dextrobromcamphersulfons. vor, da sie stärker ist als Weins. und deswegen leichter isolierbare Salze geben wird, und da sie ferner als einbasische S. nur eine Reihe von Salzen giebt. Die freie S. wurde aus dem Ammonsalz durch Überführung in das Bariumsalz und Ausfällung des Bariums mit der berechneten Menge Schwefels. dargestellt. Das Tetrahydropapaverin wurde mit einem kleinen Überschuſs der S. in wss. Lsg. gekocht, bis es vollständig gelöst war. Aus der h. Lsg. krystallisieren beim Erkalten lange Nadeln des Salzes von l-Tetrahydropapaverin. Beim Eindampfen erhält man noch mehr von diesem Salze, dem sich aber immer gröſsere Mengen des Salzes der d-Base beimengen. Beide Salze können leicht durch Krystallisation aus sd. W. getrennt werden.

l-Tetrahydropapaverin-d-bromcamphersulfonat, $C_{20}H_{25}NO_4 \cdot C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3H$, krystallisiert leicht aus W., in dem es in der Kälte wl. ist, in langen, farblosen, wasserfreien Nadeln, F. 295—298° unter Zers., wl. in absolutem A., unl. in den anderen organischen Lösungsmitteln. In 0,3%iger Lsg. in absolutem A. hat es $[\alpha]_D$ —30°. *d-Tetrahydropapaverin-d-bromcamphersulfonat* scheidet sich aus der Lsg. als unkrystallisierbares Harz aus, das beim Trocknen ein sprödes, amorphes Pulver giebt.

l-Tetrahydropapaverin, $C_{20}H_{25}NO_4$, erhält man beim Abkühlen einer h. Lsg. des Salzes der d-Säure, die mit überschüssigem Ammoniak versetzt ist. Es krystallisiert aus sd. verd. A. in kleinen farblosen, wasserhaltigen, 6-seitigen Tafeln, F. 223°. Die Basis steht senkrecht auf der spitzen Bissectrix des sehr kleinen Winkels der optischen Axen. Die Doppelbrechung ist negativ. In einer Lsg. von 0,7987 g in 25 ccm Chlf. ist $[\alpha]_D$ —149,5°. Das *d-Tetrahydropapaverin*, wird aus dem Salz der d-Säure abgeschieden; es gleicht der Isomeren abgesehen von der entgegengesetzten Drehung vollständig. *Inaktives Tetrahydropapaverin*, F. 200—201°, ist bei gewöhnlicher Temperatur von den optisch aktiven Bestandteilen vollständig verschieden und demnach im Sinne der Definition von KIPPING und POPE (J. Chem. Soc. London **71**. 989; C. **97**. II. 404. 563) eine racemische Verb. Es krystallisiert aus einem Gemisch gleicher Mengen der aktiven Isomeren in verd. alkoh. Lsg. Die Salze der racemischen und aktiven Base werden noch näher untersucht. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. No. 194. 122—23. [5/5*.].) BODLÄNDER.

Fr. N. Schulz, *Die Bindungsweise des Schwefels im Eiweiſs.* Zur Bestimmung des bleischwärzenden Schwefels wurde, um die Oxydation durch den Luftsauerstoff auszuschlieſsen, entweder fein geraspeltes Zink zugesetzt oder das Kochen in einer Leuchtgasatmosphäre vorgenommen. Nach Ansäuern mit Essigs. wurde filtriert, ausgewaschen u. das Filter mit Soda u. Salpeter verschmolzen. Die Lsg. der Schmelze

wurde nach Durchleiten von Kohlens. filtriert, im Filtrate nach mehrmaligem Abdampfen mit Salzs. die Schwefels. als Bariumsulfat bestimmt. Nach dieser Methode bei Anwendung von Zink wurde erhalten aus Thioessigs. und Sulfoharnstoff der gesamte Schwefel, aus Thiosulfat, Cystin und Cysteïn die Hälfte des Gesamtschwefels. Im krystallisierten Serumalbumin (Pferd), krystallisierten Eieralbumin, krystallisierten Oxyhämoglobin (Pferd), Globin (Pferd), Globulin (Pferd) wurden gefunden:

	Serum-albumin	Eier-albumin	Hämo-albumin	Globin	Globulin
a. Gesamtschwefel	1,89%	1,18%	0,43%	0,42%	1,38%
b. Abspaltbarer Schwefel .	1,28%	0,49%	0,19%	0,2%	0,63%
a : b.	3 : 2,03	2 : 0,83	2 : 0,88	2 : 0,95	2 : 0,91

(Ztschr. physiol. Ch. **25**. 16—36. 10/5. [17/2.] Strafsburg. Physiolog.-chem. Institut.) SIEGFRIED.

Otto Folin, *Über die Spaltungsprodukte der Eiweifskörper. Erste Mitteilung. Über einige Bestandteile von Witte's Pepton.* Zu einer ausdialysierten, 10%ig. Lsg. von WITTE's Pepton wird eine konz. Lsg. von Kupferacetat gesetzt, bis kein Nd. mehr entsteht. Am folgenden Tage wird der klebrige Bodensatz mit verd. Essigs. gel., die filtrierte Lsg. bis zur beginnenden Biuretrk. neutralisiert, wodurch ein Nd. entsteht, der durch Zusatz von Kupferacetatlsg. vermehrt wird. Der so erhaltene Nd. wird in möglichst wenig Essigs. gel. und durch Schwefelwasserstoff entkupfert. Aus dem Filtrate vom Schwefelkupfer wird durch Bleiacetat ein Nd. gefällt, der aus den Bleiverbb. einer in Essigs. l. und einer in verd. Essigs. swl. Albumose besteht. Letztere stimmt mit dem von MEISSNER (Zeitschr. f. rationelle Med. **12**. 57) beschriebenen Metapepton und der Akroalbumose KÜHNE's (Z. Biolog. **30**. 222; C. **93**. II. 1095) überein. In dem Filtrate von der Bleiacetatfällung ist eine Albumose enthalten, deren Lsg. nicht durch Salpeters. gefällt wird

Eine Deuteroalbumose stellt Vf. aus WITTE's Pepton auf folgende Weise dar: Zu einer 10—12%ig. WITTE's Peptonlsg. wird ein Gemisch von Kupferacetat und Kupferoxydhydrat, bis kein Nd. mehr entsteht, gegeben. Nach Zusatz eines halben Vol. A. wird am folgenden Tage filtriert, das durch Schwefelwasserstoff entkupferte Filtrat mit Ammoniak und Bleiacetat ausgefällt. Das Filtrat der Bleifällung wird viermal mit Ammonsulfat gesättigt, die vom Ammonsulfat durch Ätzbaryt befreite Albumose wird aus der wss. Lsg. durch A. gefällt. Diese Deuteroalbumose enthielt ca. 0,25% S, keinen bleischwärzenden Schwefel. — Eine Lsg. der Deuteroalbumose in Pepsinsalzs. veränderte nach zweitägigem Stehen ihr optisches Drehungsvermögen nicht, weshalb Vf. diese Deuteroalbumose als ein Endprod. der Pepsinverdauung bezeichnet. — Vf. glaubt, dafs das Carniferrin durch Eisenoxydhydrat vom Ref. gewonnen sei, und dafs deshalb die aus ihm dargestellte Fleischs. durch mitgefällte Albumosen verunreinigt sei. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 152—64. [23/3.] Marburg. Physiologisches Institut.) SIEGFRIED.

C. Paal, *Zur Kenntnis der Glutinpeptonsalze.* Es wurden die Zus. und das Molekulargewicht der freien Glutinpeptone und ihrer Salze bestimmt, die nach der früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1202; C. **92**. I. 822) angegebenen Methode aus Leim dargestellt worden waren. Es ergaben sich Molekulargewichte von ca. 300. Durch Diffusion wurden die freien Peptone und die Salze in Fraktionen zerlegt, deren Molekulargewichte zwischen 200 und 500 liegen. Durch Phosphorwolframs. wurden aus den Lsgg. nur die Propeptone und Peptone gefällt. Es blieben Stoffe

zurück, die deutlich die Biuretrk. zeigten und durch Ä. aus alkoh. Lsg. als gummiartige Massen gefällt wurden. Bei gemäfsigter Einw. von Salzs. auf Gelatine wird deren Hauptmenge peptonisiert, und nur ein kleiner Teil wird weiter zu Prodd. hydrolysiert, die zwischen den eigentlichen Peptonen u. den letzten Spaltungsprodd. der Gelatine, den Amidoss. stehen. Aus dem Glutinpepton wurde eine Barium- und eine Eisenverb. dargestellt. Bei Ausschlufs von W. findet eine nennenswerte Einw. von Salzs. auf alkoh. Lsgg. der Peptonsalze nicht statt, und nur bei Ggw. von W. schreitet die Peptonisation weiter. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 956—66. 9/5. Erlangen. Pharmaz.-chem. Institut.) BODLÄNDER.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* 27. **Gullow Pedersen**, *Beiträge zur Kenntnis der Aloë.* Harz der Barbadosaloë. Dasselbe wird durch Digerieren von Barbadosaloë mit A., wobei das meiste *Barbaloïn* krystallinisch zurückbleibt, und wiederholtes Ausfällen mit schwach saurem W. gereinigt und bildet ein hellbraunes, in A., NH_3, verd. Alkalien und Kaliumcarbonatlsg. l., in W., Ä., Bzl., Chlf. etc. unl. Pulver. Es besteht aus dem *Aloresinotannolzimmtsäureester* u. läfst sich durch Alkalien (oder $NaHCO_3$-Lsg. im Autoklaven) verseifen. Das *Aloresinotannol* ist ein Harzalkohol, $C_{22}H_{24}O_4(OH)_2$, schwach aromatisch riechendes, graubräunliches Pulver, ll. in Kalilauge, NH_3, A., konz. H_2SO_4, swl. in Ä., Chlf., Bzl., Essigäther. Seine *Benzoylverbindung*, $C_{22}H_{24}O_4(OC_6H_5CO)_2$, ist ein schwarzbraunes, in Chlf. ll., in Ä. und A. unl. Pulver. Entgegen den Angaben von EIGEL konnte *p-Cumarsäure* aus Barbadosaloë nicht dargestellt werden. — Das Harz der Capaloë ist der *Aloresinotannol-p-cumarsäureester*.

Die Aloësorten (ausgenommen Aloë soccotrina liquida und Natalaloë) geben nach BORNTRÄGER beim Behandeln mit Bzl. oder Bzn. einen gelben Körper an das Lösungsmittel ab, der in NH_3 mit kirschroter Farbe l. ist. Diese Rk., welche auch wss. Auszüge anderer Drogen (z. B. Rhabarber) geben, wird in der Aloë durch das *Emodin* bedingt und scheint für sämtliche *Methyloxyanthrachinone* charakteristisch zu sein. — Reines, mit Ä. behandeltes *Aloïn* dagegen giebt die Rk. nicht. — Das Emodin, $C_{15}H_{10}O_5$ (aus der von Harz und Barbaloïn befreiten wss. Lsg. der Barbadosaloë durch Ausschütteln mit Ä. dargestellt) konnte auch aus Capaloë isoliert werden und bildet, aus A. kryst., kleine, orangegelbe, sublimierbare (im CO_2-Strom) Nadeln, F. 216° (unkorr.), ll. in Ä., Bzl., h. A. Es besitzt abführende Wirkungen.

Barbaloïn, $C_{16}H_{16}O_7$. Das bei Darst. des Reinharzes (aus Barbadosaloë) zurückbleibende Rohaloïn wird durch Lösen in A. u. Ausfällen mit W., Absaugen, Trocknen, Waschen mit Ä. und Umkrystallisieren aus 70%ig. A. gereinigt. Es bildet ein hellgelbes, in W., wss. Alkalien, NH_3, A. etc. lösl. Pulver, F. 147°, welches beim Stehen in alkoh. Lsg. an der Luft (auch beim Schütteln mit starkem NH_3 oder beim Kochen mit 10%ig. KOH unter Einleiten von CO_2-freier Luft) partiell in Emodin übergeht und dann die BORNTRÄGER'sche Rk. wieder giebt. Es enthält keine Methoxylgruppen (nach ZEISEL), ist sehr hygroskopisch u. krystallisiert mit $3H_2O$. Über H_2SO_4 gehen $1^1/_2$, bei 100° 2, bei 110° 3 Mol. W. fort. Das Barbaloïn geht bei Einw. von verd. H_2SO_4 (4-stünd. Erhitzen mit der 20-fachen Menge 5%ig. H_2SO_4 auf 130° bei 50 Atmosphären Druck, welcher durch Zuleiten von komprimierter CO_2 erreicht wird) vollständig in *Alonigrin*, $C_{22}H_{18}O_8$, schwarzes Pulver, über, welches durch Lösen in 10%ig. NH_3, Fällen der h. Lsg. mit HCl und Auswaschen mit w. W. gereinigt wird. Das Alonigrin ist in Alkalien und kohlensauren Alkalien, Chinolin, Toluidin l., swl. dagegen in den üblichen organischen Lösungsmitteln u. entsteht ebenfalls bei Einw. der Kalischmelze auf Barbaloïn. — *Socaloïn*, $C_{34}H_{38}O_{15} + 5H_2O$ (aus h. A.), aus Aloë soccrotrina liqu. freiwillig ausgeschieden, bildet gelbe Krystalle, welche die BORNTRÄGER'sche Rk. erst nach einigem Stehen an der Luft (in Lsg., B. von Emodin) geben. — Zus. der *Barbadosaloë*: Aloresinotannolzimmt-

säureester 12,65%, Barbaloïn 12,25%, Emodin 0,15%, Asche 1,75%, Wasser 10,5%, amorphe, in W. l. Bestandteile 62,7%. (Arch. der Pharm. **236**. 200—12. 5/5. [18/3.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

Medizinische Chemie.

Heine & Comp., *Gonorol.* Unter diesem Namen bringt die Firma die alkoh. Bestandteile des ostindischen Sandelholzöles in den Handel. Dieselben besitzen die medizinisch günstigen Wirkungen des Öles, ohne schädliche Einflüsse (Magenbeschwerden, Nierenaffektionen etc.) auf den Organismus zu äufsern. (Apoth.-Ztg. **13**. 252. 9/4.) v. SODEN.

Bornstein, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkungen des Saccharins.* Abweichend von den bisherigen Erfahrungen konstatierte Vf. durch Verss. an sich selbst, bei welchen er neben der gewohnten Nahrung 10 Saccharintabletten, aus Saccharin und Natriumdicarbonat bestehend, entsprechend 0,25 g Saccharin täglich nahm, oft diarrhöische Entleerungen. Im Kote waren N u. Fette in gröfserer Menge, als an saccharinfreien Tagen nachzuweisen, während im Harne die entsprechende N-Menge fehlte. Vf. empfiehlt deshalb eine genaue Beobachtung der Saccharin nehmenden Diabetiker darauf, ob etwaige Dispepsien nicht auf das Saccharin zurückzuführen sind. (Klin. therap. Wochenschr. **1898**. 587; Apoth.-Ztg. **13**. 301. 30/4.) PROSKAUER.

Oscar Loew, *Über die Giftwirkung einiger Derivate des Hydrazins.* Vf. setzt zunächst die Prinzipien auseinander, welche ihn bei seinen Forschungen über die Giftwirkung und ihre Beziehung zur Konstitution des lebenden Protoplasmas leiten. Das geeignetste Material zum Studium dieser Verhältnisse ist nach seiner Ansicht zunächst nicht der komplizierte Organismus der bisher vorzugsweise studierten höheren Tiere, sondern die niederen Tiere und Pflanzen. Aus bereits vorhandenen Beobachtungen und eigenen Verss. hat Vf. die Regel abgeleitet, dafs solche Körper, welche auf Aldehydgruppen oder auf labile Amidogruppen leicht einwirken, auch Gifte für alles Lebende sind. Vf. schlofs daraus, dafs auch die lebende Substanz durch Vorhandensein von Aldehyd- u. Amidogruppen charakterisiert sei, u. weiter, dafs gerade die leichte Veränderlichkeit des lebenden Protoplasmas auf dem Vorhandensein dieser Gruppen in den dasselbe zusammensetzenden labilen Proteïnstoffen bestehe. (Vergl. O. LOEW, Natürliches System der Giftwirkungen 1893.) Vf. hat früher gefunden, dafs Hydrazin und Phenylhydrazin sehr starke Gifte sind. Er studiert nunmehr folgende Derivate des Hydrazins, welche mit Aldehyden leicht reagieren:

Semicarbazid, *Amidoguanidin* und *Brenzkatechinmonokohlensäurehydrazid.* Die Verss. wurden mit Infusorien u. Flagellaten, mit Algen, Spirogyren einigen Phanerogamen, Bakterien und mit Bierhefe ausgeführt. Im ganzen wurde konstatiert, dafs die genannten Hydrazinderivate giftig für Pflanzen und niedere Tiere sind. Semicarbazid u. Amidoguanidin wirken schwächer, Brenzkatechinmonokohlensäurehydrazid ungefähr ebenso stark wie das freie Hydrazin. Das freie Semicarbazid ist ein intensiveres Gift als das salpetersaure Amidoguanidin. (Chem.-Ztg. **22**. 349 bis 351. 30/4.) MEYER.

Fritz Meyer, *Untersuchungen über die Toxicität des Harns und Milzextraktes bei Carcinom.* Vf. kann in einer Reihe von Fällen die schon früher gemachte Angabe bestätigen, dafs die Giftigkeit des Urins bei Carcinom eine wesentlich erhöhte ist. Andere Krankheiten zeigen zwar auch eine erhöhte Uringiftigkeit, doch steht sie, wenigstens in den vom Vf. unters. Fällen, wie fieberhafte Phthise, Sepsis, perniciöse Anämie, nicht im Verhältnis zu der bei Carcinom beobachteten. Beim Eintritt

oder im Verlaufe des Comas sank plötzlich die Giftigkeit; Kochen verminderte gleichfalls die Giftigkeit sofort um ein Beträchtliches. Von den Organen besafs das Extrakt der Milzen Carcinomatöser eine sehr hohe Giftigkeit, höher als dasjenige aus der Milz anderer Kranken. (Diss. Berlin 12/10. 1897. I. Med. Klinik. Univers. Berlin.) PROSKAUER.

Wilhem Rosenstein, *Über den Einfluſs der Nahrung auf die Zuckerausscheidung beim Kohlenoxyddiabetes.* Nach STRAUB entsteht der nach CO-Vergiftung im Harn auftretende Zucker aus Eiweifs; derselbe kann sowohl aus verfüttertem, als auch aus dem vom Körper abgegebenen Eiweifs herstammen. Vf. fand, dafs hochgradige Eiweifsverarmung des Organismus das Auftreten der Glykosurie verhindert; diese Verarmung trat bereits bei Nahrungsentziehung nach 3 Tagen auf. Bei Zufuhr eiweifsarmer, kohlehydratreicher Nahrung können mehrere Wochen vergehen, bis die Glykosurie verschwindet. — Unter den durch Pankreasverdauung des Fibrins gewonnenen Prodd. kann den Pankreaspeptonen ein Einfluſs auf die Zuckerbildung nicht zuerkannt werden. Dagegen tritt nach Zufuhr der in A. l. Verdauungsprodd. unter dem Einfluſs der CO-Vergiftung eine Glykosurie auf. Diese Wirkung findet auch dann statt, wenn das Versuchstier vor dem Vers. gehungert hat. (Diss. Berlin. 26/10. 1897. Pharmakol. Inst. Univ. Strafsburg i. E.) PROSKAUER.

Eug. Choay, *Über die Aktivität des Pankreatins.* Vf. prüfte das nach dem französischen Codex hergestellte Pankreatin auf sein proteolytisches, amylolytisches u. fettlösendes Vermögen. Letzteres wurde nach der Methode von HANRIOT unter Verwendung von Monobutyrin ermittelt. Verglichen wurden die Resultate mit einem Pankreatinpräparat, dessen Lsg. im Vakuum eingedampft worden war. Die geprüften, nach dem französischen Codex hergestellten Handelspräparate von Pankreatin, die durch Extraktion der Pankreasdrüse bei Temperaturen bis 45° u. darauf erfolgtes Eindampfen unter 38° erzeugt waren, unterschieden sich von dem im Vakuum eingedampften nur durch ihr Verseifungsvermögen; dieses war bei den ersteren Präparaten 10-mal schwächer, als beim letzteren. Jedenfalls empfiehlt Vf. für die Darst. des Pankreatins die Konzentration des Extraktes im Vakuum. (J. Pharm. Chim. [6] **7**. 418—422. 1/5. [6/4*.] Societé de Pharm.) PROSKAUER.

Ludwig Bremer, *Anilinfarbenproben des Harns bei Diabetes.* Analog dem differentialdiagnostischen Verhalten gewisser Anilinfarben diabetischem Blut gegenüber, welches Vf. beschrieb, ist ein solches auch für Diabetesharn nachweisbar. Auch hier, wie dort, handelt es sich nicht um die Anwesenheit oder Abwesenheit von Zucker. Der normale, mit Gentianaviolettpulver überschichtete Urin hält den Farbstoff schwimmend u. färbt sich höchstens nur schwach; der diabetische Harn dagegen färbt sich. Die Farbe verschwindet hier beim Schütteln nicht. Am besten tritt die Erscheinung mit Gentianaviolett B Merck auf. Es empfiehlt sich, die Harne auf Körpertemperatur zu bringen, namentlich wenn man mit einem Farbstoff anderer Herkunft arbeitet. Säure-, Alkali- oder Zuckergehalt sind nicht die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens. Von den vom Vf. zur Blutprobe empfohlenen Farbstoffen scheint Congorot auch verwendbar zu sein, Methylblau dagegen nicht. Tropäolin, Benzopurpurin und Dinitroresorcin sind leichter l. in (erhitztem) nicht diabetischem Harn, als in diabetischem, verhalten sich also umgekehrt, wie Gentianaviolett.

Vf. schreibt das eigentümliche Verhalten der Anilinviolette den in normalem Harn vorhandenen reduzierenden Stoffen zu, die der Diabetesharn nicht besitzt; das Verschwinden der violetten Wolken im nicht diabetischen Harn deutet auf die B. von Leukoverbb. hin. — Mit Äthylenblau färbt sich diabetischer Harn blau, normaler grün. Bei letzterem beobachtet man, sobald D unter 1,015 liegt, blaue und grüne Farbstofffäden, die sich nach der Tiefe ziehen. Nähert sich D derjenigen des W., so sieht man oft 3 Farben: grün, blau und rot.

Vf. glaubt nicht, dafs die obigen Proben einen diagnostischen Wert besitzen; sie können aber in zweifelhaften Fällen wohl ausschlaggebend sein. (Centr.-Bl. f. innere Med. **19**. 307—9. St. Louis Miss.) PROSKAUER.

W. Bruner, *Über den Wasser- und Alkaligehalt des Blutes bei Nephritis und Urämie.* Vf. hat in 33 Fällen der Unters. von Nephritisblut für die Menge der festen Bestandteile nur einmal eine normale Zahl erhalten (normaler Gehalt auf Gesamtblut 21,5—22,5%); 4-mal betrug sie 20,04—20,7%, in allen übrigen Fällen zwischen 17—19%. Noch gröfser ist die Blutverdünnung bei Urämie, wo die festen Stoffe bis auf 14,8% zu sinken vermögen. In einer Tabelle hat Vf. die gewonnenen Analysenzahlen zusammengestellt, aus denen hervorgeht, dafs das Nephritisblut sich durch eine deutliche Tendenz zur Abnahme des Natriumgehaltes charakterisiert. (Centr.-Bl. f. innere Med. **19**. 449—61. Warschau.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Th. Pfeiffer und **O. Lemmermann**, *Über Denitrifikationsvorgänge.* Vff. führten im Anschlufs an KÜNNEMANN's Unterss. „über denitrifizierende Mikroorganismen" (Landwirtschaftliche Versuchsstation **50**. 65) Stoffwechselunterss. mit denselben Mikroorganismen aus. Die Bestimmungen der produzierten Gasmengen erforderten die Konstruktion eines eigenen App. Die ersten Unterss. wurden mit der von KÜNNEMANN aus Pferdekot und Stroh gezüchteten Form, welche als eine Varietät der von BURRI u. STUTZER als Bacillus denitrificans II. bezeichneten Form erkannt wurde, in GILTAY'scher Nährlsg. angestellt. Die Menge des in elementarer Form abgespaltenen Stickstoffs betrug rund 90% des zugesetzten Nitratstickstoffs. Vff. sind der Ansicht, dafs die Denitrifikation graduell verlaufen kann, wobei die Varietäten des Bacillus denitrificans II. oder geringfügige Unterschiede in der Versuchsanordnung im Spiel sein sollen. Unter den Gärprodukten wurde CO_2 in deutlich feststellbaren Mengen nachgewiesen. Das Auftreten derselben ist aber nicht unbedingt nötig. Bei Verwendung von Nitratbouillon stellte sich die Menge der durch Bacillus denitrificans II. in elementarer Form abgespaltenen N höher als bei Benutzung von GILTAY'scher Nährlsg. (etwa 95,5%). Desgleichen enthielten die Gärprodd. erheblich mehr CO_2 (31,2%). Aufserdem wurde in diesem Falle das Auftreten von H konstatiert. Bezüglich des Verhaltens der verschiedenen von KÜNNEMANN isolierten Bakterien verschiedenen Gasen gegenüber wurde festgestellt: 1. dafs H bei sämtlichen Formen in geringem Grade eine Verzögerung des Denitrifikationsprozesses bewirkt. Die betreffenden Mikroorganismen können offenbar ohne Zufuhr von elementarem O gedeihen, indem sie den zum Lebensprozefs nötigen O dem Salpeter entnehmen. Beim Beginn ihrer Entw. scheint ihnen jedoch die Ggw. von Luft förderlich zu sein, indem sie dann früher die Fähigkeit erlangen, den Salpeter zu zerlegen. In diesem Sinne sind sie also „facultativ anaerob". — 2. In einer Atmosphäre von reiner CO_2 vermögen die fraglichen Bakterien nicht zu wachsen. — In ihrem Verhalten gegen Luft, bezw. reinen O sind die verschiedenen Arten nicht gleich. Die diesbezüglichen Unterss. sind noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. und Ärzte **1897**. II. 101—4; Landw. Vers.-Stat. **50**. 115—42. Jena. Landw. Vers.-Stat. u. agrikult.-chem. Labor. d. Univ.) HAEFCKE.

Ferdinand Polzenius, *Kalkgehalt des Bodens und die Nitrifikation.* Vf. stellte eine Reihe von Laboratoriumsverss. an, indem er in gläsernen Schalen 200 g Boden mit und ohne Zusatz von $CaCO_3$ und mit verschiedenen Stickstoffdüngern angefeuchtet längere Zeit stehen liefs. Darauf wurden alsdann die verschiedenen Stickstoffformen quantitativ bestimmt und gefunden, dafs bei Anwendung von Stickstoffdüngung in Form von organ. Verbb. es weniger daran liegt, ob der im Boden enthaltene Kalk in Form von Carbonat oder in anderer Form vorhanden ist. Da-

gegen muſs bei Anwendung von Ammoniumsulfat darauf geachtet werden, daſs der Boden wenigstens einen Teil seines Kalkes als Carbonat enthalte, da ein Kalkgehalt, der 0,3% CaO weit übertrifft aber in anderer Form als das Carbonat vorhanden ist, zur Nitrifikation des Ammoniumsulfates nicht ausreicht. Man muſs also bei der chemischen Bodenanalyse auch den kohlensauren Kalk bestimmen. (Ztschr. landw. Vers.-Wesen Österr. 1. 235—40. Krakau. Agrikult.-chem. Labor. der jagellonischen Universität.) HAEFCKE.

P. P. Dehérain, *Über die Ammoniakverluste bei der Verarbeitung des Düngers.* Das mit sehr groſsem Wertverlust verknüpfte Entweichen von Ammoniak kann dadurch vermieden werden, daſs man das Entweichen der das Ammoniak bindenden Kohlens. vermeidet. Aus einem in Gärung befindlichen Düngerhaufen, welcher reichlich CO_2 entwickelt, findet kein Ammoniakverlust statt, es ist daher vorteilhaft, so oft als möglich den Dünger aus den Ställen fort u. dorthin zu bringen. Aus demselben Grunde sind alle Zusätze, welche die Gärung verlangsamen, schädlich. Auch der Urin muſs aus den Ställen in eine Jauchegrube hinausgespült werden, die möglichst mit der CO_2-haltigen Atmosphäre in Berührung steht. Es ist ebenso vorteilhaft, den Dünger mit der Jauche zu übergieſsen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1305—10. [9/5.*].) POSNER.

W. Schneidewind, *Ein Düngerkonservierungsversuch.* Vf. stellte einen Konservierungsvers. an mit dem von 9 Kühen während einer Periode von 11 Tagen produzierten Dünger. Als Konservierungsmittel dienten Mergel mit 17% $CaCO_3$, Mergel mit Torf und Natriumdisulfat. Der Vers. ergab folgende Resultate: 1. Die Stickstoffverluste des Stalldüngers im Tiefstall erwiesen sich als sehr geringe; sie betrugen bei Verss. mit Masttieren, wenn der Dünger sofort nach Beendigung der Verss. untersucht und verwendet wurde 13,2% des Gesamtstickstoffs, gleichgültig ob der Vers. im Sommer oder Winter ausgeführt wurde. — 2. Blieb der Dünger in der warmen Jahreszeit 4 Wochen nach Entfernung der Tiere liegen, so stieg der Verlust auf 34,8% des Gesamtstickstoffs. — 3. Auf einer gewöhnlichen Düngerstätte stieg der Verlust auf 37,4%. — 4. Auf einer überdachten Düngerstätte war der Verlust annähernd derselbe, weil er zu trocken wurde. — 5. Beim Lagern des Düngers gehen erhebliche Mengen seiner einfacheren Stickstoffformen in die komplizierten Stickstoffformen des Eiweiſses und eiweiſsähnlicher Körper über, und zwar in dem Tiefstalldünger mehr als in dem Flachstalldünger. — 6. Ein geringer Überschuſs von 0,5% Schwefels. dem 136 Tage im Tiefstall lagernden Dünger zugesetzt, verwandelte ansehnliche Stickstoffmengen der Eiweiſsstoffe in Ammoniakverbb. — 7. Verss. mit Mastlämmern im Tiefstall ergaben, daſs die Erhaltung des N auch hier eine befriedigende ist ohne Konservierungsmittel, wenn der Dünger sofort nach der Entfernung der Tiere untersucht, bez. verwendet wird, im anderen Falle aber mehr oder minder erhebliche Verluste auftreten. — 8. Zur Erhaltung des Stickstoffs des Stalldüngers bewährte sich vorzüglich ein Zusatz von 30% Mergel, welcher den Stickstoffverlust von 22,6% auf 9,9% herabdrückte, und noch besser ein Zusatz von 30% Mergel und 2% Torfstreu, wodurch die Verluste auf 6,1% erniedrigt wurden. Am besten wirkte das Natriumdisulfat in Mengen, welche 1,5% freier Schwefels. entsprechen, wodurch der Verlust an N auf 1,3% herabgemindert wurde. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **40**. 205—8. 11/5. Halle. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

M. Märcker, *Zuckerrübendüngungsversuch der Versuchswirtschaft Louchstädt 1895/96.* Der Vers. ergab folgende Resultate: 1. Die gleichmäſsige Verteilung der Feuchtigkeit des Jahres 1896 hat eine hohe Ernte und ausgezeichneten Zuckergehalt ergeben. Das durch keinerlei Dürre und darauffolgenden Regen unterbrochene gleichmäſsige Wachstum und die Erhaltung der vollen Blattmenge von Anfang bis zu Ende begünstigten den hervorragenden Zuckergehalt. — 2. Die verschiedenen ange-

bauten Sorten unterschieden sich weniger in der Menge der entwickelten Wurzeln als in der Blattmenge. Es entsprach jedoch nicht der höchsten Blattmenge auch überall der höchste Rübenertrag. — 3. Eine gewisse Beziehung scheint zu bestehen zwischen der Blattmenge und dem Zuckergehalt, welche im grofsen und ganzen grundsätzlich zum Ausdruck kam. — 4. Die Unterlassung der Stickstoffdüngung verminderte den Ertrag sehr erheblich. — 5. Die Kopfdüngung hatte keinen Einfluſs auf den Zuckergehalt der Rüben. Vielleicht ist derselbe nicht hervorgetreten, weil die Verhältnisse für die Ausbildung des Zuckers im Jahre 1896 so besonders günstige waren. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **40**. 189—98. 4/5. Halle. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Mineralogische und geologische Chemie.

O. Mügge, *Über Translationen und verwandte Erscheinungen in Krystallen.* Vf. dehnt die Unterss., die er zuletzt am Eis (Jahrb. f. Mineral **1895**. II. 211) angestellt hat, auf eine groſse Anzahl anderer Körper aus. Er beobachtete Translation am Kaliummanganchlorür, Cyanit, Brombarium, Augit, Lorandit, Miargyrit, Gips, Vivianit u. Kobaltblüte, Glimmer, Wolframit, Antimonglanz, Wismutglanz, Auripigment, Anhydrit, Bronzit, Columbit, Baryt, Eis, Graphit und Molybdänglanz, Brucit, Kalkspat, Bleiglanz, Steinsalz und Sylvin, sowie Salmiak. Da alle diese Körper in Bezug auf ihre Kohäsionseigenschaften auſserordentlich von einander abweichen, werden für den Zusammenhang der letzteren mit der Translationsfähigkeit nur Vermutungen ausgesprochen, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. Das Mikroskop konnte die Annahme bruchloser Umformung der Gesteine, welche eine Annäherung an den flüssigen Zustand voraussetzte, nicht bestätigen, zeigt aber, daſs die Umformung durch bruchlose Biegungen, wie sie durch Translation erklärlich werden, unterstützt wird. (Jahrb. f. Mineral. **1898**. I. 71—158. Königsberg.) HAZARD.

L. Bourgeois, *Ein krystallisiertes Uranphosphat.* 5 g Monoammoniumphosphat u. 18 g krystallisiertes Urannitrat geben in wss. Lsg. einen mikrokrystallinen Nd. Wird derselbe dekantiert, mit 500 g W. bis zum Sieden erhitzt und durch Zusatz kleiner Mengen von HCl fast vollständig wieder in Lsg. gebracht, so scheiden sich aus h. abfiltrierten Fl. nach einigen Tagen Krusten von Uranphosphat ab. Ggw. von Calciumsalzen beschleunigt das Auskrystallisieren wesentlich, ohne jedoch die B. gröſserer Krystalle zu veranlassen. Nachdem eine derartige Lsg. 5 Jahre an der Luft gestanden hatte, war am Boden der tief gelb gewordenen Flüssigkeit eine Druse entstanden, deren gelbe, durchsichtige, 2—3 mm lange Krystalltäfelchen die Formel $PO_4(UO_2)H + 4H_2O$ besaſsen. In parallel polarisiertem oder konvergentem Licht zeigten sich die Täfelchen doppelbrechend einaxig negativ und wiesen auſser der Basis (001) und einem Prisma (110) noch mehrere Pyramidenflächen (111), (229), (1. 1. 30) auf. Der Vergleich mit dem Uranit und diesem nahe stehenden Uranaten zeigt, daſs das Urandiphosphat sich zwar denselben nähert, doch sind die Winkeldifferenzen zu erheblich, als daſs von Isomorphismus die Rede sein könnte. (Bull. Soc. franç. Minéral. **21**. 32—39.) HAZARD.

A. Lacroix, *Die Formen des Pariser Gipses.* Der in mehreren Etagen des Pariser Tertiärs aus Lagunen zur Ablagerung gelangte und oberflächlich in der Regel in Silikate oder Carbonate übergeführte Gips bildet linsenförmige, einige Zehntel Millimeter bis 40 cm lange Krystalle, die durch gänzliches oder fast vollkommenes Fehlen von Flächen der Prismenzone charakterisiert sind. Vorherrschend weisen sie auf: (011), (031), $(\bar{2}03)$, $(\bar{2}33)$, $(\bar{5}49)$, $(\bar{1}11)$, $(\bar{2}11)$, $(\bar{2}34)$, $(\bar{1}5, 21, 26)$ etc., doch sind alle diese Flächen stets gerundet und haben oft geradezu unerkennbare Umrisse. Gröſsere Krystalle sind häufig nach $(\bar{2}01)$ auf dreierlei Weise verzwillingt. — Der zuckerkörnige Gips der Stöcke, in dem sich mitunter gröſsere, gewissermaſsen por-

phyrische Individuen einstellen, setzt sich aus winzigen, gleichmäfsig ausgebildeten, lentikulären Individuen zusammen, die entweder direkt an einander stofsen oder durch kalkiges, bez. mergeliges Bindemittel zusammengehalten werden. — Die in den oligocänen Mergeln auftretenden Gipskrystalle besitzen ebene Krystallflächen, — namentlich gilt dies von (110), ($\bar{2}$11), (010) — u. sind entweder nach der letztgenannten Fläche tafelig oder nach der Vertikalaxe gestreckt. Lentikulärer Habitus der Gipskrystalle findet sich gegenwärtig in den Salzgärten dort, wo jene sich aus konz. Sole ausgeschieden haben, während aus weniger konz. Mutterlaugen die zweite eben beschriebene Gipskrystallmodifikation entsteht. — An dem durch Umwandlung des Pyrits entstandenen Gips walten (010), (110) u. ($\bar{2}$11) in normaler Ausbildung vor. Die Krystalle sind sehr häufig nach (010) tafelig. Sonst treten noch (011), (031), ($\bar{2}$03) u. a. auf. Zwillinge nach (100) sind nicht selten. — Aus Gipslgg. erneut zum Absatz gelangte Gipskrystalle weisen bald diese, bald jene Formen auf, besitzen also keinen ausgesprochenen Krystallhabitus. (Bull. Soc. franç. Minéral **21**. 39—43.) HAZARD.

F. Wallerant, *Fluorit*. Um die Ursache der am Flufsspate zwar längst beobachteten, jedoch bisher in befriedigender Weise noch nicht klar gelegten optischen Anomalien zu ermitteln, unterzog Vf. eine Anzahl von Würfeln u. Oktaedern dieses Minerales einer eingehenden krystallographisch-optischen Unters. Die zierlichen, im Tertiär des Pariser Beckens auftretenden Fluoritwürfel bauen sich ebenso wie diejenigen von WEARDEL aus lauter parallel den Würfelflächen auf einander geschichteten Lamellen auf, durch die der ganze Würfel also in sechs Pyramiden zerlegt wird deren Basen die Flächen des Würfels sind, und deren Spitzen in dessen Zentrum fallen. Durch Abspalten gelang es wiederholt, aus dem Würfel einzelne derartige Pyramiden mit vollständig glatten Flächen bloſszulegen, die alsdann krystallographisch genommen gerade Prismen mit quadratischer Basis darstellen. Gewöhnlich sind die Prismenflächen aber nicht gerade, sondern krumm oder treppenförmig, so daſs die Nachbarpyramiden mit einander verzahnt erscheinen. Jede derartige Pyramide läſst sich nun wieder mechanisch und optisch in vier Tetraeder teilen, deren also der ganze Würfel 24 enthält. Eine ähnliche Teilung zeigten zwischen gekreuzten Nikols Oktaeder von Altenberg und die früher durch BECKE (TSCHERMAK's Mitt. **11**. 349 bis 437. 1890) untersuchten von Andreasberg. Bei diesen bilden die Oktaederflächen die Basis u. dessen Zentrum die Spitzen der aus ihm resultierenden acht Pyramiden. Die Unters. der isolierten Krystallteile ergab, daſs die Krystallm. drei Krystallsystemen angehört: dem regulären, dem hexagonalen und dem monoklinen. Wegen der Details in der krystallographischen Anordnung dieser molekularen Modifikationen des CaF_2, welche sich bei den verschiedenen Vorkommnissen in der mannigfachsten Weise gegenseitig verdrängen und vertreten, sei auf das Original verwiesen. Sie alle sind so verwachsen, daſs sie einen einheitlichen, gleiche Flächen, gleiche Spaltbarkeit, gleiche Symmetrieelemente — in dem Sinne, daſs die Symmetrieelemente der letztgenannten Systeme in dem erstgenannten zugleich mit existieren und dieselbe Lage zu dessen Flächen und Spaltungsrichtungen einnehmen — aufweisenden Krystall bilden können. Aus diesen Unterss. geht hervor, daſs die Ursache der am Fluorit wahrnehmbaren optischen Anomalien durch seinen Polymorphismus hervorgerufen wird. BECKE, welcher innere Spannungen als Ursache jener Erscheinungen betrachtet, schreibt die ungleiche Gestaltung der auf gewissen Zonen von ihm erzeugten Ätzfiguren der ungleichen Angreifbarkeit des Fluorites nach seinen verschiedenen Wachstumsrichtungen hinzu, welche letztere an sich ident seien. Diese Erklärung genügt nicht, um die vom Vf. wahrgenommenen optischen Thatsachen, namentlich die Erscheinung, daſs die die Altenberger Krystalle aufbauenden prismatischen Fasern sich durch die verschieden gefärbten Anwachsflächen hindurchziehen, zu erklären; dahingegen deckt sich des Vf's. Auffassung, wie im Original auseinandergesetzt ist, vollkommen mit den

von MALLARD, SOHNCKE etc. entwickelten Theorien. (Bull. Soc. franç. Minéral. **21**. 44—85.) HAZARD.

Paul Kersting, *Zur Charakteristik des Asbestes verschiedener Provenienz.* Der Asbest hat in den letzten 10 Jahren eine gesteigerte Bedeutung für die chemische Industrie gewonnen. Hauptsächlich Verwendung findet das Mineral als Filtrier- u. Dichtungsmaterial, zum Aufhängen von Auerstrümpfen und als Wärmeschutzmittel in Form von Geweben, Pappen etc. Vf. bespricht die Entstehung und das geologische Vorkommen des Asbests. Das Mineral ist aufserordentlich weit verbreitet; der beste und reinste Asbest findet sich in Oberitalien. Aufserdem wird neuerdings von kanadischen Gruben ein Asbest in den Handel gebracht, welcher dem italienischen ebenbürtig ist. Der südafrikanische Asbest ist erst in den letzten Jahren bekannt geworden; er stellt eine seidenartige, blaugraue bis blaue M. von aufserordentlicher Fadenlänge dar. Vf. hat diesen blauen Asbest sowie zwei verschiedene Canadaasbeste einer vergleichenden chemischen Unters. unterzogen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Canada I.	Canada II.	Afrika
SiO_2	39,04	41,56	43,61
Al_2O_3	Spur	3,42	0,21
Fe_2O_3	0,25	0,41	16,57
FeO	2,10	6,67	12,15
CaO	0,51	0,83	0,89
MgO	42,57	33,38	7,02
K_2O	0,09	0,11	3,06
Na_2O	0,22	0,30	2,14
P_2O_5	—	—	0,06
SO_3	0,10	0,08	0,06
H_2O	15,20	13,15	14,30
	100,08	99,91	100,07

Alle drei Proben kennzeichnen sich als wasserhaltige Magnesia-Eisenoxydulsilikate, also als Serpentinasbeste. Ihre Zus. entspricht bei I und II fast genau der des Serpentins $\left.\begin{matrix}MgSiO_3\\Mg_2SiO_4\end{matrix}\right\} + 2aq.$, während der afrikanische Asbest ein normales Eisenmagnesiasilikat $(MgFe)SiO_3 + aq.$ ist. Bei der Prüfung der drei Proben auf Säurefestigkeit durch Behandeln mit HCl wurden gel. bei:

I. 41,24 % II. 37,48 % III. 12,62 %.

Die Zugfestigkeit des afrikanischen Asbestes ist, wie schon früher festgestellt, eine ausgezeichnete. Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs das afrikanische Material an Feinheit, Weichheit und Spinnbarkeit das canadische übertrifft, und dafs seine Säurefestigkeit bedeutend gröfser ist. Dagegen zeigt er eine geringe Feuerfestigkeit, da er in Glühhitze vollkommen zerfällt. Man wird ihn daher zum Aufhängen von Glühkörpern nicht gebrauchen können, während er sich zur Herstellung von Säurefiltern besonders und auch für die anderen Verwendungsarten eignen dürfte. (Chem. Ind. **21**. 171—74. 1/5. [April.] Berlin. Königl. Techn. Hochschule. Technolog. Lab.) MEYER.

L. Darapsky, *Kubeït.* Mit dem Namen Kubeït bezeichnete Vf. hochrote Krystalle aus der Nähe des Loaflusses (Wüste Atacamah) und hielt dieselben für ein verunreinigtes Eisensalz. Jetzt erhielt Vf. von dem Mineral dicke, glasglänzende, langgezogene, rhombische oder monokline, sehr spröde und brüchige Doppelpyramiden, deren Zus. im Hüttenlaboratorium von Playa Blanca bei Antofagasta ermittelt wurde.

Es handelt sich danach um einen Eisenmagnesiaalaun, in welchem das Eisenoxyd als basisches Sulfat zu denken ist, etwa: $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 + 2(MgO \cdot SO_3) + 18H_2O$ oder besser als Sesquialaun, analog den an dieser Küste so häufigen Thonerdemagnesiaalaunen: $2(Fe_2O_3 \cdot 2SO_3) + 3(MgO \cdot SO_3) + 30H_2O$.

SO_3	Fe_2O_3	MgO	H_2O	CaO(Diff.)	Unl.	Al_2O_3
36,4	19,3	7,8	33,7	0,1	2,7	fehlt.

(Jahrb. f. Mineral. **1898**. I. 163.) HAZARD.

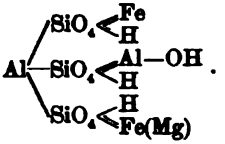
K. Dalmer, *Über die Beziehungen des Thuringits zum Chlorit und über die chemische Konstitution der Chloritgruppe.* (Vgl. C. **97**. II. 215; **98**. I. 407.) Vf. verwirft die von KENNGOTT und TSCHERMAK aufgestellten Formeln des Thuringits und findet, dafs die von RAMMELSBERG aufgestellte Thuringitformel dieses Mineral gut mit den eigentlichen Chloriten verknüpft, indem sie auch für letztere in Anwendung gebracht wird. Besser noch wird RAMMELSBERG's Chloritformel [Mischungen von $SiO_2R_2O_2RO$ (Chloritioid = Cd) und $SiO_2(RO)_2$ (Olivin = Ol)] auf die Thuringite ausgedehnt. Das W. verteilt Vf. in folgender Weise: 1. für die Chlorite: $1Cd + 2H_2O$: $1Ol + 1H_2O$, — 2. für die Thuringite teils: $1Cd + 2H_2O : 1Ol + \frac{1}{2}H_2O$, teils $1Cd + 2H_2O : 1Ol$. An einer Reihe von Analysen wird die Zus. der Gesteinsreihe nach diesen Prinzipien erörtert. Die Formel Cd + Ol erklärt auch gut die kontaktmetamorphe Umwandlung chloritischer Mineralien in Biotit. Dieselbe ist aldann auf folgende Vorgänge zurückzuführen: 1. Verdrängung der Monoxyde aus den Chloritoidmolekülen durch Kalisilikat oder Kieselsäurehydrat u. hierdurch bedingte Umwandlung der Chloritoid- in Kaliglimmermoleküle. — 2. Vereinigung der entbundenen Monoxyde mit Kiesels. und hierdurch bedingte B. von Olivinmolekülen, die sich den bereits vorhandenen des chloritischen Minerals zugesellen. (Jahrb. f. Mineral **1898**. I. 165—68. Blankenburg.) HAZARD.

H. Metzke, *Über die Darstellung von künstlichem Skorodit.* Vf. stellte folgende Vers. an: 1. 4 g eines Präparates von der Zus. $Fe_2O_3 \cdot 3As_2O_5 \cdot 17H_2O$ wurden mit 10 g As_2O_5, 20 g H_2O und 1 ccm rückstandfreiem H_2O_2 in einem zugeschm. Rohr 14 Tage auf 150° C. erhalten. Es resultierten Skoroditkrystalle, die in einem Gemenge von Krystallfragmenten eines Arseniates, $Fe_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$ (?), lagen. — 2. 4 g eines Ferriarseniates von der Zus. 29,37% Fe_2O_3, 39,73% As_2O_5, 30,90% H_2O wurden mit 2,3 g As_2O_5 in einem zugeschm. Rohr 4 Tage auf 80° C. erhalten. Es resultierten runde, doppelbrechende Scheiben von radialfaseriger Struktur mit dunklerem Kern, welche nicht die Zus. des Skorodits aufwiesen und wohl infolge des Zurückhaltens der Lösungsgenossen As_2O_5 und NaH_2AsO_4 entstanden. — 3. 5,5 g normales arsensaures Eisenoxyd ($Fe_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 10H_2O$) wurden in 21 ccm 17%ig. As_2O_5-Lsg. aufgelöst, die filtrierte Lsg. wurde dann in einem zugeschm. Rohr 4 Tage auf 70—80° erhalten. Die Rk. ging im Sinne der Skoroditbildung vor sich, wobei As_2O_5 und H_2O überschüssig blieben. — 4. Mäfsig salzsaure Lsgg. basischer Ferriarseniate geben beim Abdampfen einen grünlichweifsen, nicht filtrierenden Nd. in feinster Verteilung, der nicht eisenchloridfrei zu bekommen war, aber wie bei Vers. 3 Verbb. lieferte, welche gegen Skorodit nur einen As_2O_5- und H_2O-Überschufs aufweisen. (Jahrb. f. Mineral. **1898**. I. 169—70. Rostock.) HAZARD.

M. Weibull, *Über die Stellung des Bliabergsits im Mineralsystem.* Vf. untersuchte das von IGELSTRÖM (vgl. Z. Krystall. **27**. 586; C. **97**. I. 1066) als Bliabergit bestimmte Material und fand, dafs es ein mit Eisenglanz, Cyanit, Quarz und Eisenoxydhydrat stark verunreinigter Ottrelith ist. Für diese Bestimmung sprechen sowohl im allgemeinen die physikalischen Eigenschaften, wie auch die chemische Zus. Für letztere erhielt Vf. durch zwei Analysen die folgenden Werte:

	SiO_2	Al_2O_3	FeO (MnO)	MgO	H_2O
1.	37,59	25,50	29,31	0,65	6,97
2.	40,07	32,39	21,06	1,20	4,06.

Hiernach läfst sich die Zus. des Bliabergsits durch folgende Formel ausdrücken:



(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **18**. 515. 1896; Jahrb. f. Mineral. **1898**. I. 246—47. Ref. Scheibe.) Hazard.

O. C. Harrington, *Datolith von Guanajuato.* Die Form dieser Datolithe ist nach Vf. anderwärts noch nicht beobachtet worden. Dieselben sind mit Calcit und Quarz vergesellschaftet, sind durchsichtig, farblos, glasglänzend und ziemlich klein. Charakteristisch für sie ist, dafs sie selten rhomboedrischen Habitus, dagegen das Klinodoma {013} vorherrschend aufweisen. (Am. J. Science, Silliman [4] **5**. 285—88. Field Columbian Museum, Chicago.) Hazard.

S. L. Penfield u. **H. W. Foote**, *Klinohedrit, ein neues Mineral von Franklin, New-Jersey.* Die untersuchten Stücke stammen aus der Trotter Mine und waren daselbst mit grünem Willemit, braunem Granat, Phlogopit, Axinit, Datolith u. einem augenscheinlich neuen, rotbraunen, aus Blei, Eisen u. Calcium als wesentlichen Gemengteilen bestehenden Mineral vergesellschaftet. Der Klinohedrit krystallisiert monoklin (domatische Klasse Groth's), 0,6826 : 1 : 0,3226, a c = 76° 4′. Nicht regelmäfsig auftretende Spaltbarkeit nach dem Pinakoid (010). Härte 5,5. D. 3,3. Amethystfarben bis farblos oder weifs. Deutlich pyroelektrisch. Aus dem unten unter 1. angegebenen Mittel aus 2 Analysen ergiebt sich SiO_2 : (Zn + Mn)O : (Ca + Mg)O : H_2O nahezu gleich 1 : 1 : 1 : 1 oder die Formel $H_2ZnCaSiO_5$, in der das Zn und Ca teilweise durch Mn und Mg ersetzt sind. Da das W. erst nahezu bei Rotglut ausgetrieben wird, mufs das Hydroxyl als anwesend angenommen werden, so dafs man die Formel auch (ZnOH)(CaOH)SiO_3 schreiben kann, übrigens ist dieselbe analog der des Calamins. Vor dem Lötrohr blättert das Mineral auf u. giebt dann eine gelbliche Schmelze. Salzs. löst sein Pulver leicht unter B. von gelatinöser Kieselsäure. Die Zahlen unter 2. entsprechen der Formel $H_2CaZnSiO_5$.

	SiO_2	ZnO	MnO	CaO	MgO	H_2O	$(Fe \cdot Al)_2O_3$	Summe
1.	27,22	37,44	0,50	26,25	0,07	8,56	0,28	100,32
2.	27,92	37,67	—	26,04	—	8,37	—	100,00.

(Am. J. Science, Silliman [4] **5**. 289—93. Sheffield, Scientific School.) Hazard.

W. E. Hidden und **J. H. Pratt**, *Rhodolith, eine neue Granatvarietät.* Diese Granatvarietät ist seit 15 Jahren gelegentlich in Nordkarolina gefunden und unter dem Namen Rosengranat bekannt geworden. Sie unterscheidet sich von den gewöhnlichen Granaten durch die an Rosen und Rhododendren erinnernden Farben, durch die geringe Menge der färbenden Substanz, durch die edelsteingleiche Durchsichtigkeit, durch die tadellose Entw. u. das Freisein von mkr. Einschlüssen u. Streifungen, sowie durch den hervorragenden Glanz nach dem Schleifen. Bis jetzt ist der neue Granat nur an sekundärer Lagerstätte, nämlich mit einer grofsen Anzahl von Mineralien in einem Kies vergesellschaftet gefunden worden, infolgedessen sind sämtliche Stücke fragmentär u. abgerollt. D. 3,837—3,838. Aus den Analysen, deren Durchschnitt unten angegeben ist, ergiebt sich $R^{II}O : R_2^{III}O_3 : SiO_2$, nahezu gleich 3 : 1 : 3 oder die allgemeine Formel $R_3^{II}R_2^{III}(SiO_4)_3$, und da MgO : FeO fast genau 2 : 1 ist,

darf geschlossen werden, daſs das Mineral aus 2 Mol. eines Magnesiumaluminiumgranats u. einem eines Eisenthonerdegranats besteht. Die Analyse beweist, daſs das Mineral weder Almandin, noch Pyrop ist, u. die Farbe für sich allein rechtfertigt schon den Namen „Rosenstein“.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Summe
41,59	23,13	1,90	15,55	17,23	0,92	100,32.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **5**. 294—96.) HAZARD.

G. F. Becker, *Bestimmung des Plagioklases in Dünnschliffen.* (*Mit einer Tafel.*) Vf. zieht bei der Bestimmung der Kalknatronfeldspäte die von MICHEL-LÉVY angegebene Methode allen anderen vor; er korrigiert einige Irrtümer in den von letzterem Autor gelieferten Diagrammen und legt namentlich auf das Eintragen des Winkels von $\pm 10^\circ$ mit der Symmetriezone Wert. Die für die Einsprenglinge gewonnenen Resultate werden auf die Mikrolithen der Grundm. ausgedehnt. Es ergiebt sich, daſs weder bei den letzten krystallinischen, noch bei den glasigen Ausscheidungen eines Magmas in letzterem Homogenität herrscht. Wegen der Diagramme u. der krystallographisch-chemischen Details sei auf das Original verwiesen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **5**. 349—54.) HAZARD.

A. H. Chester, *Krennerit vom Cripple-Creek, Colorado.* Mattgelblich bronzefarbene, auf den schönen basischen Spaltflächen zinnweiſse Krystalle des rhombischen Systems mit tief gestreiften Prismenflächen, Pinakoiden und Domen. Das Mineral ist sehr spröde, hat Härte 2,5, dekrepitiert heftig auf der Kohle, schmilzt leicht, zeigt die charakteristische Tellurflamme und liefert schlieſslich eine augenscheinlich reine Goldkugel, unterscheidet sich also hinreichend vom wahrscheinlich triklinen Calaverit. Es fand sich mit Kaolin (?) vermengt in einem an kleinen Pyritkryställchen reichen Quarzgang. Nach Abzug von 1,21% Unlöslichem u. unter Vernachlässigung einer Spur Fe_2O_3 lieferte die Analyse, auf 100 berechnet, die unten angegebenen Werte, aus denen, da Au + Ag : Te nahezu 1 : 2 ist, sich die Formel $AuTe_2$ ergiebt. Calaverit und Sylvanit haben dieselbe Formel, so daſs danach drei Telluride von Gold, nämlich rhombischer Krennerit, monokliner Sylvanit u. trikliner Calaverit vorliegen, wahrscheinlich aber ist der Calaverit als die silberfreie Form des Sylvanits zu betrachten. Genauere chemische und namentlich krystallographische Unterss. des Sylvanits und Calaverits sind noch durchzuführen.

Au	Ag	Te
43,86	0,46	55,68.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **5**. 375—77. Rutgers College.) HAZARD.

Domenico Lovisato, *Notizen über einige neue Mineralspezies von Sardinien.* Vf. beschreibt das Vorkommen einer Embolitvarietät (Silberchlorobromid), eines Wolframits, eines Arseniopyrits und eines Columbits. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7**. I. 246—50. 17/4.) FROMM.

L. Ransome, *Einige Lavaströme vom Westhang der Sierra Nevada, Californien.* Vf. führt den neuen Namen *Latit* (von Latium) ein und bezeichnet damit Gesteine, die sich mineralogisch dicht an die Andesite anschlieſsen, chemisch aber zwischen den Andesiten und Trachyten stehen. Sie haben mehr Alkalien als die Andesite, wobei das Kalium gewöhnlich das Natrium überwiegt, und sind jungtertiären Alters. Ihnen entsprechen unter den plutonischen Gesteinen die Monzonite BRÖGGER's und vielleicht einige Banakite IDDINGS'. Zur Illustration ihrer chemischen Beschaffenheit seien hier folgende Analysen angeführt: 1. Augitlatit, Table Mountain Flow, Tuolumne Table Mt., westlich von Sonora; 2. Augitlatit, von demselben Strom nahe Clover Meadow; 3. Augitlatit, Dardanelle Flow, südwestlich von Clover Meadow; 4. Biotitaugitlatit, südwestlich von Clover Meadow.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	SrO	Na_2O
1.	56,19	0,69	16,76	3,05	4,18	0,10	3,79	6,53	0,19	Sp.	2,53
2.	57,78	1,15	16,86	3,56	2,93	—	3,41	6,57	—	—	3,19
3.	59,43	1,38	16,68	2,54	3,48	Sp.	1,84	4,09	0,14	Sp.	3,72
4.	62,33	1,05	17,35	2,98	1,63	0,08	1,05	3,23	0,24	0,05	4,21

	K_2O	Li_2O	H_2O (über 110°)	H_2O (unter 110°)	P_2O_5	CO_2	ZrO_2	Cl	FeS_2	C	Sa.	D.
1.	4,46	Sp.	0,66	0,34	0,55	—	—	—	—	—	100,02	—
2.	3,48	—	1,21	0,15	0,42	0,18	—	—	—	—	99,89	2,67
3.	5,04	—	0,72	0,27	0,58	—	0,08	0,05	—	—	100,04	2,61
4.	4,46	Sp.	0,75	0,44	0,29	—	—	—	0,08	0,11	100,33	2,49

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 5. 355—75. Washington.) HAZARD.

L. Duparc u. **L. Mrazec**, *Über die Injektion des Protogins, den durch denselben bewirkten Metamorphismus und über granitische Gesteine im allgemeinen.* Die bisherigen Unterss. haben dargethan, daſs das als Protogin bezeichnete Hauptgestein des Mont Blanc einen echten Granit von bald granitischem, bald pegmatoidischem, bald auch gneiſsigem Habitus darstellt, u. daſs eine gesetzmäſsige Anordnung in dem Auftreten seiner Strukturmodifikationen herrscht. Im innigen Verbande mit diesem Granite treten mehr oder minder schieferige Bänke auf, welche sich im Habitus, sowie in der mineralischen u. chemischen Zus. scharf von jenem unterscheiden lassen, wohl aber mitunter lebhaft an die den Granit umhüllenden Schiefer erinnern. Von der sie umgebenden Granitsubstanz heben sich die schieferigen MM. selten scharf ab, sondern gehen durch die gneiſsigen und pegmatoidischen Modifikationen allmählich in normales Granitgestein über. Alsdann beherbergt das letztere gewisse Mineralien, welche sonst nur äuſserst selten, u. zwar lediglich in der Nähe des Kontaktes mit entsprechenden Schiefergesteinen in ihm anzutreffen sind. Gleichfalls wohl erwiesen ist die Abhängigkeit des Gesteinshabitus von der Häufigkeit der in ihm eingeschlossenen Fragmente. In den normal granitischen Gesteinen sind letztere selten und hochgradig metamorphosiert, in den pegmatoidischen oder gneiſsigen Varietäten hingegen sind sie sehr zahlreich, aber nur wenig umgewandelt. Erwiesen wurde schlieſslich, daſs die krystallinischen Schiefer in der Nähe der vom Granite ausgehenden Apophysen sich durch einen höheren Feldspat- und Quarzgehalt auszeichnen. In der dem Kontakte naheliegenden Zone ist der Habitus der Schiefer ein durchaus gleichförmiger, gneiſsiger.

Bei der Intensität der in vielen Teilen der Alpenketten seither nachgewiesenen Druckphänomene liegt es nahe, solche auch als Ursachen der soeben skizzierten Erscheinungen zu betrachten, dem gegenüber betonen die Vff., daſs mit Druck folgende Phänomene nicht in befriedigender Weise zu erklären sind: 1. die ständige Wiederkehr der nämlichen petrographischen Typen in vertikaler Richtung vom typischen Granit über den pegmatoidischen zur gneiſsigen Modifikation; 2. die von der des Granites total abweichende chemische Zus. der Einschlüsse, u. 3. die ebenfalls etwas differierende chemische Zus. der drei Abarten des Protogins, von denen die typisch granitische etwas saurer ist als die anderen beiden, welche von den basischen Einschlüssen Substanz resorbiert haben. Daſs die Einschlüsse durchaus nicht als basische Ausscheidungen des eruptiven Magmas gedeutet werden können, geht aus der Art ihres Auftretens hervor, dahingegen rechtfertigt die Ggw. von F- und B-haltigen Mineralien die Annahme von endomorphen Modifikationen des Granites in der Nachbarschaft seines schieferigen Mantels. Die intensive Durchklüftung des letzteren ermöglichte die mehr oder minder intensive magmatische Resorption seiner Bestandteile, welche sich jedoch infolge des Verlustes an Wärme und Lösungsmitteln bald wieder abschieden. Durch energische Einw. des Magmas, bezw. durch Nachschübe

des letzteren sind die grofse Feldspatmandeln führenden eruptiven, gneifsartigen Gesteine und durch Verlust der letzten Spuren von Schichtung bis auf einige aus dunklen Mineralien bestehende Striemen die pegmatoidischen Abarten entstanden. Auf analoge Vorgänge bei der Krystallisation läfst sich die abnorme Gröfse der Feldspäte und die lokale B. von rapakiwiähnlichen Gesteinen zurückführen. Durch nachträgliche oberflächliche Abrasion treten die verschiedenen Fazies des plutonischen Gesteines zu Tage, dessen Bezeichnung als „Protogin" von den Vff. fallen gelassen wird. Die auffällige Erscheinung, dafs die gneifsigen und pegmatoidischen Abarten des Granites wesentlich stärker als der typische Granit deformiert sind, erklären die Autoren mit der gröfseren Homogenität des letzteren im Vergleich zu seinen abweichend ausgebildeten peripherischen Modifikationen. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **5**. 450—64. Mai.) HAZARD.

Felice Garelli, *Bericht über die chemische Analyse des Wassers der öffentlichen Wasserleitung.* Ein ausführliches Gutachten über das W. der Leitung von Ferrara. (Ann. Farmacoterapia e Ch. **1898**. 145—56. April. [25/7.] Ferrara. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

H. L. Preston, *Der San-Angelo-Meteorit.* Der Siderit wurde südlich von San Angelo in Texas am 1. Juli 1897 gefunden, er sah aufsen rotbraun aus und hatte grofse gelbe Flecke. Es ist ein oktaëdrisches Eisen mit spärlichen Troilitkugeln, welches sehr deutliche WIDMANSTÄTTEN'sche Figuren erhält. Besonders charakteristisch sind zwei Adern, die mit einem schwarzen, glänzenden, graphitähnlichen Mineral ausgefüllt sind und zahlreiche feine Risse, die meist von der Oberfläche in die Tiefe gehen, den WIDMANSTÄTTEN'schen Figuren folgen und bei stärkerer Erhitzung den Stein jedenfalls zum Bersten gebracht haben würden. MARINER & HOSKINS in Chicago lieferten folgende Analyse:

Fe	Ni	Co	Cu	P	S	Mn	Si	C	Summe	D.
91,958	7,860	Spur	0,040	0,099	0,032	Spur (?)	0,011	Spur	100,00	7,7.

(Am. J. Science. SILLIMAN [4] **5**. 269—92. Rochester.) HAZARD.

E. Cohen, *Nachtrag zur Beschreibung des Meteoreisens von Beaconsfield* (Math. natw. Mitt. Berlin **1897**. 1045—46). Vom Vf. wurde Kohle von anthracitartigem Aussehen aus dem Meteoreisen beschrieben u. als ursprünglicher Gemengteil erklärt. Jetzt stellte sich heraus, dafs bei der Zers. des Cohenits durch neutrale Salzlsgg. der Kohlenstoff desselben trotz seiner geringfügigen Menge (6,5%) nicht als Pulver, sondern in kompakten, stark glänzenden Stücken ausfällt, welche fälschlich für ursprüngliche Gemengteile gehalten werden können. Man kann in Zukunft aus diesen Stücken auf die Anwesenheit von Cohenit schliefsen, der sich physikalisch nicht sicher vom Schreibersit trennen läfst. Ferner ergiebt sich, dafs sich glanzkohlenartige Kohle auch auf anorganischem Wege durch Zers. von Carbiden bilden kann, wie denn solche kohlenartige Substanzen zuweilen auf Erzlagerstätten und Cohenit (also auch Carbide) im grönländischen Nickeleisen (vgl. das vorige Referat) thatsächlich beobachtet worden sind. (Sitzgsber. k. pr. Akad. Wiss. Berlin **24**. 306—7.) HAZARD.

E. Cohen, *Meteoreisenstudien. V.* I. Im Eisen von Nenntmannsdorf bei Pirna mit $D^{15,8}$. 7,8241 wurde früheren Angaben entgegen Co nachgewiesen. — II. Eisen vom Lionriver (Südafrika) und III. von Prambanan (Java) bestätigen mit einer gröfseren Anzahl anderer Analysen, dafs Meteoreisen mit feinen Lamellen einen zwischen 8—11% schwankenden Ni + Co-Gehalt haben. — IV. Eisen von Chesterville, Carolina, scheint aus feinkörnigem Kamazit zu bestehen u. ist daher vielleicht zu den Ataxiten zu stellen. Sein magnetisches Verhalten ist teils das des Stahles, teils das des weichen Eisens. — V. Eisen von Zacatecas, Mexiko, sehr kupferreich und nickelarm, daneben wahrscheinlich noch unbekannte Verbb. Mineralische Zus.:

94,34 Nickeleisen, 3,54 Schreibersit, 3,54 Troilit, 0,10 Daubréelith, 0,21 Chromit und Silikate, 0,03 Kohle, 1,08 Phosphornickeleisen, 0,44 unbestimmbarer Rückstand. — VI. Eisen von Bischtübe, Gouvernement Turgaisk, Rufsland. Der Tänit ist KISLAKOWSKY entgegen durchaus normal zusammengesetzt, enthält aber 16,15% Schreibersit. Mineralische Zus.: 96,97 Nickeleisen, 2,52 Phosphornickeleisen, 0,09 Kohle, 0,01 Chromit und Silikate, 0,41 unbestimmbarer Rest. — VII. Cohenit von Wichita Co. ist entgegen einer früheren Analyse des Vf.'s mit Tänit verwachsen u. von durchaus normaler Zus. [(Fe,Ni,Co)$_3$C]. D. 7,35—7,40. — VIII. Kohlenstoffeisen aus dem Eisen von Ovifak bildet unregelmäfsige kleine Körner, stimmt aber sonst, auch chemisch, mit dem Cohenit völlig überein.

	Fe	Ni	Co	Cu	Cr	P	C	Abschlämmbare Kohle	Phosphor-Nickeleisen	Unl. Körner	Summe
1.	94,33	5,48	0,71	—	—	0,29	—	—	—	—	100,81
2.	92,06	7,79	0,69	—	—	0,05	—	—	—	—	100,59
3.	90,03	9,39	0,97	—	—	0,16	—	—	—	—	100,55
4.	93,15	5,82	0,73	—	—	0,34	—	—	—	—	100,04
5.	92,09	5,98	0,91	—	0,74	1,02	—	—	—	0,04	100,78*)
6.	91,52	7,12	0,84	0,02	—	0,39	0,10	—	—	0,01	100,00
7.	84,10	2,56	0,15	—	—	0,20	6,12	—	8,05	—	101,18
8.	91,42	1,13	0,38	Sp.	—	0,10	5,82	1,50	—	—	100,35.

*) S 0,18.

(Annalen des k. k. Hofmuseums Wien **1897**. 42—62; Jahrb. f. Mineral. **1898**. I. 264 bis 265. Ref. LINCK.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Ellenberger, *Ein neues Präzisionsurometer*. An diesem von LOHNSTEIN konstruierten neuen Gewichtsurometer sind die Fehler, welche durch den Einfluſs der Kapillarität entstehen, vollkommen beseitigt. Das Instrument besteht aus einem Glaskörper, der am unteren Ende Quecksilber in einer Birne abgeschlossen enthält und oben mit einem scharfkantig abgeschliffenen kurzen Rohrstück versehen ist. In dieses ist ein Hartgummistück eingekittet, durch welches ein eine flache Schale tragendes Stäbchen geht. Die Vorrichtung ist im unbelasteten Zustande derart abgeglichen, daſs sie bei 15° in einer Fl. von D. = 1 Grade bis zur Ebene des abgeschliffenen Endes des erwähnten Röhrenstückes schwimmt. Daher wird nicht wie bei den Skalenurometern an deren Stengelröhrchen ein Flüssigkeitswulst über dem allgemeinen Niveau gebildet, sondern die Flüssigkeitsoberfläche legt sich als spiegelglatte Horizontalebene um die scharfe Rohrstückkante herum. Befindet sich der App. unbelastet in einer Fl., deren D. gröſser als 1 ist, so wird der Schwimmkörper nicht bis zur scharfen Kante einsinken, sondern es wird sich ein Kapillarwulst bilden, zu dessen Beseitigung die Schale mit Gewichten belastet werden muſs, um das Tauchen bis zur scharfen Kante zu erzielen.

Mit diesem Apparat kann auſser der D. eines Harnes auch dessen Gehalt an Eiweiſs u. Zucker genau bestimmt werden. Zur Zuckerbestimmung werden 50 ccm Harn mit 2—4 g frischer Preſshefe versetzt, die Vermehrung des Niveaus abgelesen und das D. der Mischung bestimmt. Dann erwärmt man das Ganze 1—1½ Stdn. lang mit 30—35° w. W., wodurch eine kräftige Gärung erzeugt wird, die sämtlichen Zucker in längstens 6 Stunden vergärt. In der vergorenen Fl. wird wieder das D. bestimmt; die Differenz der beiden D. mit 234 multipliziert, giebt den Zuckerprozentgehalt der Harnhefemischung an, aus der der Zuckergehalt des Harnes leicht zu

berechnen ist. — Der App. wird von der Berliner Firma L. REIMANN angefertigt. (Pharm. Post **31**. 245—46. 29/5.) v. SODEN.

R. R. de Böhtlingk, *Über die Bestimmung des Stickstoffes in organischen Körpern nach der Methode von Kjeldahl-Wilfarth.* Vf. bespricht die verschiedenen bekannten Modifikationen der KJELDAHL'schen Methode und empfiehlt u. a. die Benutzung von beliebigen, nicht $^1/_{10}$N.-Lsgg. zum Titrieren, da ihre Herstellung weniger Mühe kostet, Titration mit Kongo als Indikator, der nicht durch Kohlens. beeinflufst wird, Aufschliefsen mit Schwefels. unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid u. Quecksilber, Abwägen der Substanz in den Aufschlufskölbchen selbst. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **5**. 176—96. Section für allgemeine Pathologie. Inst. f. exper. Med.) SIEGFRIED.

Léo Vignon, *Bestimmung der Phosphorsäure in den Superphosphaten.* Will man die in W. lösliche und die citratlösliche Phosphors. getrennt bestimmen, so verfährt man in der Regel so, dafs das Phosphat mit W. erschöpft und der Rückstand mit Citratlsg. behandelt wird. Dann wird in den beiden Lsgg. die Phosphors. getrennt gefällt. Vf. beobachtete, dafs, wenn die zu untersuchende Probe viel wasserlösliche und wenig citratlösliche Phosphors. enthält, die Fällung der Letzteren in diesem Falle nicht vollständig ist. Vf. empfiehlt daher, die wasserlösliche Phosphors. direkt, dann die Gesamtphosphors. zu bestimmen und durch Differenz die citratlösliche Phosphors. zu ermitteln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1522—23. [23/5*.].) HESSE.

Federico Martinotti, *Über die Bestimmung des wasserlöslichen und citratlöslichen Phosphorsäureanhydrids.* Die alte offizielle italienische Methode zur Unters. der Perphosphate hat durch die neue von APPIANI vorgeschlagene und offiziell angenommene Modifikation zwar an Genauigkeit gewonnen, ist aber dafür zeitraubender und unbequemer geworden. Vf. zeigt, dafs man mit einem von ihm vorgeschlagenen und im folgenden beschriebenen Verf. in kürzerer Zeit ebenso genaue Resultate erhält, wie mit dem Verf. von APPIANI. 5 g Perphosphat werden in einem Mefskölbchen von 250 ccm mit 100 ccm übergossen, mit NaOH unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator neutralisiert, mit 100 ccm der offiziellen Ammoniumcitratlsg. versetzt, bis zur Marke aufgefüllt und eine Stunde lang mittels eines Rotationsapp. geschüttelt. Hierauf filtriert man 50 ccm (entsprechend 1 g Perphosphat) ab, erwärmt dieselben mit einigen Tropfen HNO_3 auf dem Wasserbade ca. zehn Minuten, um die Pyro- und Metaphosphate, welche etwa vorhanden sind, in Orthophosphate zu verwandeln, setzt 100 ccm W. u. 25 ccm NH_3 hinzu, fällt mit 50 ccm Magnesiamixtur u. bestimmt die Phosphors. nun in gewohnter Weise. (Staz. sperim. agric. ital. **31**. 160—64. Turin. Agr. Station.) FROMM.

Mario Zecchini, *Über die Analyse der Superphosphate* (vgl. Staz. sperim. agric. ital. **29**. 161; C. **96**. II. 63). In sehr ausführlicher Arbeit vergleicht Vf. die verschiedenen in Italien gebräuchlichen Methoden zur Analyse von Superphosphaten u. kommt dabei zu den folgenden Ergebnissen. Allein mit der Methode von PETERMANN kann man in allen Fällen, sowohl bei Mineral-, wie bei Knochenphosphaten die Gesamtmenge der l. Phosphors., mono- und dibasische Phosphate, bestimmen. Die modifizierte PETERMANN'sche Methode, die offizielle italienische Methode (APPIANI) und das von MARTINOTTI vorgeschlagene Verf. sind untereinander gleichwertig, wenn es sich um Mineralsuperphosphate oder solche aus Knochenasche handelt, und geben hier gute Resultate, l. dagegen aus Knochenphosphaten zuviel Phosphorsäure, d. i. einen Teil des dreibasischen Phosphates. (Staz. sperim. agric. ital. **31**. 165—78. [19/12. 1897.] Turin. Agr. Station.) FROMM.

Enrico Rimini, *Neue Reaktion des Acetons und neue Methode zur Unterschei-*

dung aliphatischer Amine. Aceton giebt mit primären Aminen in Ggw. von Nitroprussidnatrium eine rotviolette Färbung, die sich von der Farbe der LEGAL'schen u. LE NOBEL'schen Probe unterscheidet. Mit sekundären und tertiären Aminen tritt nur die LEGAL'sche Probe, orangerote Farbe, auf. Alle anderen Aldehyde u. Ketone geben diese Rk. nicht, nur die Pyruvins. giebt eine ähnliche Färbung. Diese Rk. kann zum direkten Nachweis von Aceton neben Acetessigs. im Harne dienen, da Acetessigs. mit Aminen und Nitroprussidnatrium nicht reagiert. Ferner kann diese Rk. zur Unterscheidung der Amine benutzt werden unter Zuhilfenahme der vom Vf. früher angegebenen Rk. der Aldehyde mit sekundären Aminen in Ggw. von Nitroprussidnatrium. Giebt ein fettes Amin in Ggw. von Nitroprussidnatrium mit Aceton eine Rotfärbung, so ist *primäres Amin* zugegen, giebt ein solches mit Nitroprussidnatrium und Aldehyd eine Blaufärbung, so ist *sekundäres Amin* zugegen, tritt keine Färbung auf, so liegt ein *tertiäres Amin* vor. (Annali Farmacoterapia e Ch. **1898**. 193—96. Mai. [7/4.] Rom. Lab. della Sanità Pubblica.) FROMM.

Fritz Günther, *Über die Ammoniakprobe des Cocaïnum hydrochloricum nach Maclagan.* Kürzlich (Pharm. Centr.-H. **39**. 1—3; C. **98**. I. 350) zeigte Vf., daſs die MACLAGAN'sche Ammoniakprobe unzuverlässig sei. ZIMMER u. Co. bezeichneten Vf.'s Angaben als durchaus unzutreffend in ihrem Februarbericht und setzten gleichzeitig die Vorschrift für die Prüfung des Cocaïns nach MACLAGAN nochmals wie folgt fest: „Man löst 0,1 g Cocaïn. hydrochloric. in 100 ccm W., setzt 2—4 Tropfen NH_3 (D. 0,96) zu und rührt stark um. Das reine Cocaïn setzt sich bald in kryst. Form ab, namentlich an den mit dem Glasstabe geriebenen Stellen des Gefäſses, während die Fl. klar bleibt. Erscheint die Fl. trüb, so ist das ein Zeichen, daſs Isatropylcocaïn, welchem giftige Nebenwirkungen zukommen, in dem Präparat enthalten ist". Bei Prüfung von Präparaten von BÖHRINGER, MERCK u. ZIMMER nach diesem Verf. stellte es sich heraus, daſs drei verschiedene Personen mit ein u. denselben Mustern entnommenen Cocaïn unter auch sonst absolut gleichen Versuchsbedingungen doch stets verschiedene Resultate erhielten, indem von den 3 Proben fast immer 2, aber mindestens 1 dauernd, d. h. über 2 Tage, opalisierend getrübt blieb, während 1 klar blieb. Alle 3 Proben desselben Cocaïns gaben, dem äuſseren Vol. nach, durchaus nicht gleiche kryst. Fällungen. Die während des Rührens eintretende Trübung der Fl. hat hiernach offenbar nichts mit dem Gehalt des Cocaïns an Isatropylcocaïn zu thun. — C. F. BÖHRINGER u. Söhne (Pharm. Centr.-H. **39**. 141—45; C. **98**. I. 799) behaupteten gegenüber Vf., daſs den Cocaïnfabrikanten längst bekannt sei, daſs nur das Isatropylcocaïn die kryst. Abscheidung des Cocaïns bei der NH_3-Probe verhindere, u. bezeichneten die MACLAGAN'sche Probe für durchaus brauchbar. Das Ausbleiben der MACLAGAN'schen Probe soll also hiernach stets auf einen unzulässigen Gehalt an Isatropylcocaïn schlieſsen lassen. Die gleiche Erscheinung wie Isatropylcocaïn rufen bei der NH_3-Probe aber andere Zusätze ungiftiger Natur hervor, z. B. salzsaures Ecgonin, Eucaïn, namentlich Eucaïn A. Verfasser bleibt hiernach bei dem Schluſs, daſs die MACLAGAN-Probe mit der Forderung, daſs bei der Ausscheidung der Base die Lsg. klar bleiben muſs, fallen gelassen werden muſs, und schlägt folgende Fassung für die NH_3-Probe vor: 1. Eine Lsg. des salzsauren Cocaïns, 0,1 g : 85 g W., bleibe nach Zusatz von 0,2 ccm Liquor Ammonii caustici D. A.-B. III. von D. 0,960 in der Ruhe klar. — 2. Eine gleiche Lsg., sofort nach dem NH_3-Zusatz mit dem Glasstabe stark gerührt unter öfterem Reiben der Glaswand, gebe innerhalb 15 Minuten eine kryst. Ausscheidung von Cocaïnbase. (Pharm. Centr.-H. **39**. 383—86. 2/6.) HEFELMANN.

H. Herzfeld, *Zum Nachweis von renaturiertem Spiritus in Spirituosen.* Vf. bemerkt zu der das gleiche Thema behandelnden Mitteilung von LOOCK (**98**. I. 1207), daſs die Denaturierung mit einem Gemenge aus 4 Tln. Holzgeist und 1 Tl. Pyridin-

basen geschieht. Dieses Gemenge wird dem A. im Verhältnis von 2,5 l zu 100 l zugesetzt. Die Befreiung eines denaturierten Spiritus von Pyridin gelingt vollkommen, wenn man 10—15-mal so viel Schwefels. zusetzt, als zur Bindung des Pyridins erforderlich ist, und dann, ohne zu neutralisieren, destilliert. Zur Erkennung von renaturiertem Spiritus eignet sich dementsprechend die Probe auf geringe Mengen Pyridin überhaupt nicht. Es empfiehlt sich vielmehr, auf Aceton zu fahnden, welches man aus denaturiertem Spiritus selbst auf guten Rektifizierapparaten nicht durch Dest. abscheiden kann. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **4**. 389. 24/5. [26/4.] Berlin.) MEYER.

M. Tortelli u. R. Ruggeri, *Geeignete Methode zur Nachweisung von Cottonöl in Olivenöl und anderen genieſsbaren Ölen, selbst bei Zusätzen in geringen Mengen.* (Z. angew. Chem. **1898**. 464—66; Gaz. chim. ital. **28**. I. 310—21. — C. **98**. I. 860.) HEFELMANN.

F. Bordas u. v. Raczkowski, *Formeln zur leichten Bestimmung der flüchtigen, bei der Fermentation gebildeten Säuren nach der Methode Duclaux.* Die Berechnungen beziehen sich auf die Feststellung der Natur und der Menge der flüchtigen Fettss., wie Ameisens., Essigs., Propions., Butters. und Baldrians. aus der Aciditāt der bei der fraktionierten Dest. erhaltenen Destillate. Berücksichtigt ist das Vorkommen einer u. mehrerer SS. Die Berechnung geschieht an der Hand von Tabellen. (J. Pharm. Chim. [6] **7**. 479—83. 15/5.) PROSKAUER.

Joh. Schäfer, *Nochmals zur Analyse weinsäurehaltigen Rohmaterials.* Eine Entgegnung auf die Kritiken von MÖSLINGER (**98**. I. 1209) u. von ECKSTEIN (**98**. I. 1310). Vf. hält die in seiner Arbeit (**98**. I. 1040) ausgesprochenen Versuchsergebnisse aufrecht und verwirft die Kritik seiner Gegner als unlogisch u. unsachlich. (Chem.-Ztg. **22**. 404—5. 18/5.) MEYER.

T. Leone, *Über eine jüngst vorgeschlagene Methode zur Entdeckung von Verfälschungen des Citronenöles mit Terpentinöl.* Die von G. MANCUSO-LIMA vorgeschlagene Methode (vgl. Staz. sperim. agric. ital. **30**. 631; C. **98**. I. 477) ist nach Vf. unbrauchbar und irrig. Die früher in Gebrauch befindlichen Methoden sind dagegen ausreichend und geben zuverlässige Resultate. (Staz. sperim. agric. ital. **31**. 41—49. [Dezember 1897.] Palermo. Städt. chem. Lab.) FROMM.

G. Cugini, *Über das Verfahren von Courlay und Coremons zum Nachweis des Pferdefleisches.* Nach dem Verf. von COURLAY u. COREMONS (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **10**. 173—74; C. **96**. II. 66) gelingt es Vf. zunächst nicht, die Rk. mit Jod zu erhalten. Den Grund dieses Mifslingens hat man darin zu suchen, dafs das Glykogen, welches dem Pferdefleisch durch W. entzogen werden soll, um die Jodrk. zu geben, dann nicht entzogen wird, wenn das zerkleinerte Fleisch sofort mit h. W. behandelt wird. Die Rk. tritt dagegen gut ein, wenn man das zerkleinerte Fleisch längere Zeit mit k. W. in Berührung läfst und dann ganz langsam zum Sieden erhitzt. Noch besser kann man Pferdefleisch nachweisen, wenn man den unter obigen Vorsichtsmafsregeln bereiteten wss. Auszug mit A. fällt, den Nd. auf einem Filter sammelt, mit A. wäscht u. dann mit wenig sd. W. in Lsg. bringt. Diese Lsg. giebt die Jodrk. in glänzender Weise, wenn Pferdefleisch zugegen ist. (Staz. sperim. agric. ital. **31**. 139—41.) FROMM.

Denigès, *Nachweis von Citronensäure in vegetabilischen Säften, Wein und Milch.* Man versetzt 5 ccm 1%ig. Citronensäurelsg. mit 1 ccm $HgSO_4$-Lsg. (5 g HgO gel. in 20 ccm H_2SO_4 u. 100 ccm W.), sd. und fügt dann 5—6 Tropfen 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. hinzu. Unter Entfärbung der Fl. bildet sich erst eine Trübung und dann ein weifser Nd. Bei verd. Citronens.-Lsgg. genügt ein Tropfen $KMnO_4$-Lsg. Empfindlichkeitsgrenze: $<0{,}0005$ g Citronens. — Bei vegetabilischen Säften nimmt man einige Tropfen $KMnO_4$-Lsg., verd. mit 4—5 ccm W. u. verfährt wie oben. Bei Ggw.

von Weins. in vorherrschender Menge l. man 1 g der S. h. in 5 ccm W., versetzt die k. Lsg. mit 1 ccm $KMnO_4$-Lsg. u. erhitzt zum Sd. bis zur Braunfärbung. Nach der Entfärbung fügt man 1 ccm $HgSO_4$-Lsg. hinzu, erhitzt wieder zum Sd. und erhält selbst bei Ggw. von 0,5% und weniger Citronens. eine reinweiße Trübung. — Bei Weinen versetzt man 10 ccm mit 1—1,5 g PbO_2, schüttelt stark, giebt 2 ccm $HgSO_4$-Lsg. hinzu und filtriert, 5 ccm des Filtrates erhitzt man nun zum Sd., giebt 1 Tropfen $KMnO_4$-Lsg. zu, schüttelt um und setzt dies Verf. bis zum Verbrauch von 10 Tropfen $KMnO_4$-Lsg. fort. Naturweine liefern nur eine schwache Färbung. — Von Milch nimmt man 10 ccm, setzt 2 ccm 5%ig. $NaPO_3$-Lsg. u. 3 ccm $HgSO_4$-Lsg. zu, schüttelt und filtriert, 5—6 ccm des Filtrats sd. man u. fügt dann tropfenweise $KMnO_4$-Lsg. hinzu. — Sind neben Citronens. noch SS. oder oxydierbare Stoffe vorhanden (wie Essigs., Weins., Äpfels., Gummi, Glykose), so nimmt man mehr $KMnO_4$. Bei Ggw. von Halogenen entfernt man diese zuvor mit $AgNO_3$, wirken die SS. (wie Oxals.) auf H_2SO_4 ein, so erhöht man die Einwage, sd., filtriert und giebt dann $KMnO_4$ hinzu. (Bull. Soc. Ph. de Bordeaux **1898**. 33; Pharm. Centr.-H. **33**. 396. 2/6.) HEFELMANN.

Heinrich Brunner, *Neue Reaktionen zum Nachweis der Alkaloide.* Chloralhydrat, Bromalhydrat, Paraldehyd, Furfurol u. o-Nitrophenylpropiols. sind wertvolle Reagenzien für den Nachweis von Morphin, Codeïn, Apomorphin, sowie für andere Alkaloide und toxikologisch wichtige Körper, wie STRZYZOWSKI gezeigt. Besonders schön u. haltbar ist die Probe mit o-Nitrophenylpropiols., die auf der B. von Indigoblau beruht. Die Farbenrkk. der bekannteren Alkaloide mit obigen Stoffen werden in einer Tafel übersichtlich zusammengestellt; weitere Mitteilungen speziell über die Verwertung der o-Nitrophenylpropiols. sollen folgen. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 230—31. 4/6. Lausanne. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

Dioscoride Vitali, *Über den Nachweis von Formol.* Noch sehr verd. Lsgg. von Formaldehyd (1 : 100 000) geben auf Zusatz eines Phenylhydrazinsalzes eine milchige Trübung, welche sich beim Umlösen aus A. in Krystalle verwandelt. Gleich nach dem Entstehen giebt diese Trübung die von RIMINI beobachtete Blaufärbung mit Nitroprussidnatrium und KOH, später nicht mehr. (Boll. Chim. Farm. **37**. 321—25. 1/7. [Mai.] Bologna.) FROMM.

David L. Davoll, *Diastasimetrie.* Der Vf. prüfte das Verf. von JUNCK der Unters. von Diastase. Man digeriert danach Stärkekleister bei 100° F. mit gemessenen Mengen Diastase und bestimmt die Zeit, wenn die Mischung keine Blaufärbung mit Jod mehr giebt. Der Vf. fand, daſs in keinem Fall die Zeit der angewandten Diastasemenge umgekehrt proportional sei. Die B. nicht reduzierender Substanzen aus Stärke verläuft nicht der B. von Maltose proportional. Das Verhältnis von Dextrin zu Maltose ändert sich mit der angewandten Menge Diastase. (Pharmaceut. Arch. **1**. 73—85.) BODLÄNDER.

Otto Folin, *Die Hopkins'sche Harnsäurebestimmung. Entgegnung.* Auf die Erwiderung RITTER's (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 410; C. **98**. I. 908) giebt Vf. zu, übersehen zu haben, daſs RITTER die Harns. direkt titriert hat. Aus den Resultaten der Unters. des Vf.'s gehe jedoch hervor, daſs RITTER bei der Titrierung der Harns. durch Kaliumpermanganat einen unrichtigen Faktor aufgestellt, eine unrichtige Korrektur freier Harns. benutzt und die Löslichkeit des Ammonurates ganz übersehen hat. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 64. 10/5. [15/3.] Chicago.) SIEGFRIED.

F. W. Richardson u. Adolf Jaffé, *Glycerinbestimmung.* Zur Bestimmung der Salze verdampfen Vff. das Glycerin aus 2,5 g der Probe in einer Platinschale über einem Argandbrenner, verkohlen den festen Rückstand durch kurze, stärkere Erhitzung, ziehen mit W. aus, veraschen die abfiltrierte u. gewaschene Kohle vollständig

geben den wss. Auszug zu, dampfen ein, glühen und wägen. Zur Bestimmung des Glycerins eignet sich am besten die Oxydation mit Kaliumdichromat, die nach der Gleichung erfolgt:

$$3C_3H_8O_3 + JK_2Cr_2O_7 + 28H_2SO_4 = 7K_2SO_4 + 7Cr_2(SO_4)_3 + 40H_2O + 9CO_2.$$

Man verd. 25 g rohes Glycerin mit W. auf 50 ccm, fällt 25 ccm der Mischung mit 7 ccm Bleiessig, filtriert in einen 250 ccm-Kolben, wäscht mit etwa 150 ccm k. W., fällt den Überschufs an Blei, der immer klein sein soll, mit Schwefels., füllt zur Marke auf, filtriert, erhitzt 20 ccm des Filtrates mit 25 ccm der HEHNER'schen Dichromatlsg. und 25 ccm reiner Schwefels. 20 Min. auf dem Wasserbade u. füllt mit 250 ccm auf. Man titriert die Fl. mit einer Lsg. von Ferroammoniumsulfat. Die Vff. geben eine Tabelle, nach der man aus dem Verbrauch von Ferroammoniumsulfat den Gehalt an Glycerin ablesen kann. Von Seifenlauge nimmt man nur 2,5 g und verd. auf 50 ccm. Das Filtrat von Bleisulfat dampft man vor der Oxydation auf 25 ccm ein. Die Acetinmethode ist ebenfalls zuverlässig, aber unbequem. Die Bleioxydmethode ist ungenau. Die auf Bestimmung der durch Dichromat entwickelten Kohlens. beruhende Methode ist umständlich und ungenau. Zur rohen Bestimmung des Glyceringehaltes multipliziert man den Prozentgehalt an Salzen mit 0,0073, zählt bei Rohglycerin mit 78—83%, 0,012 mit 65—77%, 0,015 mit 50—60%, 0,023 hinzu und zieht die Summe von $D^{15,5}$. des Rohglycerins ab. Aus dem so korrigierten D. berechnet man dann den Glyceringehalt der Probe nach der von RICHMOND umgerechneten Tabelle von LENZ. In 11 Verss. lagen die Fehler dieser Bestimmungsmethode zwischen −1,92 u. +1,70%. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 330—33. 30/4. [24/3.*] Yorkshire Section.) BODLÄNDER.

Hermann Thoms, *Zur Morphinbestimmung im Opium.* In einer Arbeit über die verschiedenen Morphinbestimmungsmethoden empfehlen MONTEMARTINI und TRASCIATTI (Gaz. chim. ital. **27**. II. 302—35; C. **97**. II. 1164) die sogen. Natriumchloridmethode. Das Verfahren derselben ist folgendes: 10 g bei 100° getrockneten Opiumpulvers werden in einem Mörser mit 90—100 ccm einer 20%igen Kochsalzlsg. unter häufigem Verrühren maceriert. Darauf filtriert man durch ein Filter, welches die ganze M. auf einmal aufzunehmen vermag, preßt durch leichtes Drücken mit einem Glasstabe die Fl. möglichst aus u. läßt gut abtropfen. Der Filterinhalt wird in den Mörser zurückgebracht und von neuem mehrfach in gleicher Weise mit je 50 ccm derselben Kochsalzlsg. behandelt, bis die ablaufende Fl. schließlich farblos erscheint. Die vereinigten Auszüge werden auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand im Trockenschrank 1—2 Stunden getrocknet. Die trockene M. zieht man zu mehreren Malen mit kleinen Portionen sd. absoluten A., im ganzen 300—350 ccm, aus, dampft die alkoh. Auszüge zur Trockne u. übergießt den Rückstand mit 15 ccm schwach ammoniakalischem W. Nach 24stündigem Stehen wird durch ein gewogenes Filter filtriert, zunächst mit W. gewaschen, bis die Fl. farblos abläuft, darauf getrocknet u. mit Chlf. ausgewaschen. Man trocknet von neuem u. wägt. Das auf diese Weise erhaltene Morphin ist leicht gelblich gefärbt u. enthält 0,15 bis 0,22% Asche.

Lindenberg u. **Ghigliotto**, Schüler des Vf.'s, untersuchten zum Vergleich ein Opium, in welchem sie unter Benutzung der Prüfungsvorschrift des D. A. B. 9,37% (L.) und 9,113% (G.) Morphin ermittelt hatten, nach der Natriumchloridmethode u. fanden dabei nur 8,769% Morphin (G.), bezw. noch weniger. Da außerdem die letztere Methode sehr zeitraubend ist, glaubt der Vf. mit Recht, von der Anwendung derselben abraten zu müssen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 124—25. 11/5. [7/4.*] Berlin. Pharmazeutisch-chem. Lab. der Univ.) DÜSTERBEHN.

W. Dulière, *Bestimmung des Santalols.* Das gelbe Sandelholzöl besteht im

wesentlichen aus einem einwertigen A. $C_{15}H_{26}O$, „*Santalol*“ genannt. Der Wert des Sandelholzöles hängt von seinem Gehalt an Santalol ab, das mindestens zu 94% in dem Öle enthalten sein sollte. Die Wertbestimmung des Öles beruht auf der Acetylierung des A., Verseifung des Acetylderivates u. Bestimmung der bei der letzteren Rk. entstehenden Essigs. 5—6 ccm Sandelholzöl mischt man in einem langhalsigen, am Boden nicht zu breiten Erlenmeyerkölbchen mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid, mit der man vorher das zum Abmessen des Öles verwendete Gefäfs ausgespült hatte. Der Boden des Kölbchens mufs mindestens 1 cm hoch von der Mischung bedeckt sein; zur letzteren giebt man dann 30—40 cg entwässerten Na-Acetats, verschliefst das Gefäfs mit einem Trichter, den man seinerseits wieder mit einem Uhrglas bedeckt, u. erhitzt 1 Stunde lang zum schwachen Sieden. Zur Reaktionsm., die beim Abkühlen krystallinisch erstarrt, giebt man dann 100 ccm W., das einige Gramm Na_2CO_3 gel. enthält. Man bringt beides in einen Schütteltrichter, dekantiert nach erfolgter Einwirkung die Salzlauge und wäscht das Acetylprod. dreimal mit dest. W. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade klärt sich das anfangs trübe Acetylderivat unter Abscheidung von W., von dem es durch Filtration durch ein kleines Filter getrennt wird. 2 g dieses Prod. mischt man mit einem 200 ccm-Kölbchen mit 25 ccm einer alkoh. Halbnormalkalilsg. und erhitzt $^1/_4$ Stunde unter Rückfluís auf dem Wasserbade. Die Fl. wird dann mit 100 ccm W. verd. und bei Ggw. von Phenolphtaleïn der Überschufs an KOH mit einer Halbnormalschwefels. zurücktitriert.

Multipliziert man die bei der Verseifung des Acetylderivats verbrauchten Kubikzentimeter der Halbnormalkalilauge mit 0,111, so erhält man die Menge Santalol, welche in den 2 g des Acetylprod. enthalten ist. Die Menge des Santalolacetats ergiebt sich durch Multiplikation mit 0,132. Zieht man das erste Resultat vom zweiten ab, so erhält man die Menge der in Rk. getretenen Essigsäure; bringt man endlich diesen Wert in Abzug von den 2 g des in Arbeit genommenen Acetylprod., so ergiebt sich die Menge des Öles, welche jenen 2 g entspricht. Aus diesen Zahlen läfst sich dann leicht der Gehalt des Sandelholzöles an Santalol berechnen.

Das Resultat seiner Unterss. hat Vf. in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Kubikzentimeter Halbnormalkalilauge, die bei der Verseifung verbraucht wurden	Prozente Santalolacetat im Acetylprod.	Prozente Santalol im Acetylprod.	Prozente Santalol im Sandelholzöl
Gelbes Sandelholzöl (Schimmel)	14,5	95,70	80,97	94,95
(Französisches Fabrikat) . . .	14,7	97,02	81,58	96,45
(Fabrikat des Vf's.)	14,4	95,04	79,92	94,14
Westindisches Sandelholzöl . .	7,0	46,20	38,85	41,93
Cedernholzöl (Schimmel) . . .	2,4	15,84	13,32	13,68
Copahuöl (garantiert rein) . .	1,3	8,58	7,21	7,35
Gurjunbalsam	1,4	9,24	7,77	7,88
Gelbes Sandelholzöl (aus einer Apotheke)	8,8	57,58	48,84	53,51
Sandelholzöl (aus einer Grofsdrogenhandlung)	3,7	24,42	20,53	21,36
Sandelholzöl aus Kapseln (aus einer Apotheke)	1,2	7,92	6,66	6,74

(J. Pharm. Chim. [6] **7**. 553—56. 3/6.) DÜSTERBEHN.

F. Marx, *Bestimmung des Trypsins im Blut.* In 5 g frisch entfibrinierten Blutes wird der Gesamteiweifsgehalt ermittelt und diese Bestimmung in einer gleich-

grofsen Menge desselben Blutes wiederholt, welches zuvor 5 Stunden in einem Brütkasten auf 37° erhitzt war. Die Differenz der beiden Bestimmungen giebt die Eiweifsmenge an, die durch das Trypsin des Blutes verdaut wurde. (J. Pharm. Chim. [6] **7**. 539—40. 3/6.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Bersch, *Die Bestimmungen des Schmutzgehaltes der Milch.* Vf. empfiehlt das Verf. von RENK (Verdünnen der Milch mit W., wobei der Schmutz zu Boden sinkt, wiederholtes Abhebern u. schliefsliches Filtrieren). Mit Erfolg verwendete Vf. hierbei hohe Bechergläser von $1^1/_2$ l Inhalt und 7 cm Durchmesser für 1 l Milch u. enge Heber, um während des Ablaufens der wss. Milch das an den Wandungen des Becherglases haftende Fett mit der Spritzflasche hinunterspülen zu können. Zum Schlufs wird der Milchschmutz auf WITT'schen Filtern mit der Saugpumpe filtriert, getrocknet und gewogen. (Zeitschr. landw. Vers.-Wesen Österreich **1**. 245—47. Wien, k. k. landw.-chem. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

A. Stift, *Über die Polarisation von Melassen u. Osmosewässern nach dem Vorschlag von J. Diamant.* Kürzlich behauptete J. DIAMANT (**98**. I. 150), dafs etwas Zn-Staub in mit Bleiessig geklärten Lsgg. von Melassen und Osmosewässern ein quantitatives und fast momentanes Ausfällen des Pb in Form eines feinen, metall. Nd. bewirke, wodurch völlige Pb-freie u. zudem viel hellere Filtrate erzielt würden. Die Nachprüfung dieser Angaben lehrte zunächst, dafs Zn-Staub auf die Polarisation ohne Einw. ist, wie DIAMANT hervorgehoben hatte. Dagegen besitzt Zn-Staub keinen nennenswerten Einfluſs auf die Entfärbung von Zuckerlsgg., wie durch kolorimetrische Best. mittels des STAMMER'schen Farbenmafses festgestellt wurde. Endlich gelingt es in keinem Falle Pb mittels Zn-Staub in einfacher und rascher Weise zu entfernen, wenn nicht etwa, wie bei Melasselsgg., der Bleiessig zur Klärung der Lsg. bereits völlig aufgebraucht wurde. Auch bei übermäfsigem Zusatz von Zn-Staub fanden sich im Filtrat noch 23,5% der ursprünglichen Pb-Menge vor. DIAMANT's Angaben werden daher als praktisch wertlos bezeichnet. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **27**. 167 bis 72. Juni. Wien. Chem.-techn Vers.-Stat. d. Centralver. f. Rübenzuck.-Ind. in d. österr.-ung. Monarchie.) HEFELMANN.

Arthur Bornträger, *Über die Bestimmung von Weinsäure in Gegenwart von Citronensäure.* Die von WARINGTON vorgeschriebene, von GROSJEAN u. dann vom Vf. vor mehreren Jahren modifizierte Methode zur Bestimmung von Weins. als Ditartrat unter Zusatz von Citronens. prüft Vf. bei neuer Gelegenheit wiederholt und findet, dafs auch geringere Mengen von Weins. genau bestimmt werden können, solange der Zusatz von Citronens. im richtigen Verhältnis gehalten wird. (Staz. sperim. agric. ital. **31**. 117—26.) FROMM.

W. Fahrion, *Zur Analyse der Fette und Harze.* Gegenüber KARL DIETERICH (**98**. I. 1245) vertritt Vf. nochmals seinen bereits früher dargelegten Standpunkt. (Z. angew. Chem. **1898**. 527. 7/6.) HEFELMANN.

D. Holde u. **L. Allen**, *Die quantitative Bestimmung des Paraffins in Destillaten des Rohpetroleums und des Braunkohlenteers.* D. HOLDE hatte früher gezeigt (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **14**. 211; C. **97**. I. 309), dafs sich zur Paraffinbestimmung in hellem Maschinenschmieröl nur das von ENGLER und BÖHM angegebene Prinzip verwerten lasse, nämlich Fällung des Paraffins in den äth., stark abgekühlten Lsgg. der Destillate durch absol. A. Künstlich zugesetzte Mengen von Hartparaffinen (F. ca. 54°) lieſsen sich nach HOLDE am besten wie folgt quantitativ abscheiden: Man l. 5—10 g Öl in einem Gemisch von 1 Tl. absol. A. u. 1 Tl. Ä. auf, fügt dann unter Abkühlung bis auf —18 bis —20° so viel Ä.-A. zu, bis alle öligen Tle. gel. sind, u. nur Paraffinflocken sichtbar sind. Diese filtriert man in einem auf —18° gekühlten Filter ab, wäscht mit Ä.-A. von —18° ab, spült sie mit h. Bzl. in eine

gewogene Glasschale, verdampft das Bzl. auf dem Wasserbad, trocknet $^1/_4$ Stde. bei 105° und wägt nach dem Erkalten. Dies Verf. bezog sich nur auf paraffinarme Mineralschmieröle.

Das Programm der vorliegenden Arbeit betrifft folgende Fragen: 1. Löslichkeit u. F. der Paraffine aus Rohpetroleum verschiedener Darst., bew. der Destillate des Rohpetroleums. — 2. Bestimmung der Paraffine unter No. 1 in Mischungen mit viel oder wenig Öl. — 3. Verdampfbarkeit der Braunkohlenteerparaffine bei 100—125° (vgl. EISENLOHR, Ztschr. angew. Ch. **1897**. 300. 332; C. **97**. I. 1263) u. Löslichkeit der Paraffine in Ä.-A. u. absol. A. bei —15°. — 4. Wert des Ä.-A.-Verf.'s bei der Paraffinbestimmung der Prodd. der Braunkohlenteerindustrie. — 5. AISINMAN'sches Verf. der Paraffinbestimmung.

Bei Ausführung der Versa. wurde der Abkühlungsapp. für die Ä.-A.-Methode verbessert, so daſs stundenlang auf —20 bis —21° gehalten werden konnte. Bei Ölen mit mäſsigem Paraffingehalt empfahl es sich, die zur Lsg. des Öls unter gleichzeitiger Ausscheidung des Paraffins bei —20 bis —21° nötige Ä.-A.-Menge durch einen Vorversuch zu ermitteln u. beim Hauptvers. die entspr. Ä.-A.-Menge von vornherein bei Zimmerwärme zur Lsg. des Öls zu benutzen. So wurden noch aus einem bei —20° klar fl. Paraffinöl 0,4% eines bei 35° schm. Weichparaffins abgeschieden. Bei halbfl., salbenartigen und festen Paraffinen wurden nur 0,5—2 g eingewogen. Zuweilen ist das ganze Verf. zu wiederholen. Die isolierten Paraffinmengen wurden stets direkt in bis 50° sd. PAe. gel. und auf dem Wasserbad vorsichtig verdampft. Bei Ausscheidung von W.-Tröpfchen setzte man wenige Kubikzentimeter absol. A. zu.

1. F. und Löslichkeit der Paraffine aus Rohpetroleum. Die technisch hergestellten Paraffine sind vorwiegend nur Kerzen- oder Hartparaffine vom F. >50°; Weichparaffine scheinen hier nur Nebenprodd. zu sein, die zu Imprägnierungszwecken etc. verwendet werden. Die Löslichkeit der Hartparaffine in A. u. Ä.-A. ist erheblich gröſser, als AISINMAN annimmt: 100 Tle. absol. A. l. bei 20° 0,1—0,19 Tle. Paraffin, bei —15° 0,015—0,017 g. Die Löslichkeit wächst sowohl für A. wie für Ä.-A. mit fallendem F. des Paraffins. 100 Tle. Ä.-A. l. bei —19 bis —20° 0,03 bis 0,06 Tl. Paraffin.

2. Anwendbarkeit des Ä.-A.-Verf. zur Unters. von Destillaten der Petroleumindustrie. Die >48° schm. Paraffine lassen sich hinreichend genau bestimmen, wie durch zahlreiche Analysen belegt wird. Bei weicheren Paraffinen muſs man sich mit Annäherungswerten begnügen, da dieselben in Ä.-A. ll. sind.

3. Einfluſs der Verdampfbarkeit des Paraffins bei 105° auf die quantitative Bestimmung. Bei Paraffinen bis zum F. 26° herab traf der Einwand EISENLOHR's gegen das Ä.-A.-Verfahren nicht zu, wohl aber für EISENLOHR's Paraffine selbst.

4. Verwendbarkeit des Ä.-A.-Verf. zur Unters. von Braunkohlenteerdestillaten. Die analytischen Werte der Vff. standen in befriedigendem Einklange mit der Betriebsausbeute im Groſsen, so daſs das Verf. als technisch brauchbar erschien, was EISENLOHR bezweifelt hatte. Mit Rücksicht auf den von KREY konstatierten Olefingehalt, sowie im Hinblick auf die sehr niedrig schm. Paraffine, die als Weichparaffine von EISENLOHR u. a. beschrieben sind, steht die Definition des Begriffs Paraffin zur Zeit nicht mehr fest. In praxi wird man wie bisher ca. 30° als untere F.-Grenze für technische Paraffine festhalten, als Weichparaffine wird man die höchstens bis 50° schm., als Hartparaffine die >50° schm. Paraffine bezeichnen. Die <50° schm. Paraffine zählen schon zu den schlechteren Kerzenmaterialien.

5. AISINMAN's Verf. zur Paraffinbestimmung in Erdöldestillaten erscheint für hochsd. Mineralöle, wie AISINMAN jetzt selbst zugiebt, nicht geeignet, wohl aber für die Unters. der sogen. Paraffinmassen, sowie vielleicht für die Prüfung

leichterer petroleumartiger Öle. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 16. 97—113. Juni. Berlin-Charlottenburg. Abt. f. Ölprüfung d. Kgl. techn. Vers.-Anst.) HEFELMANN.

Ferdinand Jean, *Beobachtungen über die Bestimmung des assimilierbaren Tannins und die Titration des Tannins und der Gallussäure.* HENRY RAU zeigte bereits 1888, daſs durch SIMAND's Osseïn, das sehr häufig bei HAMMER's Tanninbestimmungsmethode benutzt wird, auch Extraktivstoffe, Farbstoffe u. ein Tl. der Galluss. fixiert werden, und daſs bei dem LOEWENTHAL'schen Verf. völlige Entfärbung des Indigkarmins bereits vor der völligen Oxydation des Tannins eintreten kann. Die erstere Beobachtung konnte Vf. hinsichtlich der Galluss. bestätigen; hierbei wurde zugleich festgestellt, daſs Hautpulver ganz anders, und zwar stärker fixierend, wirkt als eine unverletzte zarte Blöſse. In Sumachextrakt und anderen Gerbmaterialen bestimmt Vf. nicht nur die von der Haut absorbierten Stoffe, sondern Tannin u. Galluss. mit Hilfe von Albumin. Vf. titrierte einen Tl. einer Lsg. von 0,1 g Tannin und 0,1 g Galluss. in 100 ccm W. nach der J-Methode, behandelte einen anderen Teil dieser Lsg. mit 0,5 g trockenem Eiereiweiſs, säuerte mit Essigs. schwach an, erhitzte zum Sd. und filtrierte vom Albumintannat ab; im Filtrate wurden 97,8% der vorhandenen Galluss. jodometrisch wiedergefunden. Das Vol. der J-Lsg., das durch die nach der Koagulation des Albumins gel. bleibenden Stoffe des Eiereiweiſses absorbiert wird, ist in einem besonderen Vers. zu bestimmen. Man l. 0,5 g Eiereiweiſs in 100 ccm W., säuert mit einigen Tropfen Essigs. an, koaguliert durch Erwärmen, filtriert, versetzt 10 ccm Filtrat mit $NaHCO_3$, füllt auf 50 ccm auf und titriert mit J-Lsg. (Ann. Chim. anal. appl. **3**. 145—49. 15/5.) HEFELMANN.

G. Meillère, *Titration des Jodoforms.* Man giebt das Jodoform in ein Kölbchen oder verdampft in einem solchen die Jodoformlsg. zur Trockne, fügt dann 25 ccm Cl-freie HNO_3 u. $AgNO_3$ in schwachem Überschuſs hinzu (1,7 g auf 1 g Jodoform). Man verbindet den App. mit einem LIEBIG'schen Kugelapp., der einige Kubikzentimeter $AgNO_3$-Lsg. enthält, u. erhitzt nun den Kolben gelinde 10 Minuten, vermeidet aber das Sd. der HNO_3. Alsdann steigert man die Temperatur zur Beendigung der Zers. Bei gut geleiteter Zers. erscheint die $AgNO_3$-Lsg. im Schutzrohr nicht getrübt. anderenfalls ist dieselbe mit der Hauptlsg. zu vereinigen. Wenn sich keine nitrosen Dämpfe mehr zeigen, verd. man mit W. auf 150 ccm, erhitzt bis zur Klärung der Fl. über dem AgJ-Nd. und sammelt letzteren auf gewogenem Filter, wäscht aus u. trocknet bei 100°. Statt der berechneten 1,789 g AgJ wurden aus 1 g CHJ_3 erhalten: 1,782 u. 1,785 AgJ. — Andere J-haltige organische Körper lassen sich nach obigem Verf. nicht analysieren. Man vermeide übrigens, CHJ_3 mit trockenem $AgNO_3$ zusammen zu bringen, da dann Verpuffung eintritt; Ggw. von HNO_3 verhindert dies vollständig. (Ann. chim. anal. appl. **3**. 153—54. 15/5. Tenon. Krankenhaus.) HEFELM.

Arthur Bornträger, *Über die Bestimmung des Zuckers und über die polarimetrischen Untersuchungen bei Süſsweinen* (vgl. Z. anal. Ch. **36**. 767—76; C. **98**. I. 803). Nach den früher gemachten Angaben (Z. angew. Ch. **1889**. 477. 505. 538) bereitet Vf. Süſsweine gleichzeitig für die Polarisation u. für die FEHLING-SOXHLET'schen Titrierungen wie folgt vor: Man dampft die mit Alkalilauge neutralisierten Weine bis ca. auf die Hälfte auf dem Wasserbad ein, wobei keine alk. Rk. eintreten darf, entfärbt nach dem Erkalten mit mäſsigen Mengen Bleiessig, füllt zum ursprünglichen Volum wieder auf und filtriert durch trockenes Papier. Das neutrale oder schwach saure Filtrat ist nach dem Stehen über Nacht für polarimetrische Beobachtungen geeignet und, nach entsprechender Verd., auch für die Titrierungen nach FEHLING-SOXHLET. Zum Nachweis der Saccharose erhitze man den Wein mit $^1/_{10}$ Vol. HCl von D. 1,1 eine Viertelstunde lang auf 65—70°, neutralisiere dann u. verfahre weiter wie oben. — Den Einfluſs, welchen der Gehalt der Weine an reduzierendem, linksdrehendem Zucker, der Gehalt an A. u. das Eindampfen des neutralisierten Weines

auf dem Wasserbad auf die Genauigkeit der polarimetrischen Resultate bei Süfsweinen ausüben, hat Vf. bereits 1889 (loc. cit.) ausführlich behandelt. Es blieben noch zu untersuchen die Einflüsse: 1. der beschriebenen Behandlung des Weines mit HCl; 2. der K- oder Na-Salze, die sich beim Neutralisieren des schon mit HCl behandelten Weines und bei der nachfolgenden Ausfällung mit Pb-Essig bilden; 3. des im Filtrat verbleibenden Pb-Salzes u. 4. des Vol. des Nd. von Pb-Salzen. Was die 4. Frage anlangt, so leitet Vf. aus früheren Verss. (Z. angew. Chem. **1894**. 583) ab, dafs die Vernachlässigung des Vol. der Pb-Ndd. ohne Belang zu bleiben scheint. Die Fragen 1 und 2 anlangend, versichert Vf. auf Grund der Analyse von vielen Hunderten von saccharosefreien Süfsweinen, dafs letztere nach der Inversionsprobe fast genau dieselbe Rotation ergeben wie ohne die Behandlung mit HCl, wenn man die Vorschriften Vf.'s genau einhält, jedenfalls kann man auf Grund der Resultate der Inversionsprobe mit genügender Bestimmtheit aussagen, ob ein süfser Wein Saccharose enthält oder nicht. KCl u. NaCl erhöhen zwar die Rotation des Invertzuckers, wie Vf. früher zeigte, allein der Einfluſs der Chloride auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers hat sich bei der Inversion mit HCl in der Wärme nicht immer geltend gemacht. NaCl u. Na-Acetat haben auch keinen störenden Einfluſs auf die Titrierung des reduzierenden Zuckers.

Zur Entscheidung der 3. Frage über den Einfluſs des Pb-Salzes im Filtrat auf die Polarisation sind folgende Punkte zu berücksichtigen: a. Der direkte Einfluſs von Pb-Salzen auf die Ergebnisse der Titrierungen; b. Der direkte Einfluſs der Pb-Acetate auf die Resultate der polarimetrischen Beobachtungen; c. Der Einfluſs des Erhitzens oder längeren Stehenlassens von Invertzuckerlsgg. mit Pb-Acetaten auf das optische und chemische Verhalten des Zuckers; d. Ein behauptetes Mitfallen von Zucker bei der Behandlung mit Pb-Essig; e. Die etwaige Ggw. fremder, optisch aktiver oder reduzierender, durch Pb-Essig fällbarer Stoffe; f. Das Vol. des Pb-Essig-Nd., sowie einer eventuellen späteren Fällung mit Na_2CO_3 oder Na_2SO_4. — a. ist nach den früheren Ausführungen Vf.'s (Z. angew. Chem. **1892**. 333; **1894**. 236. 579) zu vernachlässigen, sofern man keinen zu groſsen Pb-Überschuſs verwendet. — b. Starker Bleiessigzusatz kann zwar die Drehung der Lävulose bedeutend vermindern, ebenso die Rotation des Invertzuckers. Bleizucker dagegen stört, selbst in groſsen Mengen zugesetzt, die Rotation der Dextrose und Lävulose nicht. Da nun bei Vf.'s Verf. das Filtrat vom Bleiessignd. neutral oder schwach sauer reagiert, so kommt der herabsetzende Einfluſs des Bleiessigs auf die Rotation des Invertzuckers nicht in Betracht. — c. EDISON's Beobachtungen werden bestätigt. Mit Bleizucker versetzte Invertzuckerlsgg. büfsen auch bei längerem Stehenlassen nichts an ihrem Reduktions- und Rotationsvermögen ein. Viel Bleiessig enthaltende Invertzuckerlsgg. zeigen dagegen nach Vf.'s Verss. eine schwache Abnahme ihres Reduktions- und Rotationsvermögens. Dies ist jedoch belanglos, weil die Filtrate vom Pb-Nd. nur Bleizucker enthalten. Durch Eindampfen der mit Bleizucker oder Bleiessig versetzten Invertzuckerlsgg. nimmt deren Reduktionsvermögen ab. — d. Das Niederreifsen von Invertzucker durch Bleiessig ist vielfach behauptet worden, zumal in Arbeiten über die Unters. von Prodd. der Zuckerindustrie. Betreffs der Abnahme des Reduktionsvermögens kommt hier die bloſse Ggw. von Pb-Salzen in Betracht, vielleicht auch längeres Stehenlassen noch dazu. Es wäre zur definitiven Entscheidung der Frage von Wert, wenn man die Verss. mit durch Na_2HPO_4 entbleiten Invertzuckerlsgg. wiederholte. Auch betr. der behaupteten Verminderung des Rotationsvermögens ist zu bedenken, dafs Bleiessig direkt und besonders beim Stehenlassen das Rotationsvermögen von Invertzuckerlsgg. herabsetzt. Die Behauptungen über das Mitfallen von Zucker beim Klären durch Bleiessig fufsen aber insgesamt auf Verss., bei denen im Filtrat Pb entweder überhaupt nicht abgeschieden oder mit Na_2CO_3 oder Na_2SO_4 ausgefällt wurde. Bei der Weinanalyse scheinen sich, soweit Vf.'s Verf. in Frage

kommt, die bei der durch das Vol. des Bleiessignd. und durch das Mitfallen von reduzierendem Zucker bedingten Fehler, selbst bei stark süßen Weinen, auszugleichen. — Aus den vorliegenden, wie den früheren Unterss. Vf.'s folgt, daſs das vom Vf. beschriebene Verf. der titrimetrischen und polarimetrischen Zuckerbestimmung völlig brauchbar ist. — Bei dem Verf. von HALENKE und MÖSLINGER (Z. anal. Ch. **32**. 647; **34**. 263) bleibt bei Süſsweinen der erniedrigende Einfluſs des A. auf die Rotation der linksdrehenden Zucker unberücksichtigt. Zur Ausfällung des Pb vor der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung eignet sich in erster Linie Na_2HPO_4. Vf. hat nun noch den Einfluſs von Na_2CO_3, Na_2SO_4 und Na_2HPO_4 auf das Rotationsvermögen des Invertzuckers, der reinen Dextrose und des Stärkezuckers studiert. Na_2HPO_4 bewirkt keine Änderung des Rotationsvermögens des Invertzuckers, auch keine Verminderung nach 36 Stunden, gröſsere Mengen von Sulfat oder besonders von Carbonat erhöhen dagegen die Rotation. Auch auf Dextroselsgg. ist Na_2HPO_4 ohne Einw.; dasselbe gilt für Na_2SO_4. Na_2CO_3-Zusatz bewirkt sowohl eine direkte wie mit der Zeit wachsende Abnahme der Drehung der Dextroselsg. Denselben Einfluſs übt Na_2CO_3 auf Stärkezuckerlsgg. aus. (Z. anal. Ch. **37**. 145 bis 72. Febr.) HEFELMANN.

L. K. Boseley, *Analyse von Marmelade.* 1. Wasser. In eine flache Porzellanschale mit Rührstab wägt man 7—8 g der Durchschnittsprobe ein, erwärmt, l. die M. mit wenig Kubikzentimetern 40%ig. A. auf, fügt 15 g Silbersand zu und erhitzt auf dem Wasserbad 1 Stunde lang. Darauf fügt man 5 ccm absol. Ä. zu, erhitzt wieder 1 Stunde auf dem Wasserbad und trocknet schlieſslich 36 Stunden lang im Luftbad bei 95—100°. — 2. Säure. 20 g Marmelade werden mit $^1/_{10}$ N.-NaOH u. Phenolphtaleïn oder Lackmuspapier als Indikator titriert und der NaOH-Verbrauch auf Citronens. berechnet. — 3. Zucker. Invert- und Rohrzucker werden nach CLERGET in ganz ähnlicher Weise bestimmt, wie es die deutsche steuertechnische Vorschrift verlangt; dasselbe gilt für Stärkezucker. — 16 Handelsproben, von denen eine Gelatine-, zwei Salicyls.-Zusatz erfahren hatten, zeigten 26,6—40,6% W., 19,7—44,7% Rohrzucker, 11—41,7% Invertzucker, 0,3—0,6% Citronens., 0—14,3% Stärkezuker u. 0,9—6% unbestimmte Stoffe. (Analyst **23**. 123—27. Mai. [16/3.*] London.) HEFELM.

Rudolf Hefelmann und **Ernst Steiner**, *Ein Beitrag zur Analyse der Seifen.* Vff. besprechen die verschiedenen Modifikationen der Abscheidung und Trocknung der Fettss. aus Seifenlsgg. SPÄTH (Z. angew. Ch. **1896**. 5; C. **96**. I. 393) nimmt die mit Normals. abgeschiedenen Fettss. mit PAe. auf. Vff. erzielten mit diesem Verf. bei Kokosfettss. keine vollkommene Lsg., es blieben vielmehr weiſse Blättchen einer Oxyfetts. zurück. Bei der Trocknung des Verdampfungsrückstandes kommen zwei Fehlerquellen in Betracht: Verdampfung von Öls. einerseits und Oxydation derselben andererseits. Diese Fehlerquellen kompensieren sich im allgemeinen u. fallen selbst bei reiner Oleïnseife, wie Vff. nachweisen, nicht ins Gewicht. Ein Trocknen unter Durchleiten indifferenter Gase — um Oxydation zu vermeiden —, wie SPÄTH fordert, ist daher nicht erforderlich, besonders, wenn man nach SAUPE's Vorschrift bei ca. 55° u. nicht bei 100° trocknet. Ungleich erheblicher sind die Fehler, welche durch Verflüchtigung niederer Fettss., z. B. bei der Analyse von Kokosseife, entstehen, was man bei der Seifenanalyse bisher ganz übersehen zu haben scheint. Vff. weisen nun in verschiedenen Versuchsreihen nach, daſs auch bei Fernhaltung oxydierender Einflüsse beim Trocknen der Äther- oder Petrolätherrückstände auf 100° bei Kokosfettss. ein konstantes Gewicht nicht zu erreichen ist; es verflüchtigen sich, je länger man trocknet, desto mehr niedere Fettss., und gleichzeitig findet Oxydation statt. Hiermit geht Hand in Hand eine entsprechende Abnahme der Säure- und Jodzahl, sowie Zunahme der Refraktometerzahl. Diese Verhältnisse wurden geprüft bei einer Talgkokos-Natronseife und einer reinen Kokosseife; bei letzterer sind die Verluste

besonders erheblich. Zur Vermeidung derselben verfahren Vff. in der Weise, daſs sie die Ätherfettlsg. mit absolut alkoh. ½ N.-Kalilauge, resp. Natronlauge u. Phenolphtaleïn als Indikator neutralisieren und das Gemisch von Neutralfett u. fettsaurem Alkali über Sand verdunsten und im Trockenschrank bei 100° bis zur Gewichtskonstanz eintrocknen. Aus dem Verbrauch an Lauge und dem Trockengewicht berechnet sich leicht der Gehalt an Fettss. und Gesamtfett. Auf diese Weise sind Verluste ausgeschlossen. Die so erhaltenen Resultate stimmen mit denjenigen überein, welche man bei der direkten Trocknung des Verdampfungsrückstandes erhält, wenn man nach SAUPE nicht im Trockenschrank, sondern auf demselben, d. h. bei ca. 55°, trocknet. Diese Art der Trocknung bei niedriger Temperatur giebt also in allen Fällen richtige und konstante Resultate. (Z. f. öffentl. Ch. **4**. 389—96. 24/5. Dresden. Lab. von Dr. HEFELMANN.) MEYER.

S. F. Peckham, *Über die technische Analyse von Asphalt und von Asphaltarten.* Eine technische Analyse von festen bituminösen Gesteinen ist mehr oder weniger empirisch und geht nicht darauf aus, die chemische Zus. derartiger Körper zu bestimmen. Bezugnehmend auf frühere Verss. hebt Vf. als wichtig bei der Analyse der Asphalte hervor: die Ermittelung der Löslichkeit in PAe., sd. Terpentin, Chlf., des Gesamtbetrages und der Bindungsweise von S, N, Fe und Al. In besonderen Filtern werden die bituminösen Gesteine nacheinander mit den angegebenen Lösungsmitteln behandelt, gewaschen, getrocknet und gewogen und schlieſslich durch Ausziehen mit HCl der Gehalt an Ca, Mg, Fe und Al bestimmt. In dem Rückstande wird durch Erhitzen mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat in der Schmelze der Gehalt an S, Si, Fe und Al gefunden, während in einer neuen Probe freier S, N-haltige Prodd. nachgewiesen werden können. — Vf. weist auf die Unrichtigkeit der Bezeichnung „Organische Materie kein Bitumen" hin, da oft die so bezeichnete flüchtige Materie durchaus nicht organisch ist. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 438—39. 31/5. [22/4.*].) ROTH.

N. Kromer, *Über die Untersuchung des Masut.* Unter dem Namen Masut finden in Rufsland die Rückstände, die bei der Raffinerie des BAKU'schen Erdöles verbleiben, als Heizmaterial vielseitige Verwendung. Als Masut kommen jedoch nicht nur Naphtarückstände, sondern auch ungenügend bearbeitete Erdöle auf den Markt, die wegen ihres Gehaltes an niedrig sd. KW-stoffen häufig zu vörherenden Bränden Grund gaben. Vf. hat nun alle im Sommer 1897 im KASAN'schen Bezirk verwendeten Masutsorten untersucht. — Alle Proben waren von schwarzer Farbe, besafsen eine mehr oder weniger viskose Konsistenz und hatten eine saure Rk. Für die Verwendung des Masuts auf Schiffen sind nur solche Naphtarückstände u. Rohnaphtasorten amtlich zugelassen, deren Entzündungspunkt nicht niedriger als 70° ist. 30% aller untersuchten Proben entsprachen dieser Anforderung nicht; der Entzündungspunkt schwankte bei 100 Proben von 47—165°. (Z. anal. Ch. **37**. 176—81. Februar. Kasan. Pharm.-chem. Lab. d. Veterinärinst.) HEFELMANN.

J. von Schroeder †, *Einfache Methode zur Bewertung der Gerbmaterialien. Praktische Anleitung zur Untersuchung und Qualitätsbestimmung der Gerbmaterialien mittels eines Brühwassers.* Die vom Vf. angegebene Methode ist für den praktischen Gerber bestimmt, der bisher seine Gerbmaterialien lediglich nach dem Augenschein, nach den Riech-, Kau- u. Brechproben zu beurteilen pflegte. Weit besser als diese unsichere Bewertung nach dem Augenschein ist das Verfahren der Ermittelung der Brühenstärke mittels genau geteilter Beauméspindeln, vorausgesetzt, daſs man die Brühen stets in gleicher Weise herstellt. Bei Eichen- u. Fichtenrinden z. B. nimmt man stets 100 g des feingemahlenen Materiales in Arbeit, bei den übrigen hochgrädigeren Gerbmaterialien dagegen nur 50 g. Die abgewogene Probe wird mit 1 l W. von 15° in einer Flasche übergossen, unter hin u. wieder wiederholtem Umschütteln

läfst man die Probe 24 Stdn. lang mit dem W. in Berührung, dann wird filtriert u. die Brühenstärke bestimmt. Die benutzten Beauméspindeln sind in $^1/_{50}$-Grade geteilt und erlauben noch die Ablesung von $^1/_{100}$° Bé. — Für die einzelnen Gerbmaterialien (Eichenrinde, Fichtenrinde, Valoneen, Myrobalanen, Mimosenrinde, Dividivi, Algarobilla und Sumach) hat Vf. Tabellen ausgearbeit, die folgendes angeben:

Brühenstärke bei 15°		Wahrscheinlicher Gerbstoffgehalt. Prozente		Wahrscheinlicher Extraktgehalt	
Bé.-Grade	D.	Gerbende Substanz	nach Löwenthal	In k. W. l. Teil	Gesamtextrakt

(Sep. 1898. Tharand. Selbstverlag d. Erben v. Schroeder's.) Hefelmann.

Technische Chemie.

Herbert N. Morris, *Über die Dämpfe aus erhitzter Schwefelsäure.* Vf. teilt Beobachtungen mit, die er beim Arbeiten nach dem Levinstein'schen Konzentrationsprozefs in einer Schwefelsäurefabrik gemacht hat. Vf. hat die Bedingungen untersucht, unter denen die schon von anderen beobachteten weifsen Dämpfe beim Konzentrieren von Schwefels. auf einen hohen Gehalt an sogen. Monohydrat auftreten, und hofft, bald über die Natur dieser Dämpfe nähere Angaben machen zu können. Vf. geht auf die für den Fabrikbetrieb wichtige Frage ein, wie diese weifsen Dämpfe am wirksamsten absorbiert oder kondensiert werden können, u. erörtert die Möglichkeit, die B. derselben ganz zu vermeiden. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 435 bis 436. 31/5. [6/5.*].) Roth.

E. Simonsen, *Spiritus aus Cellulose u. Holz* (Schlufs v. **98**. I. 808). Kap. II. Inversion von Cellulose. 1. Einflufs des Druckes u. der Säuremengen. Bei gleichbleibender Säuremenge erreicht die Zuckerausbeute bei 9 Atm. Druck ihr Maximum. Die Säuremenge (Schwefels.) betrug hierbei 8% der Cellulose. Die angewandte S. hatte eine Stärke von 0,3%. Bei Steigerung der Säuremenge auf 0,45, resp. 0,6% kann man den Druck bis auf 6 Atm. verringern. Die Ausbeute beträgt unter diesen Umständen 43—45% der Cellulose. Durch eine weitere Erhöhung der Säuremenge wird nichts gewonnen. Verss. mit Oxals. zeigten, dafs diese S., wie vorauszusehen war, ein bedeutend geringeres Inversionsvermögen hat als Schwefels.

2. Einflufs der Zeit. Im allgemeinen erhöht sich die Ausbeute mit der Inversionsdauer. Arbeitet man bei den unter 1. angegebenen Bedingungen, d. h. mit S. von 0,45—0,6% und einem Druck von 6—8 Atm., so ist die Maximalausbeute schon nach zweistündiger Inversionsdauer erreicht. Bei einer Verlängerung derselben auf 4 Stdn. tritt jedoch noch keine wesentliche Destruktion ein.

3. Einflufs der Wassermenge und Säurestärke. Bei der Inversion im Grofsen ist es von Wichtigkeit, mit möglichst geringen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten, um die Zuckerlsg. ohne Eindampfen direkt vergären lassen zu können. Mit Rücksicht hierauf wurden einige Versuchsreihen angestellt, welche ergaben, dafs man auf 1 Tl. Cellulose mit 6 Tln. 0,5%ig. Schwefels. auskommt, u. dafs man dann bei 10 Atm. Druck $1^1/_2$ Stdn. zu invertieren hat, um eine Ausbeute von 41% Zucker zu erzielen. Es wären dies also die Bedingungen, welche bei einer Übertragung des Verfs. in die Praxis mafsgebend sein würden.

4. Gegenseitiges Verhältnis des Druckes und der Temperatur. Um zu entscheiden, ob der Druck als solcher oder die Temperatur die Inversion bewirkt, wurde eine Inversion mit Chlf. als Heizfl. vorgenommen. Hierdurch wurde bei einem Druck von 10 Atm. nur eine Temperatur von 138° erzeugt, während dieselbe bei den obigen Verss. bei gleichem Druck 180° betrug. Die Ausbeute fiel hierbei auf 13%, so dafs hauptsächlich die Temperatur bei der Inversion mafsgebend zu sein scheint.

5. Das Residuum nach der Inversion. Der nach der Inversion bleibende ausgepreſste Rückstand giebt bei der Wiederholung der Inversion aufs neue Zucker, doch scheint eine doppelte Verarbeitung nicht lohnend zu sein.

6. Enthält die invertierte Flüssigkeit Traubenzucker u. nur diesen Körper? Der bei der Inversion gebildete vergärbare Zucker ist Traubenzucker; aufserdem enthält die invertierte Fl. noch einen säureartigen Körper, von dem desto mehr gebildet wird, je länger die Inversionszeit dauert, ohne dafs dadurch die Zuckermenge abnimmt.

7. Vergärung des gewonnenen Zuckers. Die Inversionsfl. wurde mit Kreide neutralisiert und mit frischer Oberhefe vergoren. Sie enthielt 3,5 % Zucker. Aus 1300 ccm derselben wurden durch Dest. 20 ccm absol. A. erhalten; die theoretisch zu erwartende Menge beträgt 27 ccm. Der Verlust beträgt also etwa 20% der theoretischen Menge. — Der A. hatte einen eigentümlichen, schwach empyreumatischen Geruch.

Kap. III. Inversion von Sägespänen. Zur Inversion wurden getrocknete Fichtenholzsägespäne verwandt. Die Inversion wurde zunächst unter den für die Cellulose günstigsten Verhältnissen ausgeführt und ergab eine angenehm riechende, bernsteingelbe Fl. mit 17% Zucker, bezogen auf lufttrockene Sägespäne.

1. Einfluſs der Säurestärke. Die Stärke der S. darf nicht über 1% betragen. Bei Steigerung der Konzentration nimmt die Ausbeute stark ab. Maximalausbeute 19% Zucker.

2. Einfluſs des Druckes. Das Optimum ist 9—10 Atm.

3. Einfluſs der Zeit. Eine Inversionsdauer von $^1/_4$ Stde. genügt, um die Maximalausbeute von 22,5% zu erhalten.

4. Salzsäure als Inversionsmittel. Wendet man Salzs. statt Schwefels. an, so ist die Ausbeute etwas geringer.

5. Inversion des Residuums. Der ausgepreſste Rückstand giebt bei Wiederholung der Inversion von neuem Zucker. Im Groſsbetriebe würde eine doppelte Inversion jedoch nicht lohnend sein. Der Rückstand könnte aber zur Fabrikation von Oxals. oder jedenfalls als Brennmaterial dienen.

6. Säuregehalt der invertierten Flüssigkeit. Je mehr Säure man zum Invertieren verwendet, desto mehr organ. SS. werden neben Zucker gebildet.

7. Vergleichung der Inversionskurven für Holz u. Cellulose. Nach obigen Versuchen wird Holz schneller invertiert als reine Cellulose, dagegen beträgt die Zuckerausbeute aus ersterem 20, aus letzterem 45%; wird nur die im Holz enthaltende Cellulose in Rechnung gesetzt, so ist die Ausbeute in beiden Fällen die gleiche. Es scheint danach, als sei bei der Inversion des Holzes nur die Cellulose beteiligt, während die inkrustierenden Substanzen intakt bleiben. Die Eigenschaften des Rückstandes scheinen diese Auffassung zu bestätigen.

8. Gärungsversuche. Es wurde zunächst die Thatsache konstatiert, dafs die durch Schwefelsäure oder Salzs. invertierten Flüssigkeiten, obwohl sie, wie erwähnt, reduzierenden Zucker enthielten, welcher durch Titration mit Fehling'scher Lsg. bestimmt worden war, nicht oder kaum gärungsfähig waren u. nur ganz geringe Mengen A. lieferten. Bei der Dest. wurden stark furfurolhaltige Destillate erhalten, während der reduzierende Zucker im Rückstand blieb. Bei diesen Verss. war der Autoklav, in welchem die Inversion stattfand, direkt mit der Flamme erhitzt worden, weil man bei den Verss. mit Cellulose bei direkter Feuerung eine noch etwas höhere Ausbeute erzielt hatte, als bei Dampfheizung. Wendete man letztere bei der Inversion der Sägespäne an, so vergoren die invertierten Fll. ebenfalls lebhaft, der Furfurolgeruch der Destillate war verschwunden u. der gewonnene A. dem aus Cellulose erhaltenen gleichwertig. Es wurden ca. 60—64% des Zuckers vergoren. Im Durch-

schnitt mehrerer Verss. ergab sich, daſs 100 kg Sägespäne 6,5 l absol. A. liefern. (Z. angew. Ch. **1898**. 219—28. 8/3. Christiania.) MEYER.

G. Heinzelmann, *Verhalten verschieden ernährter Hefen in ihrer Gärwirkung. Diastase als Hefenahrungsmittel.* Vf. lieferte durch Verss. den Nachweis, daſs die Vorernährung der Hefe einen Einfluſs auf die Schnelligkeit der Gärung nicht hat, daſs eine geringe Menge stickstoffhaltiger Nahrung der Hauptmaische zugesetzt, die Gärung beschleunigt, während eine gröſsere Menge (1,5 g Asparagin zu 500 ccm Maische) die Gärung in mehr als der halben Zeit beendigen läſst. Ähnlich wirkt Diastase. Am energischsten wirkt Asparagin; dann folgen Pepton u. Diastase. Bei der Prüfung eines jeden Nährmittels für sich oder in Kombination mit einem anderen stellte sich heraus, daſs der gröſste Gäreffekt erreicht wird, wenn Asparagin u. Diastase gemeinschaftlich in der Maische enthalten sind. Die Diastase wird direkt als Nährmittel und zur B. neuer Hefezellen verbraucht. Die Hefemengen entsprechen dem Vergärungsgrade der Maische und den aus derselben entwickelten Mengen an CO_2. Vf. lieferte durch seine Verss. den Beweis, daſs die Hefe zu ihrer Ernährung nicht nur Amide und Peptone als stickstoffhaltige Nährmittel verlangt, sondern daſs sie auch mit Begierde Diastase aufnimmt, und daſs die Diastase dann als solche zu existieren aufgehört hat. (Ztschr. f. Spirit.-Industr. **1897**. Nr. 36—37; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **1898**. 415—17. Ref. FALKENBERG.) HAEFCKE.

Jos. Brand, *Über das Vorkommen von Furfurol im Malze, in der Würze und im Biere.* (Vgl. Wchschr. Brauerei **14**. 993; **15**. 53; Z. ges. Brauw. **21**. 155; C. **98**. I. 1082. 1213. — J. of the federat. Inst. of Brew. **4**. 6.) Die Unters. von Bier auf Furfurol führte Vf. so aus, daſs das bei der quant. Best. des A. im Biere erhaltene Destillat von 50 ccm nochmals in den Destillationskolben gebracht und die ersten übergehenden 3 ccm auf Furfurol durch Anilin u. Eg. geprüft wurden. Während sich im Biere sehr selten Furfurol nachweisen lieſs, zeigten die meisten Würzen und besonders solche von dunklem Malze deutlich nachweisbare Mengen hiervon. In Bieren, die vor dem Pasteurisieren kein Furfurol enthielten, konnte letzteres nach dem Erwärmen gleichfalls nicht nachgewiesen werden, trotzdem dieselben den deutlichen unangenehmen Brotgeschmack aufwiesen. Der Pasteurisiergeschmack ist daher vom Furfurolgehalt unabhängig. Das Furfurol ist aber ein normaler Bestandteil der aromatischen, röstigen Malze, wie solche zur Herstellung von Bieren von bayerischem Charakter dienen, es ist in diesen Malzen präexistierend. Die Malze bringen also einen Teil des in der Würze gefundenen Furfurols schon mit in die Würze. Es wird jedenfalls die Menge des im Malze vorgebildeten u. in die Würze übergegangenen Furfurols anfangs der Kochung eher vermindert, als vermehrt werden. Die meisten unters. Kouleurs, Farbmalzextrakte, Farbbiere etc. enthielten ebenfalls gröſsere Mengen Furfurol. Der Gehalt solcher Bierfärbemittel an Furfurol dürfte es vielleicht möglich machen, den Nachweis einer Färbung eines hellen Bieres festzustellen. Die Frage, ob die Ggw. von Furfurol wirklich so schädigend für das zu erzielende Prod. sei, verneint Vf. (Z. ges. Brauw. **21**. 255—58. [7/5.] Wissensch. Stat. Brauerei München.) PROSKAUER.

Carl Heim, *Über das Vorkommen und den Nachweis des Furfurols im Bier.* Vf. ändert den von W. WINDISCH (Wchschr. Brauerei **15**. No. 15; C. **98**. I. 1213) angegebenen Nachweis von Furfurol in der Weise ab, daſs er den erstmaligen Zusatz von Salzs. unterläſst u. schlieſslich weniger Salzs. anwendet, als zur Lsg. des Anilins erforderlich ist. Man bringt in eine Porzellanschale zur Untersuchungsfl. 4—5 Tropfen reines, frisch destill. Anilin und rührt gut durch; — soll das erste Dest. von Bier geprüft werden, so sind noch weitere 2—3 Tropfen Anilin nötig, weil sich in der alkoholhaltigen Fl. ein gröſserer Teil Anilin l., als in einer wss. Fl. Haben sich nach kurzem Stehen die Anilintröpfchen gesammelt, so läſst man 1—2 oder mehr Tropfen

verd. HCl (D. 1,125) zutropfen, worauf nur die Anilintröpfchen je nach der Menge des Furfurols sich rosa bis tief kirschrot färben, während die wss. Fl. farblos bleibt. In dieser Weise läfst sich noch Furfurol in der Verdünnung von 1:10 Millionen nachweisen, wenn man nämlich 200 ccm einer derartig verdünnten Lsg. der Dest. unterwirft und die zuerst übergehenden 20 ccm zum Furfurolnachweis benutzt. Die Rk. ist empfindlicher als die auf Filtrierpapier, das mit Anilin-Eisessigmischung getränkt ist. Der Nachweis jedoch solcher Spuren von Furfurol, bei welchen das Papier versagt, ist nach Vf. ohne Bedeutung.

Das Verschwinden des Furfurols aus der Würze kann auch ohne Hefezusatz erfolgen, wie Vf. an einer Lsg. der Verb. in dest. W. beobachten konnte. Wahrscheinlich geht das Furfurol in Brenzschleims. über, das in den vorhandenen geringen Mengen keine Geschmacksveränderung mehr bewirkt. (Z. ges. Brauw. **21**. 258—60. 29/4. Gärungschem. Lab. techn. Hochsch. München.) PROSKAUER.

H. Müller, *Nachgärung und Umgärung von Wein.* Weine mit hohem Säuregehalt werden vielfach nachträglich mit Zuckerlsg. versetzt. Dieser Zucker wird nun häufig in unvergorenem Zustande in dem Wein verbleiben. Um eine vollständige Vergärung zu stande zu bringen, genügt nach Vf.'s Unterss. bei einzelnen Weinen schon Lagerung derselben im warmen Raume; bei anderen wirkte eine Zufuhr einer gärkräftigen Reinhefe vorteilhaft. In den meisten Fällen bedurfte es aber für diese beiden Operationen der Zuführung von Hefenährstoffen. Vor allem eignen sich hierzu kohlens. oder phosphors. Ammoniak oder Salmiak (etwa 20 g pro Hektoliter). (V. Jahresbericht d. Vers.-Stat. Wädensweil **1894/95**. 97; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **1898**. 413—14. Ref. BREITHAUPT.) HAEFCKE.

H. Müller, *Anwendung des Schwefels zur Erzielung reiner Gärung.* Vf. stellte durch praktische Verss. in Fässern und durch Laboratoriumsverss. fest, dafs durch zweckmäfsiges Ausbrennen mit S die Schimmelpilze und einige Bakterienarten zum Absterben gebracht werden, während die Hefe lebensfähig bleibt. Sprossende Hefe ist empfindlicher als ruhende. Pilzsporen an sich sind weniger angriffsfähig als im Stadium des Keimens. (V. Jahresbericht der Vers.-Stat. Wädensweil **1894/95**. 98; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **1898**. 414—15. [Referent BREITHAUPT].) HAEFCKE.

A. Bornträger und **G. Paris**, *Analysen von Weinen aus Süditalien.* Fortsetzung der früher gegebenen Analysen (Staz. sperim. agric. ital. **30**. 469; C. **97**. II. 922) an neuen Proben. (Staz. sperim. agric. ital. **31**. 5—17.) FROMM.

Giulio Paris, *Der gekochte Wein von den Abruzzen.* (Staz. sperim. agric. ital. **31**. 18—29. — C. **98**. I. 866.) FROMM.

L. Grünhut, *Die chemische Zusammensetzung des Champagners.* In seiner „Chemie des Weines" hatte Vf. kürzlich folgende Charakteristik des Champagners gegeben: „Die Champagner aus renommierten Fabriken stellen sich durch die sorgfältige Auswahl des Traubenmaterials, aus dem sie hergestellt werden, und durch die peinliche Kellerbehandlung durchweg als Qualitätsweine dar. Sie tragen jedoch in rein chemischer Beziehung durchaus nicht den Charakter von solchen. Die chemische Analyse des Champagners giebt, abgesehen vom Zuckergehalt, in mancher Beziehung das Bild eines durch Gallisieren übermäfsig gestreckten Weines. Der A.-Gehalt beträgt etwa 9—11 g in 100 ccm und das Glycerin. — A.-Verhältnis ist normal, wenn der Likör aus Wein bereitet, dagegen zu niedrig, wenn hierzu Kognak verwendet wurde. Das Extrakt ist — nach Abzug des Zuckers — meist nicht sehr hoch; die Mineralstoffe sind geradezu niedrig, ihre Menge geht häufig bis 0,12 g, ja in einzelnen Fällen sogar bis zu 0,11 g in 100 ccm herunter. Es scheint hiernach bei Darst. der Cuvée oft eine merkliche Verminderung des Weines vorgenommen zu werden. Ein guter Schaumwein verdankt also seine vortrefflichen Eigenschaften durchaus nicht

der quantitativen Beschaffenheit des Weines, der ihm zu Grunde liegt, sondern ausschliefslich seiner Bereitungsweise, insbesondere den eigenartigen Verhältnissen, unter denen sich der Ausbau in der Flasche vollzieht". Namentlich der letzte Satz wurde von P. KULISCH (Mitt. über Weinbau u. Kellerwirtschaft 9. 11) bekämpft durch die Gegenthese: „Auch beim Schaumwein werden Charakter und Güte in erster Linie durch das verwendete Rohmaterial bedingt". Vf. betont in seiner Replik, dafs er nur von der quantitativen Zus. gesprochen habe, den Anforderungen an die Qualität des Rohmaterials aber in Satz I. gerecht wurde. In einer Tabelle giebt Vf. zum Beweise der Richtigkeit seiner Anschauungen eine Reihe neu berechneter älterer Analysen und im Anschlufs daran in einer zweiten Tabelle eine Reihe von bisher noch nicht veröffentlichten Analysen von „vints bruts", die heute in gröfserem Umfange als früher in den Handel gebracht werden. Neuere Analysen süfser Champagner liegen leider nicht vor. Die Diskussion der umgerechneten, in der Litteratur vorliegenden Analysen, sowie des Analysenmaterials des FRESENIUS'schen Laboratoriums bestätigt die Richtigkeit des vom Vf. entworfenen Bildes. Eine weitere Bestätigung erblickt Vf. in § 5 des deutschen Weingesetzes, worin eine unbeschränkte Verlängerung durch wss. Zuckerlsg. für Schaumwein als erlaubt gilt. Entgegen der Behauptung von KULISCH kommen so zuckerreiche Champagner vor, dafs der Zuckergehalt 18 g in 100 ccm erreicht. (Z. anal. Ch. **37**. 231—42. April. Wiesbaden. Lab. FRESENIUS.)

HEFELMANN.

M. Hoffmann, *Ein Beitrag zur Translokation des Kupfers beim Keltern gekupferter Trauben.* Gelegentlich mehrerer Weinunterss. sind in der Versuchsstation Lissabon teilweise viel höhere Werte für den Kupfergehalt gelagerter und geklärter Weine gefunden worden, als die bisherigen Daten lehren. So wurden in einer Reihe von Weinen, die im Alter, in der Herkunft und Behandlung sehr verschiedenartig waren, 4,6—2,8 mg Cu pro Liter festgestellt. Andere Weine von Trauben herrührend, die mit Bordelaiser Brühe behandelt waren, enthielten 9,7—14,0 mg pro Liter Wein. Die betreffenden Weine hatten noch Bodenhefe abgeschieden, in der stets Kupfer nachgewiesen werden konnte. Die Weine enthielten aufserdem einen hohen Gehalt an flüchtigen SS.

Vf. teilt ferner eine von O. KLEIN ausgeführte Analysenreihe mit, welche ein Bild für die Wanderung des Cu in frisch hergestellten Kelterfll. in den verschiedenen Stadien der Weinbereitung liefert. Nach Behandlung der Trauben mit $CuSO_4$-Lsg. resultierte ein Most mit 2,8 g mg Cu pro Liter und ein Wein mit 0,96 mg Cu im Liter; der Tresterwein besafs 2,7 mg Cu ‰. Nach Verwendung von Bordelaiser Brühe (nach der Ernte wurden die Trauben gewaschen) fand KLEIN im Moste 5,6 mg Cu, im Weine 5,8 mg, im Tresterweine 4,5 mg pro Liter, u. in den Trestern 53 mg Cu pro 100 g. Bemerkenswert war noch die Extraktabnahme im gekupferten Moste, vielleicht durch Zers. des Weinsteins durch den Gips bedingt. Gärungsverss. zeigten, dafs das Cu von normaler Bordelaiser Brühe während der Gärung bis auf kleine Mengen abgeschieden wird, die letztere während der folgenden Lagerung u. Klärung des Jungweines sicherlich noch verringert werden können. Dafs CO_2 und A. zwei wesentliche Faktoren bei diesem Vorgange mitbilden, lehrte ein Vers., bei dem die Gärung durch CS_2 unterdrückt wurde. Aufser einer Säureabnahme konnte dann vielfach in den nach denselben Zeiträumen wie die analogen vergorenen, filtrierten Fll. fast die doppelte Menge gel. Cu nachgewiesen werden. Der Gips hat also wahrscheinlich den gröfsten Teil des Weinsteins und des Kaliumphosphates zers. und l. K_2SO_4 u. wl. Calciumtartrat u. -phosphat gebildet, und etwaiger durch freie Äpfels. in Lsg. gehaltener Weinstein ist dann mit dem Kupferhydroxyd eine l. Verb. eingegangen, oder ist rückwärts gebildetes $CuSO_4$ durch die schwach saure Fl. in Lsg. gehalten worden.

Wenn in den portugiesischen Weinen sehr oft hohe Cu-Mengen gefunden werden, so führt der Vf. diese in erster Linie darauf zurück, dafs bei der an und für sich sehr starken Kupferung infolge der meist regenlosen Vegetationszeit auch relativ gröfsere Kupfermengen auf den Reben haften bleiben u. somit in den Most gelangen; auch kann die Zeit der zur Abscheidung nötigen Ruhe, die man hier sich in der Regel bei sauren Weinen durch Zusatz von Nägeln oder durch Verschneiden mit gerbstoffreichen Weinen oder durch starke Schönung zu schenken sucht, im Verein mit der nicht genügenden Kälte einer unvollkommenen Kupferablagerung Vorschub leisten. In welcher Form das Kupfer in dem klaren Weine vorhanden ist, kann Vf. nicht angeben. Vf. denkt sich den Weg, den das Cu in der Bordelaiser Brühe von der Traube bis in den Wein nimmt, so, dafs beim Eintrocknen auf dem Blatt oder der Haut der Traube sich neben Gips unter dem Einflufs der atmosphärischen CO_2 l. Kupferdicarbonat bildet, daneben wl. $Cu(OH)_2$ u. je nach den gegebenen Kalkmengen bas. Doppelverbb., die dann nach BERLESE als l. Verbb. als Pilzgifte mit in Betracht kämen. Möglicherweise bildet sich aber auch eine unl. Kupfercarbonatverb. In dem Moste wird das Kupfer rein mechanisch infolge des Gärprozesses allmählich niedergerissen und mit den zur Ernährung der Hefe dienenden Eiweifsstoffen, P_2O_5 oder mit dem Gerbstoff u. gewissen SS. unl. Verbb. eingehen u. samt Weinstein und Pektinstoffen in der Hefe abgeschieden werden. Vielleicht könnte aber auch ein kleiner Teil durch das bei der Gärung sich bildende Glycerin in eine alkoholartige Verb. übergeführt werden und sich dann zuweilen noch in solcher Form im klaren, konsumreifen Wein oder als phyllocyansaures Cu vorfinden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 369—76. 422—27. 8/5. 27/5. [17/12. 1896.] Lissabon. Kgl. landw. Inst.) PROSKAUER.

K. Portele, *Ein Beitrag zur Erkennung von Obstwein.* Da die Äpfel u. Birnen im unreifen Zustande ganz beträchtliche Mengen von Stärke enthalten, welche erst bei der Lagerreife, mehr jedoch noch bei der Überreife nach und nach vollständig verschwindet, so wird, wenn Obstwein aus baumreifem oder gar aus unreifem Obst erzeugt wird, in der gebildeten Hefe meist Stärke vorhanden sein. Die Stärkekörner der Äpfel und Birnen sind meist zusammengesetzt, in der Obstweinhefe findet man jedoch fast nur Teilkörner, welche ein ganz charakteristisches paukenförmiges Aussehen haben. Diese Stärkekörner sind u. Mikr. in der Obstweinhefeprobe schon ohne Jodrk. gut zu erkennen. (Zeitschr. f. d. landw. Versuchsw. in Österr. **1**. 241—44. St. Michele a. E. Lab. d. landw. Landeslehranst. u. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

H. Malbot, *Über einen Weifswein von Mitidja mit geringem Extraktgehalt.* Vf. berichtet über Analysen eines Weifsweines, welche einen abweichenden Wert für das Verhältnis des Alkoholgehalts zum Extraktgehalt ergaben, und erklärt diese Abweichung aus den besonderen Verhältnissen des Ortes, an welchem der Wein gewachsen war, aus der Mostausbeute und dem Verf. bei der Bereitung des Weines. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 423—27. 20/5.) HESSE.

F. Bordas, Joulin u. **v. Raczkowski**, *Über die Mikroorganismen umgeschlagener Weine.* Vf. beschreiben in dieser Arbeit den neben dem „Bacillus roseus vini" (vgl. C. r. d. l'Acad. d. sciences **126**. 1050; C. **98**. I. 1143) in umgeschlagenen Weinen vorkommenden, zweiten Bacillus. Derselbe entwickelt sich in Peptonlsg. sehr langsam, verwandelt Nitrate in Nitrite, koaguliert Milch nach 8 Tagen, besitzt keine Sporen, giebt kein Indol, widersteht einem Austrocknen 6 Monate lang. Wird er eine Minute auf 65° erhitzt, so wird er getötet, die Kulturen in Bouillon werden bei 50° in einer Minute sterilisiert. Der Bacillus bildet keinen Schleier, entwickelt sich in Lagg. mit 3 g Weinstein pro l, wirkt schwach auf Glucose und Glycerin ein. Aus der Glucose entsteht dabei Bernsteins., aber aus Glycerin entsteht kein Dioxyaceton Der B. roseus vini dagegen entwickelt sich stets an der Oberfläche, kann in Wein-

säurelsgg. von obiger Konzentration nicht kultiviert werden, wirkt energisch auf Glucose unter B. von Milchs. und auf Glycerin unter B. von Dioxyaceton ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1443—46. [16/5*.].) HESSE.

Max Weger, *Über die Sauerstoffaufnahme trocknender Öle.* KISSLING's Verf. zur Bestimmung der „Oxydations-, bezw. Verharzungsfähigkeit", das im wesentlichen das von MULDER bereits zurückgewiesene CLOËZ'sche Verf. repräsentiert, besitzt nach Vf's. Ansicht weder einen wissenschaftlichen, noch einen praktischen Wert. Das Verf. gestattet nicht einmal, vergleichende Verss. auszuführen, denn sowie sich das Häutchen über dem einen der zu vergleichenden Öle zu bilden anfängt, wird bei sich fortwährend verringernder Oberfläche die O-Zufuhr nach und nach völlig abgeschnitten, während sie bei den anderen noch weiter geht. Wegen der sehr verschiedenen Trockenfähigkeit der Öle lassen sich aber die Gewichtsbestimmungen vor der Häutchenbildung nicht vornehmen. Weit rationeller ist es, wie bisher ein zu prüfendes Öl oder Firnis dünn auf Tafeln zu streichen und die Trockenfähigkeit dieses Aufstriches zu ermitteln und diese Prüfung durch die Bestimmung der Gewichtszunahme der Aufstriche zu ergänzen. Hierbei entsteht ein homogenes Endprod., was bei KISSLING's Verf. (**98**. I. 1247) unmöglich ist, da hier eine dicke Ölschicht im Becherglächen der Luft exponiert wird. (Schluſs folgt.) (Ztschr. angew. Ch. **1898**. 490—493. 24/5. Leipzig. Chem. Fabr. v. Dr. F. WILHELMI.) HEFELMANN.

Max Weger, *Über die Sauerstoffaufnahme trocknender Öle.* (Schluſs von vorst. Ref.) R. KISSLING wirft dem Vf. vor, daſs nach dessen Verf. die Gewichtszunahmen beim Trocknen in dünner Schicht allzu klein seien. An einer Reihe von Versuchsergebnissen bei verschiedenen Firnissen, Malerleinöl, Holzöl, Holzölfirnis, Harzöl u. Harzölfirnis sucht Vf. den Beweis zu erbringen, daſs sein Verf. der Ermittelung der Gewichtszunahme dem von A. LIVACHE, welches dasselbe Prinzip der gröſstmöglichen Oberfläche vertritt, in den meisten Fällen vorzuziehen ist, und zwar deshalb, weil es den Verhältnissen in der Praxis vollkommen angepaſst ist, und weil es ferner das Hinzuziehen eines fremden Körpers, wie met. Pb, überflüssig macht, dessen chemische Einw. auf die Öle, besonders bei Verwendung eines so groſsen Überschusses, nicht genau bekannt ist. Das Pb wäre durch einen indifferenten porösen Körper, event. durch einen harmloseren O-Überträger zu ersetzen, wo es gleichzeitig als Sikkativ wirken soll. Trotz der Mängel des Glastafelverfs. hat dieses bei peinlichem Arbeiten einen wissenschaftlichen Wert und wird vielleicht auch praktischen Wert erlangen. (Ztschr. angew. Ch. **1898**. 507—10. 31/5. Leipzig. Dr. WILHELMI's chem. Fabrik.) HEFELMANN.

Walter Heinrici, *Versuche zur Verwertung der Abfallschwefelsäure der Mineralölindustrie und zur Wiedergewinnung des Natrons aus Kreosotnatron.* Die Abfallschwefels. bildet ein lästiges Nebenprod. der Mineralölindustrie; die Verarbeitung auf Thonerdesulfat lieferte zwar bei Anwendung von calciniertem Thon reichliche Ausbeute, allein die Darst. eisenfreier Präparate erforderte Reinigung mit kostspieligen Chemikalien. Auch ein Verf. zur Entfärbung der Abfalls. durch Kieselguhr erwies sich als nicht rentabel, da die gereinigte S. nach dem Konz. immer noch schwarzbraun aussieht und noch sämtliche basische Teerbestandteile enthält. Brauchbar u. empfehlenswert erscheint dagegen die Verarbeitung auf elementaren Schwefel. Hierbei wird die Abfalls. unter Zuschlag von $^1/_8$ ihres Gew. Grudekoks gelinde erhitzt und völlig in SO_2, CO_2 u. W. zers. Das entwässerte Gasgemisch wird mittels eines Paraffinölwäschers von sämtlichem Empyreuma befreit und tritt dann in ein mit groben Stücken Grudekoks angefülltes und seiner ganzen Länge nach beheiztes Porzellan- oder Steingutrohr, in dem die Reduktion von SO_2 zu S stattfindet, wenn die Temperatur sorgsam geregelt wird. Unmittelbar an das Porzellanrohr ist eine geräumige, gut gekühlte Vorlage angeschlossen, an deren Wandung sich S verdichtet. CO_2 ent-

weicht in ruhigem und gleichmäßigem Strome und wird zur Zers. von Kreosotnatron benützt. Der so gewonnene S ist geruchlos und genügend rein und wird selbst aus stark As-haltiger Abfalls. völlig As frei erhalten, wenn die Zers. der S. zwischen 120 u. 165° geschieht. Aus 40% H_2SO_4 enthaltender Abfalls. wurden statt der berechneten 13% zwischen 11 u. 11,5% S gewonnen.

Das in den Ablaugen der Mineralölindustrie vorhandene Kreosotnatron wurde bisher meist durch CO_2 zers. und das erhaltene Na_2CO_3 zur Zers. der äußerst hartnäckig anhaftenden organischen Stoffe heftig geglüht; in vereinzelten Fällen wurde es in Na_2SO_4 übergeführt, oder man ließ das Na_2O ganz ungenützt und brachte die mittels Abfalls. abgeschiedenen Kreosote als „Kreosotöl“ in den Handel. — Vf. zers. das mit W. verd. Kreosotnatron durch die bei Verarbeitung der Abfalls. auf S frei werdende CO_2, bis sich $Al(OH)_3$ abscheidet. Alsdann sind alle Phenole in Freiheit gesetzt. Nach Abtrennung derselben, sowie des $Al(OH)_3$ dampft man die wss. braungefärbte Na_2CO_3-Lsg. zur kryst. unter Umrühren ein. Die erhaltene Rohsoda läßt man gut abtropfen, deckt sie mit k. W. u. erhitzt die Kryst. in flacher, eiserner Schale. Bei fortgesetztem Eindampfen scheidet sich ein weißes pulveriges Salz von der Zus. $Na_2CO_3 + H_2O$ aus, das von Zeit zu Zeit ausgesoggt und mit k. W. nachgespült wird. Man erhält ein farbloses, geruchloses, licht- und luftbeständiges Salz, das erheblich weniger in W. l. ist als Krystallsoda mit $10H_2O$. Nach dem Kaustizieren giebt es eine farblose Lauge. (Ztschr. angew. Ch. **1898**. 525—26. 7/6. Lab. d. Sächs.-Thür. Akt.-Ges. f. Braunkohlenverwertung.) HEFELMANN.

J. H. B. Jenkins, *Japanisches Holzöl.* Das japanische Holzöl (syn. *Chinesisches Holzöl, Tung-Öl*) zeigt große Viskosität, hohe D. und bemerkenswerte Trockenfähigkeit; es wird aus den Nüssen des Holzölbaumes (Aleurites Cordata) in China und Japan in großer Menge hergestellt und in der Malerei, Anstreicherei und anderen Gewerben verwendet. Frisch bereitet ist es stark giftig und wird im Mutterlande wegen seiner abführenden und brechenerregenden Wirkung auch in der Medizin benutzt. Zwei Proben ergaben folgende Zahlen; über die frühere Probe berichtete Vf. vor Jahresfrist (**97**. I. 1180).

	Jetzige Probe	Frühere Probe
$D^{15,5}$	0,9343	0,9385
Unl. Fettsäuren	96,0 %	96,4 %
Unverseifbares	0,63 „	0,44 „
Glycerin	10,6 „	10,4 „
Freie Fettsäuren, als Ölsäure berechnet	1,83 „	3,84 „
Viskosität bei 15,5° (W. 28 Sek.)	858 Sek.	1433 Sek.
E.	$<-17°$	$<-17°$
Br-Wärmeerhöhung (= x°)	21,4	23,4
Jodzahl berechnet aus x × 5,7	122,0	133,4
„ „ „ x × 7,0	149,8	163,8
HÜBL's Jodzahl	149,7	165,7
Verseifungszahl	192	194
Spezifische Temperaturerhöhung (MAUMENÉ)	298	330
F. der unl. Fettsäuren	30—31°	37°
Br-Wärmeerhöhung (x°) (MAUMENÉ)	21°	22,1°
Jodzahl berechnet (x × 5,7) (MAUMENÉ)	119,7	126,0
„ „ (x × 7,0) „	147,0	154,7
HÜBL's Jodzahl (MAUMENÉ)	144,1	150,1
VALENTA'r Eg.-Trübungsprobe	44°	47°

Bei der Elaïdinprobe dunkelt das Öl stark; nach 24 Stdn. ist die obere Schicht ölig, die untere mehr fest; beim Umrühren wird die ganze M. dickflüssig. Die neue Probe war fast indifferent gegen BECCHI's Lsg., die frühere gab eine dunkelrotbraune

Färbung; gegen HALPHEN's Probe waren beide indifferent. Betreffs der Oxydations- u. Trockengeschwindigkeit ist das Holzöl dem Leinöl 2,6—3,6-mal überlegen. Holzöl zeigt die Polarisation 0 und den Brechungsindex (Na-Licht) 1,503. Beim Erhitzen unter Luftabschluſs auf 200°, bezw. 250° tritt starke Verdickung infolge von Polymerisation ein, und das Öl wird in den gewöhnlichen Öllösungsmitteln mit steigender Polymerisation immer unlöslicher. Durch Einw. von J-Chlf.-Lsg. und J-CS_2-Lsg. wird Holzöl leicht in eine feste M. verwandelt, was bei anderen fetten Ölen bisher nicht beobachtet worden ist; Br zeigt diese Rk. nicht. (Analyst **23**. 113—16. Mai. [16/3.* London.].) HEFELMANN.

Rowland Williams, *Japanisches Holzöl.* Bei der Unters. von 12 Proben fand der Vf. $D^{15,5}$. 0,9413—0,9432, Verbrauch an Ätzkali 19,07—19,61%, freie Fettss. (als Öls.) 2,70—5,30%, HEHNER'sche Bromwärmezahl 26,8—27,6° C., Jodabsorption 155,37 bis 165,60%, Bromabsorption (gewichtsanalytisch) 93,14—104,30%, Sauerstoffabsorption (gewichtsanalytisch) 4,24—7,17%, unverseifbare Substanz 0,49—0,69%. Die Sauerstoffabsorption wurde durch Erhitzung von $^1/_2$ g Öl auf einem Uhrglas an der Luft auf 100° bestimmt. Das Öl trocknet schneller an der Luft als irgend ein bekanntes Öl, giebt aber einen schlechteren Firnis als Leinöl. (Vgl. JENKINS, J. Soc. Chem. Ind. **16**. 684; C. **97**. I. 1180.) (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 304—5. 30/4. [30/3.*] Liverpool Section.) BODLÄNDER.

Rowland Williams, *Der Gehalt an unverseifbarer Substanz im gekochten Leinöl.* Es wurden sieben Proben untersucht, deren Konsistenz zwischen dünnflüssig und fest variierte. Die unverseifbare Substanz betrug 1,27—2,34%; ein höherer Gehalt als 2,5% würde immer auf Verfälschung durch Mineralöl deuten. Die Ätzkaliabsorption ist 17,95—18,56%, die Bromabsorption 61,90—100,00%; letztere ist im allgemeinen um so gröſser, je dünner das Öl ist. Der Gehalt an freien Fettss. liegt zwischen 3,55 und 12,55%. $D^{15,5}$. ist 0,947 für die dünnflüssigste und 0,983 für die dickste Probe. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 305. 30/4. [30/3.*] Liverpool Section.) BODL.

R. Gnehm u. E. Rötheli, *Zur Theorie des Färbungsprozesses.* Zur Zeit stehen sich verschiedene Ansichten gegenüber: Die Vertreter der einen Richtung halten den Färbeprozeſs für eine rein chemische Rk. (Salzbildung), die der anderen sehen in demselben einen ausschlieſslich mechanischen Vorgang (Adhäsion). Dazwischen steht die Anschauung, der Prozeſs sei auf jeder Faser zwar, nicht dagegen für die Gesamtheit der Gespinnstmaterialien einheitlicher Natur. Wieder andere betrachten die Fixierung der Farbstoffe durch die Faser als eine Analogie mit dem Zustandekommen starrer Lgg., und endlich vereinigt die Ansicht alle übrigen in sich, der Färbeprozeſs sei kein einheitlicher Vorgang. KNECHT u. VIGNON vertreten die rein chemische, v. GEORGIEVICS die rein mechanische Theorie, HWASS und v. PERGER fassen den Vorgang ebenfalls als Adsorption auf, WITT als B. einer festen Lg., und WEBER endlich individualisiert Färbungen auf jeder Faser: Wolle u. Seide fixieren die substantiven Farbstoffe als Lacke, Färbungen mit Anilinschwarz, auf der Faser erzeugte Azofarbstoffe sind Präzipitate wie Pigmentfarben, und substantive Baumwollfarbstoffe sind Lgg. des Farbstoffes im Zellsaft, deren relative Waschbeständigkeit auf der groſsen Diffusionsträgheit der Farbstoffe beruht. GNEHM endlich nimmt an, der Färbeprozeſs sei überhaupt, auch für ein und dieselbe Faser und den gleichen Farbstoff, nicht als einheitlicher Vorgang zu betrachten. — Zunächst wiederholten Vff. die GNEHM'schen Verss. mit Färbungen von Fuchsin, Rosanilin und ammoniakalischer Fuchsinlsg. auf Seide und Glasperlen. Eine Eigentümlichkeit zeigte sich bei allen Extraktionen: es gelang nie, auch nicht nach wochenlang fortgesetzten Verss., allen Farbstoff von der Faser abzuziehen, was gegen die rein mechanische Theorie spricht. Dies führte zu dem Schluſs, daſs der nicht extrahierbare Rest des Farbstoffes chemisch gebunden sei. In der That konnte bewiesen werden, daſs zwei

Na-Salze von Benzidinfarbstoffen mit ihrem vollen Metallgehalt auf die Baumwollfaser übergingen, ganz im Sinne der WEBER'schen Ansicht. Wegen ihres geringen Diffusionskoeffizienten gingen die Ba-Salze von Benzidinfarbstoffen äußerst langsam auf die Faser über, bluteten aber auch beim stärksten Waschen nicht, da sie sehr schwer wieder heraus diffundieren. Gegen Röntgenstrahlen verhielten sich gefärbte Fasern wie folgt: Fuchsin, Krystallviolett, Malachitgrün (Oxalat) auf Wolle u. Seide waren völlig durchlässig wie ungefärbte Fasern, Baumwolle mit Congo (Na-Salz) gefärbt absorbierte die Strahlen teilweise, während sich endlich die Färbung mit Ba-Salz als stark undurchlässig erwies. Benzidinfarbsalze werden also unverändert von Baumwolle aufgenommen. Mikr. Unterss. sprachen ebenfalls für die WEBER'sche Ansicht. — Bei Farbstoffen, bei denen eine chemische Bindung annehmbar ist, färbt sich die Faser scheinbar homogen, bei rein mechanischer Aufnahme dagegen ungleichmäßig entspr. dem langsamen Vordringen der Lgg.

Zur Prüfung der Angaben von GEORGIEVICS u. KNECHT über die Spaltung der Farbsalze beim Färben verwandten Vff. Farbstoffe mit möglichst hoch molekularen Säure-, bezw. Basenkomponenten, insbesondere die speziell zu diesem Zwecke hergestellten Farbsalze der basischen Farbstoffe mit Palmitins. u. Stearins. u. andererseits die Salze von sauren Farbstoffen mit organischen Basen. Im ersteren Falle zeigte sich stets bei Extraktion der gefärbten Faser mittels Bzl., daß keine Spur von Fetts. mehr auf der Faser blieb. Das Fettsalz spaltete quantitativ seine Säure ab. — Die stearin- und palmitins. Fettsalze stellen Pulver dar, die beim langsamen Verdunsten der Lgg. mit dem charakteristischen Metallglanz der minerals. Salze erhalten werden, aber nicht krystallisieren. Unrein sind dieselben vermutlich schon lange bekannt u. in den Basolfarben enthalten, die zum Trockenfärben von Samt etc. benutzt werden. Diese sind wie die Stearinate u. Palmitate der Vff. l. in Ä. — Palmitate wurden dargestellt von Auramin, Neurosanilin, Pararosanilin, Nachtblau, Krystallviolett, Viktoriablau B und Viktoriablau 4 R. (Schluß folgt.) (Z. angew. Chem. **1898**. 482—88. 24/5. Zürich. Techn.-chem. Lab. Polytechn.) HEFELMANN.

R. Gnehm und **E. Rötheli**, *Zur Theorie des Färbungsprozesses.* (Schluß vom vorst. Referat.) Zunächst werden beschrieben die Stearate des Auramins (F. 68°), des Tetramethyldiamidobenzophenons (F. 159°), des Neurosanilins (F. 93°), des p-Rosanilins (F. 98°), des Nachtblau (F. 101°), des Krystallviolett (F. 153°), des Viktoriablau B (F. 113°) und des Viktoriablau 4 R (F. 93°). Nachdem die Existenzfähigkeit der Salze mit hochmolekularen Fettss. bewiesen war, stellten Vff. noch 2 Salze der Propions. dar: Auraminpropionat und Neurosanilinpropionat.

Da die Amidoss. der tierischen Faser weit näher stehen als die hochmolekularen Fettss., und die Existenz von Salzen der Farbbasen mit Amidoss. eine Stütze für die Annahme der Salzbildung zwischen Faser und Farbstoff sein müßte, so wurden folgende Salze darzustellen vers., und zwar mit Erfolg: amidoessigsaures Neurosanilin, amidocapronsaures Neurosanilin, Tyrosinsalz von Neurosanilin, amidostearinsaures und amidopalmitinsaures Neurosanilin. Diese Salze haben die Eigenschaft, aus verd. alkoh. Lgg. die animalischen Fasern anzufärben. Auch hier bleiben die SS. im Bade. — Wie die Farbbasen sich mit schwachen SS. verb., so vereinigen sich auch saure Farbstoffe mit schwachen Basen. So wurden dargestellt: Naphtolgelb-S-Anilinsalz, Naptholgelb-S-Benzidinsalz, amidopalmitinsaures Salz von Naphtolgelb S, Helvetiablau-Anilinsalz, Benzopurpurin-Anilin, β-Naptholorange-Benzidin, Pikrins.-Benzidin, Amidopalmitins.-Pikrat.

Aus den umfänglichen Verss. und den Angaben anderer Forscher ziehen Vff. den Schluß: Das Färben der verschiedenen Gespinnstfasern ist kein einheitlicher Vorgang. Die Färberei der Pflanzenfasern beruht nicht auf denselben Prozessen (oder nur zum Teil), wie die der Tierfasern. Aber auch für die letzteren ist für

jeden Einzelfall die Entstehungsart keine einheitliche, indem neben chemischer Rk. mechanische Kräfte, Adsorptionserscheinungen, mitspielen. Es sind: 1. Baumwollfärbungen auf gebeizter Faser Lacke zwischen dem Farbstoff u. dem mechanischen Präzipitat der Beize auf der Baumwolle. — 2. Pigmentfarben u. auf der Faser erzeugte Azofarben: rein mechanische Präzipitate auf der Faser. — 3. Indigo und basische substantive Baumwollfarbstoffe: Adsorption der Farbstoffe im Sinne von GEORGIEVICS. — 4. Direkte Baumwollfärbungen mit Benzidinfarben: Lsgg. der Farbsalze in Zellsaft, ermöglicht durch ihre geringe Diffusionsgeschwindigkeit. — 5. Färbungen von Wolle u. Seide in gebeiztem Zustand: Lacke der Farbstoffe mit der zum Teil in chemischer, zum Teil in mechanischer Weise fixierten Beize (ohne Partizipitation der Faser selbst, — soweit sie nicht in chemischer Verb. mit der Beize steht —, an der Fixierung der Farbstoffe). — 6. Substantive Färbungen auf tierischer Faser: Gemische von chemischen Verbb. mit mechanisch adsorbiertem Farbstoff. (Ztschr. angew. Ch. **1898**. 501—5. 31/5. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.)
HEFELMANN.

Ch. Gassmann, *Fortschritte in der Druckerei und Färberei.* Die älteste auf der Faser erzeugte Farbe ist das Anilinschwarz. Das mit Hilfe von Ferrocyankalium u. Chloraten erzeugte Dampfanilinschwarz läfst sich leicht durch NaOH reservieren. Man hat versucht, durch Zusatz von β-Naphtol zur NaOH-Reserve und nachheriges Passieren durch p-Nitrodiazobenzol etc. die bekannten unl. Azofarben unter Schwarz zu erzeugen. Dies gelingt jedoch nicht, da die beim Dämpfen entweichenden SS. das Naphtolnatron zers., und das zurückbleibende freie β-Naphtol sich nicht mehr energisch genug kuppelt. Dagegen kann man nach SCHWEITZER und DICKERSON Paranitranilinrot auf die Weise entwickeln, dafs man ein Gemenge von Nitrosamin, β-Naphtolnatron und Zinkoxyd aufdruckt. Durch Diazotieren und nachheriges Entwickeln von Primulin auf der Faser werden bekanntlich eine Reihe noch vielfach verwandter Farben erzeugt. Um Schwarz damit zu entwickeln, werden von der Bad. Anilin- und Sodafabrik 1,5- und 1,8-Naphtylendiamine empfohlen. In umgekehrter Weise können durch Behandeln von Primulin mit Diazokörpern auf der Faser waschechte gelbe Färbungen erhalten werden. Eine grofse Bedeutung haben die von FEER, HORACE KÖCHLIN und GALLAND eingeführten „Eisfarben" gewonnen, welche bekanntlich in der Weise hergestellt werden, dafs man die Baumwolle mit β-Naphtolnatron klotzt, trocknet und dann mit Diazoverbb. behandelt. Um den Färbungen, speziell mit p-Nitranilin, einen blaueren Ton zu geben, setzt man dem p-Naphtol in geringen Mengen β-Naphtolsulfoss. zu. Als Ersatz des β-Naphtols wurde von WITT das 1,4-Acetamidonaphtol vorgeschlagen. Es giebt auch sehr schöne, blaustichige Nüancen, nur steht sein hoher Preis einer allgemeinen Verwendbarkeit entgegen. Durch Kuppelung von p-Nitrodiazobenzol mit Amidonaphtolen kann Schwarz auf der Faser erhalten werden. (Forts. folgt.) (Mon. scient. [4] **12**. I. 327—34. 3/5.)
MUHLERT.

Robert J. Flintoff, *Die Bildung von Metalltannatlacken basischer Farbstoffe auf Baumwollgewebe.* Es wurden zahlreiche Verss. angestellt, um das Kaliumantimonyltartrat durch ein billigeres Metallsalz beim Fixieren von Auramingelb, Brillantgrün und Viktoriablau zu ersetzen. Aluminiumoxalat schien für manche Zwecke dem Antimonsalz gleichwertig zu sein; indessen findet bei der üblichen Methode des Passierens des gedruckten Gewebes durch die Lsg. ein solcher Verlust statt, dafs der Vorteil des billigeren Preises aufgehoben wird. Andere Methoden der Anwendung des Salzes gaben gleichfalls kein praktisch verwertbares Resultat. Es stellte sich heraus, dafs gewisse Kombinationen von Farbstoff, Gerbs. und Titriermittel beim Drucken vorteilhaft und beim Färben unvorteilhaft waren. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 321—25. 30/4. [1/4.*] Manchester Section.)
BODLÄNDER.

L. M. Bullier, *Studien über die Verwendung des Acetylens zu Beleuchtungszwecken.* (J. f. Gasbel. **41**. 384—86. — C. **97**. II. 449.) HEFELMANN.

Victor Berdenich, *Einiges über Acetylenbeleuchtung, insbesondere über Flammenrückschlag.* Von der Beobachtung ausgehend, daſs sich in einer Acetylengasleitung fein verteilter, reiner Kohlenstoff vorfand, legt Vf. dar, daſs sich zwar Entzündungen reinen Acetylengases in Rohrleitungen nicht weit fortpflanzen, daſs jedoch beim Eindringen von Luft in die Leitung die heftigsten Explosionen verursacht werden können, wie an drei Fällen aus der Praxis gezeigt wird. Dieses Eindringen von Luft erscheint bei der gröſsten Vorsicht in der Installation u. Handhabung der Acetylenbeleuchtungsanlage nicht ausgeschlossen, „so daſs das hierdurch geförderte Rückschlagen der Flammen u. hieraus entstehende Explosionen nicht unmöglich, sondern sogar wahrscheinlich sind". Vf. hat ein „Rückschlagfangventil" konstruiert, welches diese Gefahr beseitigen soll. Die bedenkliche Wirkung des Flammenrückschlages in mit Acetylenluftgemisch gefüllten Röhren läſst sich im Kleinen experimentell nachweisen. (J. f. Gasbel. **41**. 290—95. 30/4. Budapest.) MEYER.

Bibliographie.

Hiller, J., Physikalische Übungen und Aufgaben im Anschluſs an den Unterricht. Berlin 1898. 4. 88. mit 1 Tafel. Mark 1.

Holleman, A. F., Praktisch-chemische Oefeningen. Groningen 1898. 8. VIII und 128 pg. Gebunden. Mark 3,80.

Hornstein, F. F., Kleines Lehrbuch der Mineralogie. 5. Auflage. Kassel 1898. gr. 8. XI u. 457 SS. mit 5 Tafeln und 63 Abbildungen. Mark 5,50.

Hurst, G. H., Lubricating Oils, Fats and Greases. Their origin, preparation, properties, uses and analysis. New-York 1898. roy. 8. with illustrations. cloth. Mark 16.

Jahrbuch der Organischen Chemie. Herausgegeben von G. MINUNNI. Jahrgang III: Bericht für das Jahr 1895. Leipzig 1898. gr. 8. 1162 SS. Mark 30.

Keller, C. C., Über die Wertbestimmung von Drogen und Galenischen Präparaten. Neuere Studien über die Bestandteile des Secale cornutum. Zürich 1897. 8. 100 SS. Mark 2,50.

Klein, F., Chemie. Organischer Teil. 2. Auflage. Leipzig 1898. 12. 191 SS. mit Holzschnitten. Leinenband. Mark 0,80.

Lassar-Cohn, Die Säuren der Rindergalle und der Menschengalle. Hamburg 1898. 8. 83 SS. Mark 2.

Larbalétrier, A., Manuel d'essais pratiques de Chimie Agricole. Essais et analyses simplifiés des terres, eaux, engrais etc. Paris 1898. 8. VII et 140 pg. av. 24 figures.

Lebbin, G., Die Giftigkeit der Farbwaren im Sinne der Ministerialverordnung vom 24. August 1895. Im amtlichen Auftrage bearbeitet. Berlin 1898. 8. Mark 1,50.

Lintner, C. J., Grundriſs der Bierbrauerei. Zweite, neubearbeitete Auflage. Berlin 1898. 8. VIII u. 183 SS. mit 35 Abbildungen. Leinenband. Mark 2,50.

Lugol, P., Cours élémentaire de Chimie. 2. édition. Paris 1898. 8. VIII et 489 pg. av. 220 gravures. Mark 4,50.

Minet, A., Théories de l'Electrolyse. Paris 1898. 8. 175 pg. Mark 2,20.

Nernst, W., und **Schönflies, A.**, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefaſstes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung, mit besonderer Berücksichtigung der Chemie. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. München 1898. gr. 8. 352 SS. mit 74 Holzschnitten. Mark 9.

Noel, C., Durandeau, L., et Triadou, L., Les Industries agricoles. Brasserie, Distillerie, Sucrerie. Paris 1898. gr. in-8. av. 120 gravures. Mark 5,50.

Obach, Eugene F. A., Gutta Percha, a Course of Cantor Lectures recently delivered before the Society of arts. Mark 2,60.

Ostwald, W., Das physikalisch-chemische Institut der Universität Leipzig und die Feier seiner Eröffnung am 3. Januar 1898. Leipzig 1898. gr. 8. 43 SS. mit 2 Tafeln. Mark 2,40.

Pannwitz, K., Der Nährwert des Soldatenbrotes. Ausnutzungsversuche. Berlin 1898. gr. 8. VI u. 123 SS. Mark 3.

Pélabon, H., Sur la Dissociation de l'Acide sélénhydrique. Bordeaux 1898. gr. in-8. 121 pg. av. figures.

Pettenkofer, M. v., u. **Hofer, B.**, Kanalisation und Entwässerung von Ortschaften an Binnenseen. Zwei Gutachten in hygienischer Hinsicht und in Bezug auf die Fischerei. München 1898. gr. 8. 20 SS. Mark 0,60.

Poulenc, C., Les Nouveautés chimiques pour 1898. Paris 1898. 8. 250 pg. av. 160 figures. Mark 3,60.

Redwood, J. J., Lubricants, Oils and Greases, treated theoretically. Practical information regarding their composition, uses, manufacture. London 1898. 8. 64 pg. cloth. Mark 4,80.

Roscoe H. E., und **Schorlemmer, C.**, Ausführliches Lehrbuch der Chemie. Fortgesetzt von **J. W. Brühl**. (In 8 Bänden.) Band VI: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie. Teil 4: Chemie der 5-gliedrigen heterocyklischen Systeme. Bearbeitet in Gemeinschaft mit **E. Hjelt** und **O. Aschan**. Braunschweig 1898. gr. 8. XII u. 709 SS. mit Holzschnitten. Mark 15.
Band I—V (Band I u. II in 2. Auflage). 1882—96. Mark 90.

Roux, E., Les Engrais et les Amendements. Paris 1898. 8. 212 pg. Mark 2,20.

Salazar i Quintana, Tratado de analisis quimica. Tomo I: Analisis de substancias minerales. Madrid 1897. 4. IV et 411 pg. av. figures. Mark 10,50.

Sammlung der Bestimmungen über die Prüfung der Nahrungsmittelchemiker für das Deutsche Reich und die einzelnen Bundesstaaten. Berlin 1898. 12. 53 SS. kart. Mark 1.

Savoire, C., Etude sur les Alcaloïdes d'origine microbienne. Paris 1898. 8. 100 pg. Mark 2,80.

Schleh, E., Das Wasser und der Kesselstein. Mit einem Anhange über Kesselexplosionen und Korrosionen. 2., verbesserte und vermehrte Auflage. Aachen 1897. gr. 4. 44 SS. mit 15 Holzschnitten. Mark 2.

Strasburger, E., **Noll, F.**, **Schenck, H.**, und **Schimper, A. F. W.**, Lehrbuch der Botanik für Hochschulen. 3., umgearbeitete Auflage. Jena 1898. gr. 8 mit 540 zum Teil farbigen Abbildungen. Mark 7,50.

Tetmajer, L., Resultate spezieller Untersuchungen der hydraulischen Bindemittel. 2. Auflage. Zürich 1898. gr. 8. 324 SS. mit 4 Tabellen. Mark 6.

Wiesner, J., Elemente der wissenschaftlichen Botanik. 4., verbesserte u. vermehrte Auflage. (3 Bände.) Band I: Anatomie u. Physiologie der Pflanzen. Wien 1898. gr. 8. VIII u. 372 SS. mit 159 Holzschnitten. Mark 7.

Witt, O. N., Die Lebensbedingungen der modernen chemischen Industrie. Rede. Berlin 1898. 4. 16 SS. Mark 1,50.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Paul Friedländer** und **Siegfried Blumenfeld**, Wien. *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Chinonen und Phenolen.* Nach den bisherigen Beobachtungen verläuft die Einwirkung von Chinonen auf aromatische Phenole meist in der Weise, daſs sich intensiv gefärbte Additionsprodukte, sogenannte Chinhydrone, bilden. In anderen Fällen wirken Chinone lediglich oxydierend, wie beispielsweise bei der Bildung von Purpurogallin aus Chinon und Pyrogallol. Es wurde nun ge-

funden, daſs beide Klassen von Substanzen noch in anderer Weise untereinander in Rk. treten können. Läſst man sie nämlich bei höherer Temperatur mit oder ohne Zusatz eines Kondensationsmittels, wie verd. Schwefels., aufeinander einwirken, so vereinigen sich 2 Mol. zu einem farblosen Kondensationsprod.

Die Kondensation vollzieht sich in alkoh. oder wss. Lsg.; jedoch auch ohne Anwendung eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels.

Die so entstehenden Substanzen sind farblos und krystallinisch; sie lösen sich leicht in Alkalien und gehen durch den Sauerstoff der Luft in gefärbte Oxydationsprod. über.

Beschrieben werden die Kondensationsprod. aus Benzochinon, α- und β-Naphtochinon mit Resorcin, Pyrogallol und α-Naphtol.

Sie dienen zur Herstellung von pharmazeutischen Präparaten und Farbstoffen. (Patentbl. **19**. 288. DRP. 96565. 3/2. 97.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Riechstoffes aus Triacetondiamin oder Triacetonamin, bzw. deren n-Alkylderivaten.* Aus dem Phoron, bezw. den sich davon ableitenden Ammoniakbasen, wie z. B. Triacetonamin, Triacetondiamin, läſst sich ein Riechstoff herstellen, der einen dem Geraniol ähnlichen Geruch besitzt und voraussichtlich folgende Konstitution hat:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Das von HEINTZ (LIEBIG's Ann. **203**. 336) bereits erhaltene Triacetondiamin:

$$(CH_3)_2 : \underset{\underset{NH_2}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{NH_2}{|}}{C} : (CH_3)_2$$

wird mit Natriumamalgam in saurer Lsg. zu dem entsprechenden Alkadiamin:

$$(CH_3)_2 : \underset{\underset{NH_2}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{NH_2}{|}}{C} : (CH_3)_2$$

reduziert (krystallisiert aus Aceton, F. 104—106°, Kp. 247—249°) u. dieses dann der erschöpfenden Methylierung mit Jodmethyl unter Zulauf von Alkalihydrat unterworfen, wobei folgende Rk. eintritt:

$$(CH_3)_2 : \underset{\underset{NH_2}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{NH_2}{|}}{C} : (CH_3)_2 + 6CH_3J + 6KOH =$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + 2N(CH_3)_3 + 6KJ + 6H_2O.$$

Geht man von dem aus Triacetonamin durch Reduktion erhältlichen Triacetonalkamin, bezw. dessen n-Methylderivat aus, so bildet sich bei der Methylierung zunächst das Jodmethylat, das durch Schütteln mit Silberoxyd in wss. Lsg. und Kochen der entstandenen Ammoniumhydroxydlsg. unter Ringsprengung in einen Körper der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{N(CH_3)_2}{|}}{C}\!=\!(CH_3)_2$$

übergeführt wird (Öl, Kp. 204—208°). Bei abermaliger Methylierung und Zers. des Jodmethylats mit Silberoxyd unter Einkochen der Lsg. findet dann die gleiche Abspaltung von Trimethylamin unter Bildung des Riechstoffes, wie oben, statt.

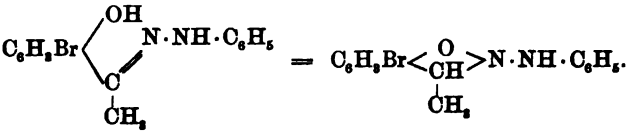
Der neue Riechstoff ist ein zwischen 178—179° übergehendes Öl, das, mit verd. Schwefels. gekocht, einen cymolähnlich riechenden Körper liefert. In W. ist er swl. (Patentbl. **19**. 288. DRP. 96657. 22/11. 96.)

Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg, Dr. von Rad, Augsburg. *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus p-Phenetidin und Furfurol.* p-Phenetidin und Furfurol werden im molekularen Verhältnis zusammen auf 100—110° erhitzt, wobei eine Kondensation gemäſs folgender Gleichung stattfindet:

$$C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH_2} + OHC\cdot C_4H_3O = H_2O + C_6H_4<^{OC_2H_5}_{N:CH\cdot C_4H_3O}.$$

Das Kondensationsprod. ist unl. in W., ll. in Ä., A., Lg., Bzl. Aus Ä. krystallisiert es in grofsen, tafelförmigen, weingelben Krystallen, die bei 72—73° schmelzen. Beim Kochen mit W. und verd. Alkalien wird es nicht zers., dagegen durch verd. S. in die Komponenten gespalten. Es addiert leicht Brom und Jod. Das neue Prod. soll wertvolle temperaturherabsetzende und schmerzlindernde Eigenschaften besitzen, ohne zugleich giftig zu sein. (Patentbl. **19**. 288. DRP. 96658. 27/6. 97.)

Ad. Claus, Freiburg i. B. *Verfahren zur Darstellung von Bromoxazolid, bezw. Chloroxazolid aus o-Acetyl-p-halogen-phenol und Phenylhydrazin.* Wird o-Acetyl-p-bromphenol, welches direkt aus p-Bromphenetol durch Erhitzen desselben mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid und Umkrystallisieren aus A. in Gestalt glänzender, bei 62° schm. Krystallblättchen erhalten wird, mit der auf 1 Mol. berechneten Menge Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, so entsteht zunächst das betreffende Ketonhydrazon, das sich aber sofort zu einem geschlossenen Ringe umlagert:



Das Kondensationsprod., von dem Erfinder „Bromoxazolid" genannt, bildet aus A. gelbe, glänzende Blättchen, bei langsamem Auskrystallisieren aus verdünnteren Lsgg. derbere Krystalle, welche bei 167° schm., und ist unl. in verd. Alkalien. Wird von dem bei 57° schm. o-Acetyl-p-chlorphenol ausgegangen, so wird das „Chloroxazolid" in gelben, bei 172° schm. Krystallen erhalten. Die neuen Prod. sollen sowohl als solche, wie in ihren Derivaten in der Medizin Anwendung finden. (Patentbl. **19**. 289. DRP. 96659. 12/8. 97.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh. *Verfahren zur Darstellung von Basen der Diphenylmethanreihe.* Der Amidobenzylalkohol, sowie seine nach dem Verf. des Patentes Nr. 95184 (C. **98**. I. 541) dargestellten Homologen zeichnen sich durch die Fähigkeit aus, mit aromatischen Basen, bezw. deren Salzen ganz glatt in Derivate des Diphenylmethans überzugehen. Die Kondensation von p-Amidobenzylalkohol mit Anilin z. B. verläuft nach folgender Gleichung:

$$NH_2C_6H_4CH_2OH + C_6H_5NH_2 = NH_2C_6H_4CH_2C_6H_4NH_2 + H_2O.$$

Diese Rk. vollzieht sich sowohl mit dem wasserlösl., krystallisierten, primären Amidobenzylalkohol (F. 65°) des Patentes Nr. 83544 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 963; C. **96**. I. 79) als auch mit seiner ebendaselbst, sowie in der Patentschrift Nr. 95184 beschriebenen swl., amorphen Modifikation beim Erwärmen mit oder ohne Anwendung von Lösungsmitteln auf dem Wasserbade. Die Konzentrationsverhältnisse und Temperaturen können innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiert werden. Auch kann man event. zur Beschleunigung der Rk. Kondensationsmittel, wie Chlorzink, mit verwenden. Aus p-Amidobenzylalkohol und Anilin wurde das Diamidodiphenylmethan (F. 93°), aus p-Amido-m-tolylalkohol und Anilin das Diamidophenyl-o-tolylmethan (F. 129°) und aus p-Amidobenzylalkohol und Dimethylanilin das unsymmetrische Dimethyldiamidodiphenylmethan (F. 93°) gewonnen. (Patentbl. **19**. 319. DRP. 96762. 11/12. 94.)

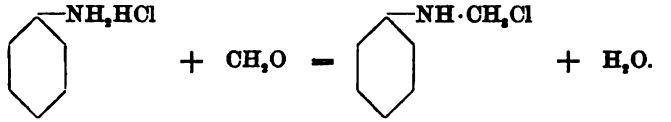
Heine & Co., Leipzig. *Verfahren zur Darstellung von Reuniol.* Da bei dem Verfahren des Patents Nr. 93538 der nicht flüchtige, zähflüssige Camphersäureester des Reuniols die überzutreibenden Ölteile umhüllt und dadurch deren Entfernung durch Wasserdampf erschwert, so wird folgende Abänderung des Verfahrens vorgeschlagen. Während der Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf wird allmählich eine Alkalilsg. zugesetzt, um den in dem Gemisch enthaltenen sauren Camphersäureester in Lsg. zu bringen. Oder man versetzt das Reaktionsgemisch mit der Alkalilsg., hebt die wss. alkal. Lsg. des sauren Esters ab und reinigt sie

für sich durch mehrfaches Ausschütteln mit Ä. oder Chlf., während der nicht in Alkali gelöste Teil des Reaktionsgemisches durch Wasserdampf von seinen Beimengungen befreit wird. (Patentbl. **19**. 319. DRP. 96850. 17/3. 94. — Zus.-Pat. zu 93538. 21/2. 94.; vgl. C. **97**. II. 1063.)

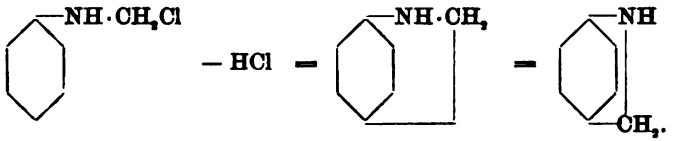
Kalle & Co., Biebrich a Rh. *Verfahren zur Darstellung von Anhydro-p-amidobenzyl- und p-amidotolylalkohol.* Bei der weiteren Ausbildung des durch das Hauptpatent und dessen Zusatz Nr. 95600 geschützten Verf. hat sich gezeigt, daſs man zur Kondensation gleicher Moleküle von Anilin, bezw. o-Toluidin mit Formaldehyd an Stelle überschüssiger Mineralss. eine äquivalente oder unzureichende Menge Minerals. oder organischer S. anwenden kann.

Die Entstehung des Amidobenzylalkohols, bezw. seines Anhydroderivates ist in folgender Weise zu erklären:

Zunächst findet eine Anlagerung des Formaldehyds an den Stickstoff statt:



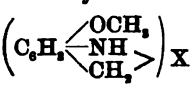
Der entstehende Körper, welcher als Exochlormethylanilin zu bezeichnen ist, ist in reinem Zustande schneeweiſs, in k. W. swl.; die klare Lsg. giebt mit Silbernitrat kein Chlorsilber. Er spaltet bei längerem Stehen, sehr rasch beim Kochen mit W. oder verd. SS., namentlich aber bei Zusatz von Alkali, und zwar in letzterem Falle schon in der Kälte Salzs. ab und geht in den polymeren Anhydro-p-amidobenzylalkohol über:



Der Eintritt der CH_2-Gruppe in den Kern vollzieht sich also derart, daſs das Chlor mit dem p-Wasserstoffatom des Benzolkernes als HCl eliminiert wird. (Patentbl. **19**. 320. DRP. 96851. 15/1. 95. — II. Zus.-Pat. zu 95184. 4/12. 94; vgl. I. Zus. 95600; C. **98**. I. 812.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh. *Verfahren zur Darstellung von Anhydro-m-methoxy-p-amidobenzylalkohol und homologen Äthern.* Unter den im Patent Nr. 95184 sowie in dessen Zusätzen Nr. 95600 und Nr. 96851 (s. vorstehend) angegebenen Bedingungen sind weiter durch Einwirkung von Formaldehyd auf o-Anisidin und seine homologen Phenoläther die entsprechenden m-Alkyloxy-p-amidobenzylalkohole erhalten worden. Sie besitzen wegen ihrer nahen Beziehungen zum Vanillin und ihrer ebenfalls vorhandenen Fähigkeit, mit Basen entsprechend substituierte Diphenylmethanabkömmlinge zu bilden, ein hervorragend technisches Interesse.

Der m-Methoxy-anhydro-p-amidobenzylalkohol:



wird direkt als farbloser, körniger Nd. erhalten, dessen F. in rohem Zustande bei ca. 160°, in gereinigtem bei 205° liegt; in A. und Ä. ist die Verb. so gut wie unl., in Bzl. swl.; die Lsg. in verd. SS. ist intensiv gelb; jeder Tropfen Nitrit erzeugt sofort einen dicken, farblosen Nd. des Nitrosamins. (Patentbl. **19**. 320. DRP. 96852. 20/1. 95. — III. Zus.-Pat. zu 95184. 4/12. 94; vgl. II. Zus. 96851 vorstehend.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. *Verfahren zur Darstellung von alkylierten Dichloroxypurinen.* Von den Alkylderivaten des Dichloroxy-

purins sind bis jetzt nur die Methylderivate bekannt, nämlich das α-Dichloroxymethylpurin, das β-Dichloroxymethylpurin und das Dichloroxydimethylpurin.

Das α-Dichloroxymethylpurin wurde aus einem Gemenge von Methylharnss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 330), das β-Dichloroxymethylpurin als Abbauprod. des Caffeins, Theobromins und der δ-Dimethylharns. unter Methylabspaltung erhalten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2488 und 2490), während das Dimethylprod. sowohl durch Methylabspaltung aus der α-Trimethylharns. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2494), als auch durch Behandlung der trockenen Bleisalze der beiden Monomethylverbb. mit Jodmethyl gewonnen wurde (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 333; **28**. 2490 und 2494).

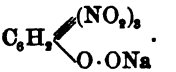
Es wurde nun gefunden, dafs sich alkylierte Dichloroxypurine leicht synthetisch aus dem (2,6)-Dichlor-(8)-oxypurin, welches nach dem Patent Nr. 94076 (vgl. C. **97**. II. 1167) aus Harns. dargestellt wird, erhalten lassen. Das Verfahren besteht in der Wechselwirkung von Halogenalkyl mit den Salzen des Dichloroxypurins. Man kann hierbei die trockenen sauren oder neutralen Salze anwenden oder in alkalischen Lsgg. operieren.

Je nach der angewendeten Menge Halogenalkyl bilden sich Mono- oder Dialkylderivate des Dichloroxypurins. Im ersteren Fall bilden sich vorwiegend die am Stickstoff (3) alkylierten Prod. (Nomenklatur s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1786); speziell bei der Einführung der Methylgruppe konnte nur das β-Methyldichloroxypurin isoliert werden, das aber gerade von besonderem Wert ist, da es zu der (3)-Methylharns. und zu dem entsprechend methylierten Xanthin etc. führt. Ferner wurde das Dichloroxydimethylpurin dargestellt (hübsche Nadeln, F. 187°). (Patentbl. **19**. 320. DRP. 96854. 26/11. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Amidooxykörpern aus Nitrokörpern.* Bei der Behandlung von Nitrokörpern mit konz. Schwefels. und Zinkstaub bei geeigneten Temperaturen findet neben der Reduktion der Nitrogruppen zu Amidogruppen eine Einführung von Hydroxylen statt, und zwar wird den letzteren die Stellung durch die vorhandenen Nitrogruppen angewiesen.

So wird z. B. aus Nitrobenzol p-Amidophenol, aus m-Nitrobenzoës. p-Amidosalicyls. und aus Dinitroanthrachinon ein Diamidodioxyanthrachinon gewonnen; letzteres ist in bezug auf seine chemischen und koloristischen Eigenschaften höchstwahrscheinlich identisch mit dem in der Patentschrift Nr. 81694 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 707; C. **95**. II. 704) beschriebenen Körper. (Patentbl. **19**. 340. DRP. 96853. 31/10. 96.)

Arnold Voswinkel, Berlin. *Verfahren zur Darstellung des Trinitrophenylnatriumsuperoxydes.* Läfst man gleiche Moleküle Pikrylhalogen und Natriumsuperoxyd durch Kochen in wss. Lsg. am Rückflufskühler aufeinander einwirken, so resultiert das Trinitrophenylnatriumsuperoxyd:



Die Verb. bildet luftbeständige, rotbraune, prismatische Krystalle (meist vierseitige, rhombische Prismen), welche sich in W. zu einer neutralen, rotbraunen Fl. von intensiv bitterem Geschmack lösen. 100 Tle. W. lösen 8,87 Tle. des Superoxydes bei 15,5° C. In absolutem Weingeist ist es im Verhältnis von 1 : 40 l., in Ä. fast unl. Die Zers. des Superoxydes erfolgt schon bei Temperaturen, welche unterhalb des F. liegen. Letzterer liegt bei 154°. (Beim Erhitzen findet lebhafte Verpuffung statt.) Der Gehalt an Natrium beträgt 8,634%. Säuert man eine mäfsig konz. Lsg. des Superoxydes mit Salzs. an, so findet sofort eine Abscheidung von Pikrins. statt. Erhitzt man diese Fl., so tritt ein intensiver Geruch nach freiem Chlor auf.

Das Superoxyd soll wegen seiner eminent heftigen Explosionsfähigkeit als Sprengstoff Verwendung finden. (Patentbl. **19**. 340. DRP. 96855. 27/6. 97.)

Schluſs der Redaktion: den 27. Juni 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 3. 20. Juli.

Apparate.

A. Gawalowski, *Ermittelung der Dichte oder des spezifischen Gewichtes poröser, leicht löslicher und bei niederer Temperatur schmelzender Körper.* Der vom Vf. konstruierte App. zur Best. von D. ist hauptsächlich auf poröse Bausteine berechnet, die am Gewinnungsort oder an der Baustelle selbst auf ihre D. untersucht werden sollen. Dadurch, daſs das poröse Stück in einen mit Quecksilber gefüllten Meſscylinder getaucht wird, kann die Volumzunahme des Quecksilbers und somit das scheinbare Volum des Stückes gemessen werden. Durch passende Vorrichtung (TORRICELLI'sche Röhre) kann das Meſsgefäſs evakuiert werden, wobei die Luft, die noch in den Poren des zu untersuchenden Stückes enthalten ist, durch Quecksilber verdrängt wird. Liest man jetzt ab, so erkennt man das wirkliche Volum des Stückes. Zusammen mit dem Gewicht des Stückes genügt das letztere Datum zur Bestimmung von D. Der App. soll sich nach Vf. bewähren, wie durch D.-Bestimmung poröser Substanzen belegt wird. (Österr. Chemiker-Ztg. 1. 94—96. Raitz bei Brünn.) FROMM.

Paul Fuchs, *Das Differentialaräometer als Laboratoriumsnormal zur Ermittelung spezifischer Gewichte von Flüssigkeiten.* Der neue App. (Fig. 6) ist ein Aräometer mit veränderlichem Gewicht und gleichbleibender Skala und gehört in die Klasse der „gemischten Aräometer", die Vf. in diesem Fall analog den metastatischen Thermometern (Instrumenten mit variierender Hg-Füllung) Differentialaräometer nennen möchte. Der Körper des Instrumentes hat zwei Belastungskammern; die eine ist in üblicher Weise mit Hg beschwert, die andere Kammer besteht aus einem oben zugeschmolzenen, unten mit sicher eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Rohre, welche die erste Belastungskammer durchsetzt und im untersten Teile mit derselben fest verbunden ist. Durch Öffnen des Schliffes und Einbringen justierter, mit Nummern versehenen Taren kann man die M. des Aräometers verändern, ohne das Vol. zu vergröſsern. Die Taren bestehen aus allseitig geschlossenen, mit Hg beschwerten Glasröhren. Aus praktischen Gründen empfiehlt sich, zwei Spindeln mit verschiedenen Dichtenangaben für die DD. von 0,700—1,840 zu Grunde zu legen. Im unbelasteten Zustande geben diese direkt DD. von Fll. an, und zwar ist der Gradumfang der beiden Spindeln folgender: Nr. I. 0,700 bis 0,760, Nr. II. 1,300—1,367. Die Zusatzmassen G I, G II · · · Gn sind zu den Konstanten der Aräometer in einem derartigen Verhältnis, daſs die beiden Instrumente in Fll. von nachstehend verzeichnetem D. einsinken; die Kolumne III erhält dann die dem untersten Skalenstriche zukommende D. einer Fl., in welche die Instrumente bis zu diesem Punkte eintauchen.

Fig. 6.

Differentialaräomer:

Nr. I 0,700 bis 0,760			Nr. II 1,300 bis 1,367		
Belastung	Dichtigkeit bei		Belastung	Dichtigkeit bei	
	0,700	0,760		1,300	1,367
G I	0,760	0,890	G V	1,360	1,500
G II	0,880	1,025	G VI	1,495	1,642
G III	1,010	1,161	G VII	1,640	1,794
G IV	1,150	1,313	G VIII	1,790	1,849

Die Werte für den einzelnen Gradstrich — 0,701—0,702—0,703 etc. — finden sich in zwei Tafeln vor, die den Instrumenten beigegeben sind. Bei Berechnung der beiden Tafeln waren folgende Überlegungen maſsgebend. Nennt man den obersten, einer bekannten D. entspr. Skalenstrich d_1, den untersten d_2, und denkt man sich diese Strecke in N gleiche Teile zerlegt, so ist D. einer Fl., wenn das Aräometer, von d_1 an gezählt, bis zum Skalenstrich n eintaucht:

$$D = \frac{d_1 d_2 N}{(d_1 - d_2) n + d_2 N}.$$

Denn ist V das Volum des Instrumentes bis zum Skalenstrich d_1, v das Volum des Stengels zwischen je zwei Teilstrichen, und wiegt z. B. bei konstant bleibender M. des Aräometers ein Volumteil = 1, so ist:

$$V d_1 = (V + Nv) d_2 = (V + nv) d.$$

Nunmehr wird M. des Aräometers verändert. Wenn dann neben den obigen Beziehungen bedeuten:

d'_1 das D. einer Fl., in der das Aräometer so tief einsinkt, als vor der Änderung der M. in einer Fl. von D. = d_1;

d' das D., das nun dem n^{ten} Teilstriche entspricht, dem vor Änderung der M. d gleich war, so ist:

$$V d'_1 = (V + nv) d'$$

und:

$$V d_1 = (V + nv) d,$$

woraus:

$$d' = \frac{d'_1}{d_1} d.$$

(Bezugsquelle der Instrumente: Gustav Müller, Ilmenau.) (Zeitschr. angew. Ch. **1898**. 505—7. 31/5.) Hefelmann.

A. Gawalowski, *Über Filtrierpapiere des Handels.* Vf. vergleicht schwedische mit deutschen und mit österreichischen Fabrikaten und findet, daſs die letzteren beiden besser und billiger sind, als die ersteren. (Österr. Chemiker-Ztg. **1**. 58—60. 15/5. Raitz bei Brünn.) Fromm.

Allgemeine und physikalische Chemie.

D. Mac Intosh, *Normalelemente.* Es wurde geprüft, ob sich gewisse Kombinationen von niedriger elektromotorischer Kraft zur Herstellung von Normalelementen eignen. Da das Clark-Element für den Vergleich mit dem sehr zweckmäſsigen Arbeitselement Edison-Lalande eine zu hohe elektromotorische Kraft besitzt,

würden Normalelemente von niedrigerer Spannung oft von Vorteil sein. Das GOUY-Element Zink | 10%ige Zinksulfatlsg. | Quecksilberoxyd | Quecksilber hat bei 12° die elektromotorische Kraft 1,3880—1,3887. Es wurden ferner Kalomelelemente hergestellt mit Lsgg. von Zinkchlorid von verschiedenem D. Die elektromotorische Kraft beträgt bei 15° für Lsgg. mit

D. 1,747	1,580	1,469	1,333
0,9143	0,9560	0,9827	1,0284 Volt.

Ein Element Zink | Zinkchlorid | Bleiamalgam (6 Tle. Quecksilber auf 1 Tl. Blei) hat die elektromotorische Kraft 0,3913, 0,4544 u. 0,5060 bei dem D. der Zinkchloridlsgg. 1,747, 1,469, 1,198 und einer Temperatur von 20°. Bei 0° ist die elektromotorische Kraft 0,0022 Volt höher. Wenn die Zinkchloridlsg. D. 1,23 besitzt, hat das Element genau die elektromotorische Kraft 0,5. Elemente mit Quecksilberoxyd als Depolarisator zeigten keine konstante elektromotorische Kraft. Auch ein Element Cu | $CuSO_4$ | $PbSO_4$ | Pb erwies sich als unkonstant. Es wurde ferner ein Element Cu | $CuSO_4$ (gesättigt) | Hg_2SO_4 | Hg geprüft. Die elektromotorische Kraft stieg von Tag zu Tag und blieb nach einer Woche konstant. Aus der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten ergiebt sich die elektromotorische Kraft $E = 0{,}3613 + (16{,}5-t)$ 0,0006 Volt. Das Element verändert seine elektromotorische Kraft bei der Bewegung u. wird erst nach einiger Zeit wieder konstant. Wegen seines niedrigen Temperaturkoeffizienten bietet es Vorteile vor dem CLARK-Element. Es wurde ferner ein Element Pb | $PbCl_2$ (gesättigt) | $HgCl_2$ (gesättigt) | Hg angewandt. Das Blei wurde als Amalgam mit 6 Tln. Quecksilber benutzt. Es ist $E = 0{,}5382 + (t-21)$ 0,0006. (The Journ. of Physical. Chem. **2**. 185—93. März. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

D. Tommasi, *Notiz über thermisches Gleichgewicht bei der Elektrolyse.* Salpeters. und Nitrate werden bei flotter Elektrolyse mit eng aneinander gerückten Elektroden zu Ammoniak und Nitrit reduziert, Kaliumnitrit zu Ammoniak, Kaliumchlorat wird zu Perchlorat oxydiert, arsenige S. und Arsenite zu Arsens. und Arsenat, Arsens. und Arsenat werden nicht verändert, Ferrosulfat wird teilweise oxydiert, Ferrisulfat teilweise reduziert. In einem Element Zink | Säure | Diaphragma | Wasserstoffsuperoxydlsg. mit Kupfersulfat | Platin wird eher Kupfer auf dem Platin niedergeschlagen, als Wasserstoffsuperoxyd zers. wird. Diese Beobachtungen werden vom Standpunkt des sogen. Gesetzes der größten Arbeit diskutiert. Daß bald die reduzierende Einw. des elektrolytischen Wasserstoffs, bald die oxydierende des Sauerstoffs überwiegt, wird in den Fällen, in denen das Gesetz der größten Arbeit das Gegenteil zu fordern scheint, durch die Hilfsannahme erklärt, daß diejenige Rk. eintritt, die zur „Einleitung" die geringste Wärmemenge erfordert. (The Journ. of Physical. Chem. **2**. 229—32. April.) BODLÄNDER.

G. P. Drossbach, *Zur Theorie des Gasglühlichts.* Nach der von BUNTE aufgestellten Theorie soll das Thoroxydskelett lediglich der Träger des katalytisch wirkenden Ceroxyds sein. Vf. ist dagegen der Ansicht, daß durch das Ceroxyd die Thoroxydmoleküle zu einer günstigen Resonanz mit den Schwingungen der heißen Flammengase gewissermaßen abgestimmt werden. (J. f. Gasbel **97**. 174; C. **97**. II. 324). Vf. untersucht die Wirkungen der Oxyde nochmals mit möglichst reinen Präparaten. Die Leuchtkraft erreicht bei 0,9% Cergehalt ihr Maximum. Das Thoroxyd muß hierbei eine wesentliche Rolle spielen, denn andere Körper an seiner Stelle sind wirkungslos. Lediglich von der Oberflächenbeschaffenheit des Thoroxyds kann aber das Phänomen nicht abhängen, denn das aus Sulfat erhaltene dichte Oxyd ist ebenso wirksam wie das aus Nitrat dargestellte voluminösere. Die Lichtemission hängt nur von der Fähigkeit ab, die gegebenen Schwingungen der Flamme mitzumachen, und durch Interferenz deren Amplitude zu erhöhen. (Im Anschluß an diese Arbeit

wendete sich **H. Bunte** gegen einige vom Vf. gegebene Deutungen seiner Versuche und hält lediglich die aufserordentlich hohe Temperatur für die Ursache des intensiven Leuchtens). (J. f. Gasbel **41**. 352. 28/5.). POSNER.

A. de Gramont, *Spektralanalyse von einigen nicht leitenden Mineralien durch geschmolzene Salze und Reaktionen der Elemente.* Vf. teilt mit, welche Hauptlinien beobachtet werden, wenn man die einzelnen Elemente mittels seines früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1153; C. **98**. I. 1154) beschriebenen Verf. untersucht u. rein sich die verschiedenen Elemente in Mineralien nachweisen lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1513—15. [23/5.*].) HESSE.

Ludwig Knorr, *Über das Tautomerieproblem.* Bereits durch die Mitteilung des Vf.'s *„Über isomere Diacetbernsteinsäureester"* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2387; C. **97**. II. 1102) gegeben. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1897**. 89—91. 21/9.* 1897. Braunschweig.) FROMM.

F. Salomon, *Über die Grundlagen eines neuen periodischen Systems der chemischen Elemente.* An der Hand von Tabellen, welche in der Veröffentlichung nicht gegeben sind, wird ein neues System erörtert, dessen eingehende Diskussion demnächst durch eine eigene Broschüre erfolgen soll. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1897**. 98—99. 23/9.* 1897. Braunschweig.) FROMM.

Louis Kahlenberg u. **Azariah T. Lincoln**, *Lösungen von Alkalisilikaten.* Es wurden die Gefrierpunktserniedrigungen der Lagg. der Silikate Na_2SiO_3, $NaHSiO_3$, $Na_2Si_2O_{11}$, K_2SiO_3, $KHSiO_3$, $LiSiO_3$, Rb_2SiO_3 und Cs_2SiO_3 bei wechselnden Verdünnungen festgestellt. Für dieselben Salze, mit Ausnahme der Rubidium- und Cäsiumsalze, wurden auch die Leitfähigkeiten bestimmt. Der Schluſs von KOHLRAUSCH, daſs in Lagg. der Natriumsilikate die Salze gröſstenteils hydrolytisch gespalten sind, wird durch die Gefrierpunktsbestimmungen bestätigt u. auf die Silikate von K, Li, Rb und Cs erweitert. Silikate der Formeln M_2SiO_3 und $MHSiO_3$ sind nahezu völlig hydrolytisch gespalten in Lagg. von 1 Grammmolekül in 48 l. Silikate der Formeln $M_2Si_2O_{11}$ sind in Lagg. von 1 Grammmolekül in 128 l vollständig hydrolysiert. Die Leitfähigkeit der Lagg. ist immer kleiner als die der äquivalenten Mengen Ätzkali, weil die kolloidale Kiesels. die Ionenbeweglichkeit verringert. Je gröſser die Verdünnung ist, um so mehr nähern sich die Leitfähigkeiten. In den meisten natürlichen Wässern ist der Gehalt an Alkalisilikaten so gering, daſs diese als völlig hydrolysiert anzusehen sind, so daſs sich die Kiesels. in kolloidaler Lag. befindet. (The Journ. of Physical. Chem. **2**. 77—90. Februar. Madison. Wisconsin.) BODL.

F. B. Allan, *Dampfspannung konzentrierter Salzsäurelösungen.* Die Dampfspannungen wurden durch Durchleiten eines gemessenen Luftstroms u. Absorption des übergeführten Chlorwasserstoffgases in W. und Titration der so erhaltenen Lag. bestimmt. Es sind folgende Werte bei 18,4° erhalten worden:

Prozente HCl	Spannung des HCl Millimeter Hg	Prozente HCl	Spannung des HCl Millimeter Hg
36,40	46,30	32,85	9,42
35,90	35,20	31,75	6,20
35,10	23,10	30,20	3,27
34,85	20,00	28,10	1,52
33,90	13,42.		

Es wurde geprüft, ob diese Resultate sich unter der Annahme deuten lassen, daſs die Dampfspannung des Chlorwasserstoffgases dem Gehalt der Lagg. an undissociiertem HCl proportional sei. Indessen würde diese Annahme zu Werten der elektro-

lytischen Dissociation führen, welche in sich unmöglich und mit den Leitfähigkeiten nicht übereinstimmend sind. (The Journ. of Physical. Chem. **2**. 120—24. Februar. Univ. of Toronto.) BODLÄNDER.

Wilder D. Bancroft, *Die Gleichgewichte von Stereoisomeren.* I. Die Theorien, die DUHEM (Z. physik. Ch. **22**. 545; **23**. 193. 497; C. **97**. II. 12. 249. 515) für die „permanenten Änderungen" aufgestellt und namentlich zur Deutung des Verhaltens von überkühltem Schwefel benutzt hat, werden vom Vf. auf die Erklärung des Vorgangs der stereoisomeren Umlagerung u. seines zeitlichen Verlaufs unter bestimmten Bedingungen benutzt. Es wird an mehreren der Litteratur entnommenen Beispielen gezeigt, das DUHEM's Theorie auf diese Umlagerungen angewendet werden kann. (The Journ. of Physical. Chem. **2**. 143—58. März. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Wilder D. Bancroft, *Die Gleichgewichte von Stereoisomeren.* II. Es wird in Fortführung der obigen Erwägungen diskutiert, unter welchen Bedingungen eine fremde Substanz, die mit keiner der beiden stereoisomeren Modifikationen eine Verb. bildet, den Gang der isomeren Umlagerung beeinflufst. Die Theorie von DUHEM erklärt die wenigen in der Litteratur hierüber vorliegenden Beobachtungen befriedigend und läfst neue Erscheinungen voraussehen, die bisher noch nicht zur Beobachtung gekommen sind. (The Journ. of Physical. Chem. **2**. 245—55. April. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

John Waddell, *Indikatoren.* Indem Vf. von der von OSTWALD und KÜSTER vertretenen Theorie der Indikatoren ausgeht, nach welcher die Farbenunterschiede in neutralen, sauren oder alkalischen Lagg. von Farbenunterschieden der Ionen und der undissociierten Stoffe oder ihren undissociierten Salzen herrühren, wollte er prüfen, inwieweit Lösungsmittel, die die elektrolytische Dissociation zurückdrängen, Farbenänderungen hervorrufen, die mit der Theorie im Einklang stehen. *Fluoresceïn* faſst der Vf. als Base und als S. auf. Die Fluoreszenz kommt dem Säureion zu u. wird durch Ä., Bzl. und Chlf. zum Verschwinden gebracht, während in A. u. Aceton die Dissociation noch so groſs ist, daſs die Fluoreszenz erkennbar bleibt. Das Ion der Base ist gelbgrün, und diese Farbe wird, wie die Theorie voraussehen läfst, durch organische Lösungsmittel zum Verschwinden gebracht. Das undissociierte *Cyanin* ist blau, sein basisches Ion farblos. A., Aceton, Ä., Bzl. und Chlf. vermindern die Dissociation in den sauren Lagg. und damit die Färbung. *p-Nitrophenol* ist wahrscheinlich im undissociierten Zustand und als Ion gefärbt, aber in beiden Fällen verschieden. Die rote Farbe der alkalischen Lagg. von *Phenolphtaleïn* ist auf das Ion zurückzuführen. Für das *Methylorange* nimmt der Vf., im Gegensatz zu KÜSTER an, daſs die undissociierte Substanz gelb, und daſs das Ion rot ist. Der Farbstoff ist eine schwache Base, die in W. wenig dissociiert ist. Der Vf. glaubt, daſs das Natriumsalz des Methylorange in W. gröſstenteils als freie Base vorhanden ist, daſs aber auch das undissociierte Natriumsalz gelb ist. Die orangerote Farbe der neutralen wss. Lag. des Natriumsalzes ist auf die Färbung der Säureionen zurückzuführen. *Corallin* ist ein Gemisch von Aurin und Methylaurin und giebt, weil es ein Gemisch ist, keine einfach zu deutenden Färbungen. Wahrscheinlich ist es sowohl Base wie S.; das Säureion ist rot, das basische Ion ist gelb und die undissociierte Substanz ist hellgelb. Auch *Phenacetolin* ist Base und S. Die lebhaft gelbrote Farbe kommt dem Säureion, die gelbe den basischen Ion, die schwach gelbrote Farbe der gelösten undissociierten Substanz zu. Das *Lakmoid* ist eine Base, die im undissociierten Zustande blau ist, während das Ion rot ist. *Curcumin* ist eine S., deren Ion rot ist, während die undissociierte Substanz blau ist. Eigentümliche Erscheinungen zeigen Lagg. in wss. A. Es ist wahrscheinlich, daſs sie so zu deuten sind, daſs Überschuſs von A. die elektrolytische Dissociation zurückdrängt, während Überschuſs von W. eine hydrolytische Spaltung der Salze bewirkt. Fluoresceïn, p-Nitrophenol, Curcumin u.

Corallin zeigen unter gewissen Umständen Farbenänderungen, die von der Konzentration des Indikators abhängen. Salze von schwachen SS. und schwachen Basen dissociieren sich anscheinend auch in organischen Lösungsmitteln zuweilen in freie S. und freie Base. (The Journ. of Physical Chem. **2**. 171—84. März. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Hector R. Carveth, *Untersuchung eines Systems aus drei Komponenten.* Es wurden die Schmelzpunkte zahlreicher Mischungen aus den Nitraten von Kalium, Natrium und Lithium bestimmt. Die drei Salze bilden mit einander weder Doppelsalze, noch isomorphe Mischungen. In Mischungen aus $NaNO_3$, F. 308° u. KNO_3, F. 337°, wurde der niedrigste F. 221° — an einer Mischung mit 55 Gewichtsprozent KNO_3 beobachtet. Bei Gemischen von $LiNO_3$, F. 253° u. KNO_3 wurde der niedrigste F. —132° — an einer Mischung mit 65% KNO_3 beobachtet. Von Gemischen aus $NaNO_3$ mit $LiNO_3$ zeigt die Mischung mit 50% jedes Bestandteils den niedrigsten F. von 206°. Der niedrigste an ternären Gemischen beobachtete F. lag bei 120°; ihn zeigte eine Mischung aus 54,54% KNO_3, 18,18% $NaNO_3$ und 27,27% $LiNO_3$. Die Resultate werden vom Standpunkt der Phasenregel beleuchtet und durch Kurven graphisch dargestellt. Durch ein Dreiecksdiagramm liefsen sich die Verhältnisse der ternären Gemische übersichtlich darstellen. Wenn es auch nicht möglich erscheint, die Beobachtungen der Schmelzpunkte mit gewöhnlichen Hilfsmitteln so genau zu machen, dafs man kleine Beimengungen eines fremden Alkalimetalls in Nitraten sicher nachweisen kann, so ist eine thermometrische Analyse in manchen Fällen doch von Wert. Aus den Schmelzwärmen wurden die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen berechnet. Aus ihnen ergiebt sich für Mischungen von $NaNO_3$ mit 10, 20, 30, 40 und 50% KNO_3, für letzteres das Molekulargewicht 76,7, 80,6, 90,3, 101,1 u. 122,8 statt 101. Für Mischungen mit 10, 20, 30 u. 40% $NaNO_3$ ergiebt sich dessen Molekulargewicht statt 85 zu 57, 62,5, 72,4 und 91,9. Immer nimmt das Molekulargewicht bei steigender Verdünnung ab. Ein Dreiecksdiagramm kann auch zur Darst. der F. ternärer Legierungen, sowie zum Ausdruck gewisser Folgerungen des Massenwirkungsgesetzes, z. B. bei der Esterbildung dienen. (The Journ. of Physical Chem. **2**. 209—28. April. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

John Waddell, *Benzol, Essigsäure und Wasser.* Es wurden bei 25 u. 35° die Löslichkeiten von Bzl. in W. bei Ggw. wechselnder Mengen Essigs. bestimmt, sowie die Zus. der beiden im Gleichgewicht befindlichen Schichten in Gemischen der drei Fll. in wechselnden Verhältnissen. Durch einfache Formeln lassen sich die Ergebnisse nicht ausdrücken. (The Journ. of Physical Chem. **2**. 233—41. April. Cornell University.) BODLÄNDER.

James Walker, *Über die Geschwindigkeit stufenförmiger Reaktionen.* Der zeitliche Verlauf vieler Rkk. deutet auf eine geringere Anzahl reagierender Moleküle als der chemischen Formel entspricht. So ist die Rk.:

$$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O,$$

nach der Formel siebenmolekular, nach der Geschwindigkeit bimolekular. Dies kann so gedeutet werden, dafs die Rk. keine einfache ist, sondern in Zwischenrkk. zerfällt, von denen die einen mit gröfserer, die anderen mit geringerer Geschwindigkeit verlaufen. Wenn mehrere Rkk. neben einander mit endlicher Geschwindigkeit verlaufen, ist die Berechnung der Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeiten sehr schwierig. Der Vf. leitet eine Formel für eine Rk. ab, die aus zwei unimolekularen Zwischenrkk. besteht. Wenn in solchem Fall die erste Rk. 200 mal so schnell ist wie die zweite, kann man, wie der Vf. an einem fingierten Zahlenbeispiel zeigt, die schnellere Rk. vernachlässigen und die Gesamtrk. als unimolekular ansehen. Es würden dann nur die ersten Beobachtungen nach Beginn der Rk. nicht die Konstanten einer Rk. erster

Ordnung geben. Ist von den zwei Zwischenrkk. die langsamere unimolekular, die schnellere bimolekular, so kann man durch Beobachtung der Reaktionsgeschwindigkeit bei sehr starken Verdünnungen die Geschwindigkeit auch der sehr schnellen bimolekularen Rk. messen. Es bleibt die Geschwindigkeit der unimolekularen Rk. bei der Verdünnung ungeändert, während die der bimolekularen Rk. stark zunimmt. Man könnte auf einem solchen Wege z. B. die Geschwindigkeit der elektrolytischen Dissociation und Association messen. (Proc. Royal Soc. Edinburgh. **1897/98**. 22 bis 32. [6/12.* 97]. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

F. Wald, *Die rechnerischen Grundlagen der Valenztheorie.* Der Vf. faßt seine Darlegungen in folgende Worte zusammen: Jedes System von Verbindungsgewichten liefert bei Rkk., welche weniger Edukte + Produkte als Bestandteile umfassen (die Bestandteile seien wirklich nachgewiesen oder nur angenommen), für diese Bestandteile rationale Zahlen, welche den üblichen Valenzen analog sind. Die Zahl der bestimmbaren Werte ist gleich der Anzahl der unabhängigen Gleichungen, und sie erscheinen als Funktionen der übrigen, willkürlich anzunehmenden Werte. Unmöglich ist aber für jede Valenztheorie die Ableitung von Valenzwerten bei Rkk., in welchen die Anzahl Bestandteile kleiner ist als die Anzahl beteiligter Verbb. — Für letzteren Satz sei als Beispiel die Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ angeführt, in welcher 3 beteiligte Verbb., aber nur 2 Bestandteile vorkommen. Hier kann man die Valenztheorie nur durch die Annahme der Doppelbindungen zwischen den Atomen des Sauerstoffes und der einfachen Bindungen zwischen den Atomen des Wasserstoffes aufrecht erhalten, wobei man die Atome im Gegensatz zu den Molekülen als besondere Bestandteile auffaßt. Die Valenztheorie versagt völlig bei den einatomigen Molekülen, bei denen man die ungesättigten Valenzen ruhig hinnimmt. (Z. physik. Ch. **26**. 77—95. 27/5. Kladno in Böhmen.) BODLÄNDER.

Osc. Knoblauch, *Über die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester mehrbasischer Säuren.* Die Verseifung der Ester zweibasischer SS. hat einen zeitlichen Verlauf, der sich weder durch eine Gleichung für Rkk. zweiter Ordnung, noch für solche dritter Ordnung ausdrücken läßt. Der Vf. nimmt nach dem Vorgange von OSTWALD an, daß diese Verseifung in zwei Stufen erfolgt, die z. B. bei dem *Bernsteinsäureäthylester* durch die Gleichungen ausgedrückt werden:

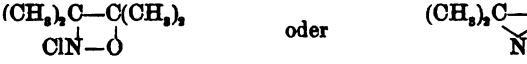
$$C_2H_4(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaOH = C_2H_4(CO_2C_2H_5)CO_2Na + C_2H_5OH + NaOH.$$
$$C_2H_4(CO_2C_2H_5)CO_2Na + C_2H_5OH + NaOH = C_2H_4(CO_2Na)_2 + 2C_2H_5OH.$$

Jede von beiden Rkk. hat eine endliche Geschwindigkeit. Man bestimmt die Geschwindigkeit der ersten Rk. durch Beobachtung zu Beginn der Verseifung, wo wahrscheinlich nur die B. des estersauren Salzes erfolgt. Gegen Ende der Verseifung wird der neutrale Ester verschwunden sein, so daß die Beobachtungen nur die Geschwindigkeit der zweiten Rk. ergeben. Aus beiden Beobachtungsreihen werden nach den von OSTWALD entwickelten Formeln Konstanten berechnet. Während des mittleren Teiles der Verseifung erfolgen beide Rkk. gleichzeitig und beeinflussen sich gegenseitig. Es wird hierfür nach OSTWALD eine Differentialgleichung entwickelt, die sich nicht integrieren läßt, deren Konstanten aber durch Kurvenzeichnung und Auswägung ermittelt werden können. In die Differentialgleichung treten die Konstanten aus den Beobachtungen zu Beginn und Schluß der Verseifung ein. Die Beobachtung ergiebt, daß die nach der Gleichung bestimmten Werte der Geschwindigkeit für den mittleren Teil thatsächlich der Erfahrung entsprechen. Es wird dadurch die Richtigkeit der gemachten Annahmen bewiesen. (Z. physik. Ch. **26**. 96—108. 27/5. Leipzig. Physik.-Chem. Instit.) BODLÄNDER.

H. Teudt, *Versuche über das Verhalten von atmosphärischer Luft einerseits und*

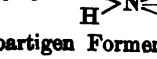
einigen nach chemischen Methoden gewonnenen Gasen andererseits bei Temperaturen von 350—500° unter dem Druck einer Atmosphäre. Bei Erhitzung von atmosphärischer Luft unter gewöhnlichem Druck fand der Vf. zwischen Temperaturen von 350 u. 500° eine um 2—3% gröfsere Ausdehnung als dem GAY-LUSSAC-BOYLE'schen Gesetz entspricht. Chemisch dargestellter Sauerstoff oder Stickstoff zeigt diese Abweichung nicht. Bei atmosphärischer Luft sind die Abweichungen verschieden, wenn die Luft aus dem Laboratorium oder aus einem Garten stammte. Luft, die nach einem Regen in einem Garten gesammelt wurde, zeigte keine gröfseren Abweichungen, als den ziemlich beträchtlichen Versuchsfehlern entspricht (0,1—1,2%). Nach Entfernung des Sauerstoffes aus atmosph. Luft durch alkal. Pyrogallollsg. blieben die Abweichungen oberhalb 350° ebenso grofs wie bei unveränderter atmosphärischer Luft. Durch längere Diffusion wurde das abnorme Verhalten der atmosphärischen Luft in einigen Fällen noch verstärkt; die Abweichungen stiegen auf 5,6%. Luft, die in W. gelöst gewesen war, zeigte nach Austreibung aus dem W. u. Entfernung des Sauerstoffes Ausdehnungen oberhalb 350°, die bis um 6,6% zu grofs waren. Der Vf. hält es für möglich, dafs in der Luft ein durch Erwärmung dissociierbarer Körper vorhanden ist; dieser Körper sei der atmosphärische Stickstoff, der leicht dissociierbare Moleküle besitze, während chemisch dargestellter Stickstoff eine andere, nicht der Dissociation fähige Modifikation sei. (Z. physik. Ch. **26**. 113—31. 27/5. Berlin. Metallurg. Lab. der techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Spektrochemie des Stickstoffs. VII. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, im gelösten Zustande.* Die Resultate der vorliegenden Untersuchung sind wegen des ungenau bekannten Einflusses des Lösungsmittels auf die spektrischen Konstanten des gelösten Stoffes mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Indessen ergiebt auch die Untersuchung der Lsgg. nützliche Aufschlüsse über die Konstitution isomerer oder analoger Körper, wenn diese in gleichen oder ähnlichen Solvenzien auflösbar sind. Von den Nitrosokohlenwasserstoffen wurde das *Nitrosobenzol*, C_6H_5NO, in A. u. Bzl. untersucht. Es kommen anscheinend der an Kohlenstoff gebundenen Nitrosogruppe Refraktionsäquivalente zu, die denen nahe liegen, welche dieser Komplex —N : O in den Alkylnitriten besitzt. Viel kleinere Äquivalente für NO ergiebt das in A. untersuchte *Tetramethyläthylennitrosochlorid*, $C_2(CH_3)_4ClNO$. Vielleicht ist dieser Körper keine echte Nitrosoverb., sondern eine ringförmige Kombination der Formel:



Das Phenylhydroxylamin zeigt für das Stickstoffatom wenig höhere Werte als die aliphatischen Hydroxylamine des Typus RHN·OH, so dafs auch ihm die nämliche Struktur zugeschrieben werden mufs.

Bei Untersuchung der Diazobenzolsauerstoffäther ergaben die Bestimmungen an Lsgg. des *p-Nitrodiazobenzolmethyläthers*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2OCH_3$, in Bzl., Schwefelkohlenstoff u. Aceton ziemlich grofse Abweichungen für die einzelnen Lösungsmittel. Es läfst sich aber aus den Beobachtungen schliefsen, dafs die Verb. zur Reihe der Isodiazotate RN : $NOCH_3$ gehört und nicht eine Diazoniumverb. $RN(OCH_3)$: N ist. Dem *Nitrourethan* kommt nach allen Analogien die Struktur, Formel I. zu. Teils

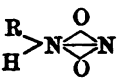


aus optischen, teils aus chemischen Gründen sind alle diazoartigen Formen und die Typen R·N—N·OH u. R·N(OH)N : O ausgeschlossen.

Von den Diazobenzolss. (Alphylnitraminen) wurden untersucht die *Diazobenzolsäure*,

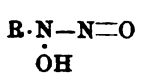
$(C_6H_5 \cdot H)N_2O_2$, die *p-Bromdiazobenzolsäure*, $(BrC_6H_4 \cdot H)N_2O_2$, die *o-Nitrodiazobenzolsäure*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot H)N_2O_2$, sowie die *m-* u. die *p-Nitrodiazobenzolsäure*. Als wahrscheinlichster Strukturtypus ergiebt sich der auch für die aliphatischen Nitramine u. Nitramide abgeleitete der Formel I. Nur die *p-Nitrodiazobenzolsäure* zeigt höhere optische Werte und verhält sich wie ein diazoartiger Körper.

Von Derivaten des Benzylnitramins und des Benzylisonitramins wurden untersucht, das *Nitrobenzylnitramin*, $(NO_2 \cdot C_7H_6)HN_2O_2$, das *α-Nitrobenzylmethylnitramin*, $(NO_2 \cdot C_7H_6)(CH_3)N_2O_2$, das *β-Nitrobenzylmethylnitramin*, das *β-Nitrobenzylmethylisonitramin*, das *α-Dibenzylisonitramin*, $(C_7H_7)_2N_2O_2$, u. das *β-Dibenzylisonitramin*. Als Lösungsmittel dienten Aceton u. Essigester. Es ergab sich, daſs bei den gelösten primären Nitraminen und wahrscheinlich auch Isonitraminen und den sekundären Nitraminen u. Isonitraminen im ungelösten verflüssigten Zustand der Komplex N_2O_2 annähernd gleiche optische Werte besitzt. Die Isomerie zwischen primären Nitraminen und Isonitraminen ist wahrscheinlich durch die Formeln auszudrücken:



Primäre Nitramine

und



Primäre Isonitramine.

Die Verschiedenheit der zwei Reihen isomerer Isonitraminäther oder sekundärer Isonitramine beruht wahrscheinlich auf Konfigurationsabweichungen in bezug auf das eine Stickstoffatom. Möglicherweise sind die beiden untersuchten isomeren, sekundären Nitramine Stickstoffäther von verschiedener Konfiguration. Unentschieden bleibt die Struktur der Sauerstoffäther, welche gewisse primäre Nitramine mittels ihrer Silbersalze liefern.

In dem Referat über die frühere Abhandlung des Vf. (Z. physik. Ch. **25**. 577; C. **98**. I. 1155) ist der Satz S. 1155, Zeile 6—4 von unten dahin zu berichtigen, daſs den Alkylnitriten u. Metallnitriten, die nämliche Struktur R—O—N=O zukommt, dagegen den Nitrokohlenwasserstoffen die Struktur $R—N<^{O}_{O}>$. Ungeachtet dieser Verschiedenheit in der Konstitution läſst sich die Synthese von Nitrokohlenwasserstoffen aus Metallnitriten einfach deuten. Auch in der Salpeters. besitzt die Gruppe NO_2 eine andere Struktur als in den Nitrokohlenwasserstoffen, nämlich dieselbe wie in den Nitriten. Die B. der Nitrokohlenwasserstoffe aus Salpeters. läſst sich in der gleichen einfachen Weise veranschaulichen, wie die Synthese aus Metallnitriten. In den Nitraminen hat die Gruppe NO_2 eine besondere, von der der Salpetersäure abweichende Struktur. Trotzdem ist ihre B. ein einfach darstellbarer Prozeſs und mit der angenommenen Struktur HO—O—N=O der Salpeters. durchaus vereinbar. Die diesen Auffassungen widersprechenden Angaben des früheren Referates beruhen auf einer miſsverständlichen Auffassung des Referenten, die auf Wunsch des Vf's. hiermit berichtigt wird. (Z. physik. Ch. **26**. 47—76. 27/5.) BODL.

Anorganische Chemie.

Richard Meyer, *Weitere Beobachtungen über die Entwickelung von Sauerstoffgas bei Reduktionen* (nach den hinterlassenen Aufzeichnungen des verstorbenen **Victor Meyer**-Heidelberg) mitgeteilt. Der Inhalt dieser Arbeit ist durch die Mitteilung von K. FRENZEL, S. FRITZ u. VICTOR MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2515; C. **97**. II. 1131) bereits gegeben. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1897**. 80—82. 21/9.* 1897. Braunschweig.) FROMM.

Berthelot, *Über die bei der Einwirkung geringer Mengen Wasser auf beträchtliche Mengen Salpetersäure entwickelte Wärme.* 10,5 Mol. HNO_3 entwickeln mit

1 Mol. H_2O +4,56 Cal., 2 Mol. HNO_3 mit 1 Mol. H_2O +4,06 Cal., 1 Mol. HNO_3 mit 1 Mol. H_2O +3,34 Cal. (Ann. Chim. Phys. [7] **14**. 207—8.) FROMM.

W. Ramsay und **M. W. Travers**, *Die Homogenität des Heliums.* (Z. physik. Ch. **26**. 135—44. 27/5. — C. **98**. I. 707.) BODLÄNDER.

M. Centnerszwer, *Über den katalytischen Einfluſs verschiedener Gase und Dämpfe auf die Oxydation des Phosphors.* Während Phosphor bekanntlich an der Luft leuchtet, leuchtet er in reinem Sauerstoff von Atmosphärendruck nicht. Der Vf. stellte fest, daſs, wenn man reinen Sauerstoff auf 562 mm verdünnt, das Leuchten eintritt, und daſs dieser Druck, der als Leuchtdruck bezeichnet wird, bei Wiederholung des Versuches immer wieder erhalten wurde. Mengt man dem Sauerstoff Gase bei, so findet man, daſs einige den maximalen Partialdruck des Sauerstoffes, bei dem Phosphor zu leuchten beginnt, nicht wesentlich beeinflussen. Sie wirken also nur als Verdünnungsmittel für reinen Sauerstoff ähnlich wie die Luftpumpe. Andere Gase aber verhindern das Leuchten des Phosphors im Sauerstoff bis zu einem gewissen Grade u. bewirken, daſs der höchste Partialdruck des Sauerstoffes, bei dem das Leuchten eintritt, erniedrigt wird. Der Vf. prüfte quantitativ den Einfluſs wechselnder Mengen folgender Gase oder Dämpfe auf den Leuchtdruck des Sauerstoffes: Stickstoff, Äthylbromid, Äthylenbromid, Chloroform, Äthylformiat, Äthylacetat, Methylacetat, Äthylidenchlorid, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Äthylbenzol, p-Xylol, o-Xylol, m-Xylol, Chlorbenzol, Phenol, Methylbenzoat, Pentan, Hexan, Äthyläther, Äthylen, Oktan, Dekan, tertiäres Amylchlorid, Amylchlorid, Mesitylen, Methyljodid, Äthyljodid, Allyljodid, Jodbenzol. Diese Stoffe wirken angenähert in der Reihenfolge, in der sie hier aufgeführt sind, erniedrigend auf den Leuchtdruck ein. Enthält z. B. der Sauerstoff 0,070 Volumprozent Jodbenzol, so wird sein Leuchtdruck auf 337 mm herabgedrückt. Vom Äthylbromid bewirken erst 21,1 Volumprozent ein Herabdrücken auf 344 mm. Vom Stickstoff bewirken 23,7 Volumprozent sogar nur ein Herabdrücken auf 484 mm. Vom Phenol bewirken 0,161 Volumprozent einen Leuchtdruck von 488 mm.

Den Zusammenhang zwischen dem Gehalt eines jeden Gasgemisches an dem fremden Bestandteil und dem Leuchtdruck konnte der Vf. für die meisten Beimengungen nach dem Vorgange von JOUBERT (Thèses sur la phosphorescence du phosphore, Paris 1874) durch eine lineare Gleichung ausdrücken. Bei Stoffen, die den Leuchtdruck stark herabdrücken, muſste der Gleichung $p_x = p_0 - Ax$ noch ein quadratisches Glied $+ Bx^2$ zugefügt werden, damit die Versuchsergebnisse richtig ausgedrückt werden konnten. Die Werte von A und B für die einzelnen Substanzen werden mitgeteilt, und es wird auf Beziehungen dieser Werte zur Zusammensetzung und Struktur der Stoffe hingewiesen.

Der einzige Stoff, welcher den Leuchtdruck des Sauerstoffes nicht erniedrigt, sondern erhöht, ist Ozon. Auf seine Ggw. ist es zurückzuführen, daſs, wenn der Druck einmal unter den Leuchtdruck gesunken, also Leuchten u. B. von Ozon eingetreten ist, beim Vermehren des Sauerstoffdruckes das Leuchten nicht bei demselben Punkte wieder aufhört. Ob die Ansicht von SCHÖNBEIN richtig ist, daſs die stark das Leuchten verhindernden Gase dadurch wirken, daſs sie das Ozon verschlucken, konnte nicht entschieden werden. (Z. physik. Ch. **26**. 1—46. 27/5. Leipzig. Lab. v. OSTWALD.) BODLÄNDER.

Manfred Ragg, *Über Phosphorantimon und Phosphorzinn.* RAMSAY u. IVAR wollen PSb durch Einw. von P auf $SbBr_3$ in CS_2-Lsg. erhalten haben. Vf. kann diese Angabe nicht bestätigen, erhält PSb auch nicht bei Einw. von PH_3 auf Brechweinstein oder $SbCl_3$. — 5%iges Phosphorzinn, mit Quecksilber extrahiert, hinterläſst ein weiches Amalgam, aus dem das Quecksilber durch Erhitzen auf 400° im CO_2-

Strome entfernt wird. Es hinterbleiben bleigraue, spröde Blätter, denen nach der Analyse die Formel Sn_2P zukommen könnte. (Österr. Chemiker-Ztg. **1**. 94. 1/6. Wien.) FROMM.

Berthelot, *Beobachtungen über die Einwirkung des Sauerstoffs auf Schwefelkohlenstoff und die chemische Einwirkung des Lichts. — Vorhergehende Arbeit, welche die Reaktionen einleitet.* (Ann. Chim. Phys. [7] **14**. 155—67. — C. **98**. I. 1090.) FROMM.

Berthelot, *Über eine Reaktion des Kohlenoxysulfids.* Kohlenoxysulfid reagiert mit Kupferchlorür in HCl-Lsg. langsam nach der Gleichung:

$$COS + 2CuCl + H_2O = CO_2 + 2HCl + Cu_2S$$

unter B. von CO_2, Kupfersulfür u. HCl. (Ann. Chim. Phys. [7] **14**. 205.) FROMM.

Berthelot, *Über die Reaktion zwischen Schwefelsäure u. Kohlenstoff bei niederer Temperatur.* Graphit, gereinigt durch HCl, wird von H_2SO_4 selbst bei 100° nicht angegriffen. Retortenkohle, durch Chlor bei Rotglut gereinigt, lieferte mit H_2SO_4 weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° Gase; gleichwohl färbt sich die S. bei 100° ein wenig braun. Mit SS. gewaschene und mit Chlor bei Rotglut gereinigte Holzkohle wird in der Kälte von H_2SO_4 nicht angegriffen, liefert aber bei 100° geringe Mengen von SO_2 u. CO_2. (Ann. Chim. Phys. [7] **14**. 206—7.) FROMM.

S. Tanatar, *Perborate und ihre Konstitution. Natriumperborat* entsteht bei der Elektrolyse einer konz. Lsg. des Natriumorthoborats u. noch leichter bei Zusatz von 120 ccm 3%igen Wasserstoffsuperoxyds zu einer Lsg. von 20 g Borax und 4 g Ätznatron in wenig W. Es scheiden sich in der Kälte nach einiger Zeit kleine, wl. Krystalle des Salzes $NaBO_3 + 4H_2O$ aus. Das Salz wird abfiltriert und mit A. u. Ä. gewaschen. Man erhält aus 20 g Borax 15 g reines Salz. Es ist, trocken aufbewahrt, beständig u. wird in Lsgg., besonders in der Wärme, unter Sauerstoffentw. zersetzt. Mit Permanganat reagiert es wie Wasserstoffsuperoxyd. Das Ammoniumsalz, $NH_4BO_3 + H_2O$, entsteht ebenso wie das Natriumsalz, ist aber in W. weit leichter l. und muſs durch A. aus der Lsg., in der es gebildet wird, gefällt werden. Die Lösungswärme ist für ein Äquivalent des Natriumsalzes bei 16,1° —11,564 Kal., für das Ammoniumsalz bei 16,39° —9,025 Kal. Die Zers. mit Schwefels. verbraucht beim Natriumsalz 8,950, beim Ammoniumsalz 5,550 Kal. Es ist demnach die Zersetzungswärme der gelösten Salze mit Schwefels. +2,614 und +3,475 Kal. Da der Unterschied der Neutralisationswärmen schwacher SS. mit Natron und Ammoniak gröſser ist, als der Unterschied bei der Neutralisation mit starken SS., so verhalten sich diese Salze wie gewöhnliche Salze von Natrium und Ammonium. Wären sie Verbb. von Säureperoxyd mit Peroxyden von Natrium und Ammonium, so wäre der Unterschied der Zersetzungswärmen gröſser. Perborate sind sehr energische Oxydationsmittel und haben durch unbegrenzte Beständigkeit und groſsen Gehalt an aktivem Sauerstoff — 10 u. 16% — einen Vorzug vor dem Wasserstoffperoxyd. (Z. physik. Ch. **26**. 132—34. 27/5. Odessa.) BODLÄNDER.

J. Dewar, *Über die Verflüssigung von Wasserstoff und Helium.* Ein Auszug aus den früher referierten Arbeiten des Vf.'s (vgl. Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 183. 186; C. **98**. I. 175). (Ann. Chim. Phys. [7] **14**. 145—54.) FROMM.

Berthelot, *Über die Verbrennung von Wasserstoff, der mit einem sauerstoffhaltigen Gase gemengt ist.* SO_2 reagiert mit Wasserstoff, weder in der Kälte, noch bei 280°, sondern erst bei Rotglut. Wird ein Gemenge von SO_2 (oder CO_2) und Wasserstoff mit so viel Sauerstoff versetzt, als zur völligen Verbrennung des Wasserstoffs nötig ist, und entzündet, so verbrennt es mit Explosionserscheinung, ohne die SO_2 (oder CO_2) zu verändern. Entzündet man dagegen ein Gemenge von SO_2 oder CO_2 an der Luft und läſst es langsam verbrennen, so entstehen im ersteren Falle Schwefels. und H_2S:

$$2H_2 + SO_2 = 2H_2O + S$$
$$3H_2S + SO_2 = 2H_2O + H_2S,$$

im letzteren Falle Kohlenoxyd. Bei den hohen Temperaturen einer solchen Flamme dissociieren die sauerstoffhaltigen Gase in Schwefel (oder CO) einerseits u. Sauerstoff andererseits. Sauerstoff verbrennt mit dem Wasserstoff zu W., und der Schwefel scheidet sich als solcher ab oder wird zu H_2S reduziert. (Ann. Chim. Phys. [7] **14**. 167—70.) FROMM.

J. Wolfmann, *Eine interessante Sulfidbildung.* Vf. beobachtet in den Rückstandsglühmassen vom Strontianbetriebe rubinrote Krystalle in geringer Menge, welche beim Glühen H_2S und S abgeben, mit W. unter Erwärmung $SrO \cdot 9H_2O$ und eine gelbe Lsg., die mit SS. H_2S entwickelt, liefern u. nur sehr wenig H_2SO_4 (3,3%) enthalten. Eine geringe Menge liefert bei der Analyse:

40,9 . . . . . SrS, bezw.
32,9 . . . . . SrO,
46,9 . . . . . Glühverlust.

(Österr. Chemiker-Ztg. **1**. 57—58. 16/5. Hildesheim.) FROMM.

Harry C. Jones, *Bestimmung des Atomgewichts von Praseodym und Neodym.* Vf. giebt zuerst eine Übersicht der bisher über den genannten Gegenstand veröffentlichten Arbeiten. Als Material für die eigene Untersuchung benutzt Vf. Praseodymammoniumnitrat, das durch sehr häufige fraktionierte Krystallisation gereinigt wurde. Aus der Lsg. desselben wurde das Praseodym mit Oxals. gefüllt, das Oxalat geglüht und wieder in Nitrat verwandelt. Durch Eingiefsen der Lsg. des letzteren in sehr viel W. wurde dasselbe von Cer befreit, welches sich als basisches Nitrat ausscheidet. Schliefslich wurde das Praseodym in gleicher Weise wie vorher als Oxyd isoliert und enthielt nur noch eine Spur Lanthan. Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde dies Superoxyd in einer Wasserstoffatmosphäre zu Sesquioxyd reduziert und dieses in Sulfat übergeführt. Aus einer Reihe von 12 Bestimmungen berechnet sich das Atomgewicht des Praseodyms zu 140,45 bezogen auf Sauerstoff = 16 oder zu 139,4 bezogen auf Sauerstoff = 15,88. In ähnlicher Weise wurde reines Neodymoxyd dargestellt und unter Benutzung der gleichen Methode das Atomgewicht des Neodyms zu 143,55 bezogen auf Sauerstoff = 16 oder 142,47 bezogen auf Sauerstoff = 15,18 bestimmt. Die Resultate des Vf.'s sind entgegengesetzt denen von AUER VON WELSBACH, der Pr = 143,6 und Nd = 140,8 fand. (Amer. Chem. J. **20**. 345—58. Mai [Februar]. Chem. Lab. d. JOHN HOPKINS Univ.). POSNER.

Berthelot, *Einwirkung der Alkalichloride auf Silber.* Silbergefäfse, die von Ausgrabungen in Ägypten und Chaldäa stammen, sind an der Oberfläche mit einer Schicht eines Silberchlorürs bedeckt, welche den Inschriften der Gefäfse schädlich ist und von Lösungsmitteln, wie Natriumhyposulfit, Jodkalium, Cyankalium nicht losgelöst werden kann. Vf. überzeugt sich durch besondere Verss., dafs blankes Silber von Alkalichloriden im Laufe der Jahre in Ggw. von Luft angegriffen wird unter B. von Alkalicarbonat und Doppelchloriden. Die Silberplatten, welche zu den Verss. verwendet wurden, bedecken sich im Laufe der Zeit mit festhaftenden Krystallen von Doppelchloriden; dabei bleiben die in Chlorkalium eingetauchten Stücke blank u. behalten ihre Farbe, während die in Chlornatrium eingetauchten Stücke auf der Oberfläche dunkelviolett werden. (Ann. Chim. Phys. [7] **14**. 205—6.) FROMM.

James Locke, *Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Vanadate.* Vf. versucht, ob man Vanadintrichlorid, anstatt durch Einw. von Chlor auf das Sulfid, in entsprechender Weise aus einem Sulfovanadat erhalten könne. Um ein solches, sauerstofffreies Sulfovanadat zu gewinnen, läfst Vf. Schwefelwasserstoff auf Natrium-

orthovanadat, Na_3VO_4, einwirken. Hierbei entsteht jedoch das Salz Na_3VOS_3. Da hier eine vollkommene Substitution des Sauerstoffs durch Schwefel nicht möglich ist, versucht Vf. das gleiche mit dem Natriumpyrovanadat, $Na_4V_2O_7$. Auch hierbei entsteht nur das sauerstoffhaltige Salz $Na_4V_2O_2S_5$, das bisher noch nicht beschrieben ist. Es ähnelt durchaus den anderen Sulfovanadaten, ist leicht zu einer dunkelrotbraunen Fl. schmelzbar; an der Luft erhitzt, fängt es Feuer u. verbrennt unter SO_2. Entw. zu Natriumhypovanadat. Das Salz ist hygroskopisch und löst sich in W. zu einer tief purpurroten Fl., die unter Angabe von H_2S bald farblos wird und dann Natriumvanadat enthält:

$$Na_4V_2O_2S_5 + H_2O = Na_4V_2O_3S_4 + H_2S \text{ etc.}$$

Schliefslich findet Reduktion der Vanadin-S. unter Schwefelausscheidung statt, wobei die Fl. grün und zuletzt blau wird. (Amer. Chem. J. **20**. 373—76. Mai. [Februar] New-Haven.) POSNER.

L. Mond, W. Ramsay u. **J. Shields**, *Über die Einschliefsung des Wasserstoffs und Sauerstoffs durch Palladium.* (Z. physik. Ch. **26**. 109—12. 27/5. — C. **98**. I. 553 u. 1166.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

H. Traube, *Über die Krystallform einiger Diisonitraminester.* 1. *Methylendiisonitraminmethylester*, dargestellt von W. TRAUBE (LIEBIG's Ann. **300**. 115. 1887), Formel I., F. 134°, rhombisch-hemimorph, 0,4550 : 1 : 1,0618, beobachtet {111}, {011}, {001}, {01$\bar{1}$}, {010}. Wasserhelle, meist skelettartig ausgebildete, oft hohle, positiv doppelbrechende, stark pyroelektrische Krystalle. — 2. *Äthylidendiisonitraminmethylester*, dargestellt von W. TRAUBE (l. c. 121), Formel II., F. 75°, rhombisch-holoëdrisch, 0,4023 : 1 : 0,5641, beobachtet {110}, {010}, {101}, {102}. Wasserhelle, nach der Vertikalaxe verlängerte, positiv doppelbrechende Krystalle. — 3. *Propylidendiisonitraminmethylester*, dargestellt von W. TRAUBE (l. c. 123), Formel III., F. 56°, monoklin-holoëdrisch, 0,3064 : 1 : 0,3845, ac = 103° 5′. Grofse, wasserhelle, nach (010) tafel-

I. $CH_2<^{N_2O_2\cdot CH_3}_{N_2O_2\cdot CH_3}$ II. $CH_3\cdot CH<^{N_2O_2\cdot CH_3}_{N_2O_2\cdot CH_3}$ III. $C_2H_5\cdot CH<^{N_2O_2\cdot CH_3}_{N_2O_2\cdot CH_3}$

förmige Krystalle mit {110}, {011}, {010}, {001}, {100}. — 4. *Benzylidendiisonitraminmethylester*, dargestellt von W. TRAUBE (l. c. 125), Formel IV., F. 152°, rhombisch-holoëdrisch, 0,5413 : 1 : 1,1762. Beobachtet {111}, {001}, {010}. Vollkommen wasserhelle, meist nach der Vertikalaxe verlängerte und nach der Brachyaxe verkürzte Krystalle mit stark glänzenden Flächen und pyramidaler Ausbildung. Es ist auffallend, dafs diese vier sich chemisch so nahe stehenden Körper morphotropische Beziehungen kaum erkennen lassen. — 5. *Natriumsalz des Methylendiisonitramins*, dar-

IV. $C_6H_5\cdot CH<^{N_2O_2\cdot CH_3}_{N_2O_2\cdot CH_3}$ V. $CH_2<^{N_2O_2\cdot Na}_{N_2O_2\cdot Na} + 1\,H_2O$ VI. $CH_2<^{N_2O_2\cdot NH_4}_{N_2O_2\cdot NH_4}$

gestellt von W. TRAUBE (l. c. 111), Formel V., rhombisch-holoëdrisch, 0,5832 : 1 : 0,3536, {001}, {110} {010}, {101}, {111}, {230}. Bis zentimetergrofse, farblose, durchsichtige, nach der Vertikalaxe verlängerte Krystalle mit negativer Doppelbrechung und vollkommener Spaltbarkeit nach (010). — 6. *Ammoniumsalz des Methylendiisonitramins*, dargestellt von W. TRAUBE, Formel VI., rhombisch-holoëdrisch, 0,3451 : 1 : 0,3490. {110}, {010}, {011}, {012}. Schwach gelbliche, durchscheinende, kleine, nach der Vertikalaxe ausgedehnte und nach {010} dicktafelförmige Krystalle mit negativer Doppelbrechung. — 7. *Weinsaures Antimonoxydkadmium*, $Ca(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$ +

$3H_2O$. Die von KESSLER (RAMMELSBERG, Handbuch der krystallogr.-physik. Chemie **1882**. Abtlg. II. 141) durch Auflösen von Kalibrechweinstein in einer Lsg. von salpetersaurem Kalk erhaltene und nur in dieser umkrystallisierbare Verb. $Ca(SbO)_2 \cdot (C_4H_4O_6)_2 + 9H_2O$ darzustellen, gelang nicht, vielmehr bildeten sich rhombische Krystalle von $Ca(SbO_2)(C_4H_4O_6)_2 + KNO_3 + H_2O$. Wurde zu kochender Calciumditartratlsg. so viel frisch gefälltes Antimonoxyd gefügt, bis nichts mehr aufgenommen wurde, so bildete sich beim Verdunsten das oben angeführte Oxyd, welches sich ohne Zers. in H_2O umkrystallisieren läfst. Rhombisch-hemiëdrisch, 0,8546 : 1 : 0,7912, {110}, {100}, {101}, {011}, {111}, {001}. In der Wärme entstehen langprismatische, bei gewöhnlicher Temperatur kurzprismatische oder auch tafelförmige Krystalle mit negativer Doppelbrechung. — 8. *Weinsaures Antimonoxydcinchonin*, $(C_{19}H_{22}NO)_2(SbO)_2 \cdot (C_4H_4O_6)_2 + 3H_2O$, monoklin-hemimorph, 2,0739 : 1 : 0,9001, ac = 101° 54′. {100}, {001}, {1$\bar{1}$0}, {10$\bar{1}$}. Nach (100) dünntafelförmige, nach der Orthoaxe verlängerte, stets zu büschelförmigen Gruppen verwachsene, pyroelektrische, bei 60° bereits W. abgebende Krystalle. — 9. *Bromwasserstoffsaures Cinchonin*, $C_{19}H_{22}NO \cdot 2HBr$, durch Auflösen von Cinchonin in Bromwasserstoffe. Rhombisch-hemiëdrisch, 0,8477 : 1 : 1,8893. {110}, {001}, {101}, {1$\bar{1}$1}. Über zentimetergrofse, gelbliche, durchscheinende Krystalle mit positiver Doppelbrechung u. vollkommener Spaltbarkeit nach (001). — 10. *Ammoniumkadmiumchlorid*, $NH_4Cl \cdot CdCl_2$, dargestellt von RIMBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3075. 1898). Rhombisch-holoëdrisch, 0,6056 : 1 : 0,7869. {110}, {010}, {011}. Bis 2 mm grofse, sehr dünne, wasserhelle, nach der Vertikalaxe gestreckte, in der Prismenzone gut ausgebildete Krystalle. — 11. *Kaliumkadmiumchlorid*, $KCl \cdot CdCl_2 + H_2O$, dargestellt von RIMBACH (l. c. 3079). Langprismatische, sehr dünne, wahrscheinlich monokline, also von dem wasserfreien Ammoniumsalz abweichende Krystalle. (Z. Krystall. **29**. 595—603. Berlin.) HAZARD.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Chlor auf Äthylenchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Erhitzt man ein Gemenge von 200 g trockenem Äthylenchlorid, $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, mit 25 g $AlCl_3$ auf 80—85°, so entweicht neben HCl auch Acetylen Die Rk. verläuft also nach den Gleichungen:

$$1.\ CH_2Cl - CH_2Cl + AlCl_3 = CH_2Cl - CHClAlCl_2 + HCl.$$
$$2.\ AlCl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl + AlCl_3 = AlCl_2 - CHCl{=}CHClAlCl_2 + HCl.$$
$$3.\ AlCl_2 \cdot CHCl{=}CHCl - AlCl_3 = 2AlCl_3 + CH{\equiv}CH.$$

Leitet man in das obige Gemenge einen Strom von trockenem Cl, bis dasselbe nicht merkbar mehr absorbiert wird, so wird durch Einw. von Eisw. ein schwarzes Öl ausgefällt, aus welchem sich durch fraktionierte Dest. 1. unverändertes Äthylenchlorid, $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, Kp. 84—90°, 2. *as-Kohlenstofftetrachlorid*, $CH_2Cl - CHCl_2$, Kp. 130—136°, und 3. *s-Acetylentetrachlorid*, $CHCl_2 - CHCl_2$, Kp. 145—147°, chloroformartiger Geruch, isolieren lassen. Letzteres entsteht durch Fixieren des Chlors durch das bei der Einw. von $AlCl_3$ auf Äthylenchlorid entstehende Acetylen. Bei den verschiedensten Verss. wurde niemals mehr als $^1/_4$ der theoretisch zu erwartenden Menge, $CHCl_2CHCl_2$, erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 445—48. 5/6.) HESSE.

A. Mouneyrat, *Chlorierung des Acetylens.* Vf. beschreibt einige Verss. über die Einw. von Cl auf Acetylen in Ggw. oder Abwesenheit von Luft, bezw. Sauerstoff. Es ergiebt sich aus diesen Verss., dafs eine Gemenge von Cl und Acetylen sich am diffusen Licht immer ohne jede Explosionserscheinung verbindet u. *Acetylentetrachlorid*, $CHCl_2 - CHCl_2$, entsteht, vorausgesetzt, dafs das Gemenge keinen freien O enthält. Ist dagegen O verhanden, so tritt eine heftige Explosion des Gasgemisches ein. Zur gefahrlosen Darst. gröfserer Mengen Acetylentetrachlorid beschreibt Vf. folgendes Verf.: 300 g trockenes Äthylenchlorid, CH_2ClCH_2Cl, werden mit 30 g trockenem feingepulvertem $AlCl_3$ versetzt u. der Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kork

verschlossen. Eins der Löcher trägt einen Rückflußkühler, durch die zwei anderen gehen rechtwinklich gebogene Röhren bis auf den Boden des Kolbens. Das obere Ende des Kühlers ist mittels eines zweimal rechtlichwinklich gebogenen Rohres mit einer vollständig mit KOH-Lsg. gefüllten, offenen, mit der Luft in Verb. stehenden Waschflasche verbunden. Der Inhalt des Kolbens wird auf 70—75° erhitzt und Cl eingeleitet. Gleichzeitig wird ein Acetylenapp. in Gang gesetzt und nach 5—10 Min. das Acetylengas, wenn es luftfrei ist, in den Kolben geleitet. Anfangs bilden sich im Kolben kleine Explosionsflämmchen, welche aber sehr schnell verschwinden. Dann beginnt bei langsamem Einleiten des Acetylens eine sehr regelmäßige B. von Acetylentetrachlorid, teils durch Addition von Cl an Acetylen, teils infolge der Chlorierung des Ätylenchlorids. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 448—52. 5/6.) Hesse.

A. Mouneyrat, *Darstellung des Acetylentetrachlorids.* Vf. giebt in dieser Arbeit noch eine genauere Anleitung zur Darst. von Acetylentetrachlorid (vgl. voriges Ref.) insbesondere teilt er Anordnungen mit, wie bei Darst. größerer Mengen die äußerst gefährliche Ggw. von Luft in den Gasgemischen vermieden wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 452—54. 5/6.) Hesse.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Chlor auf Acetylentetrachlorid, $CHCl_2CHCl_2$, in in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Darstellung von Hexachloräthan C_2Cl_6.* Die chlorierende Wirkung des $AlCl_3$ scheint nicht von der Menge desselben, sondern von der angewandten Temperatur abhängig zu sein. Erhitzt man Acetylentetrachlorid und $AlCl_3$ auf 100° und leitet Chlor ein, so bilden sich nur geringe Mengen Hexachloräthan. Erhitzt man aber auf 120°, so entstehen reichliche Mengen *Hexachloräthan*, C_2Cl_6. Ausbeute wenigstens 80% der Theorie. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 454—55. 5/6. Organ. Lab. der Sorbonne.) Hesse.

P. Walden, *Über Autoracemisierung.* Vf. hat früher erwähnt, daß die Halogensubstitutionsprodd. der Bernsteins., Propions., Phenylessigs. u. Isopropylphenylessigs. beim Erwärmen ihre Aktivität mit großer Leichtigkeit vermindern oder verlieren. Der gleiche Vorgang findet auch bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe der Zeit statt, und zwar ohne daß eine Zers. des aktiven Individuums damit parallel geht, wie durch erneute Analyse des betreffenden Körpers bewiesen wird. Auch die übrigen physikalischen Eigenschaffen, Kp., D. u. Lichtbrechung bleiben unverändert. Die eingetretene Veränderung ist eine bleibende, da weder Umfraktionieren, noch Krystallisieren wieder zu dem anfänglichen Drehungswert führt. Es handelt sich auch nicht um eine Erscheinung im Sinne der Multirotation, denn die Abnahme des Drehungswertes bleibt nicht bei einem konstanten Endwert stehen, sondern geht bis zur völligen Inaktivierung. Man muß daher Autoracemisierung annehmen, worauf auch die F-Werte hinweisen. Die Autoracemisierung bleibt aus bei Hydroxykörpern, ist kaum erkennbar bei Chlorderivaten und tritt leicht auf bei Bromsubstituten. Vf. untersuchte folgende Substanzen: *d-Brombernsteinsäuredimethylester.* $[\alpha]_D$, August 1894, +50,83°, Mai 1898, +36,6°. *d-Brombernsteinsäurediäthylester.* $[\alpha]_D$, Sept. 1894, + 40,96°, Mai 1898, + 9,0°. *d-Brombernsteinsäurediisopropylester.* α_D^{100} (= 100 mm), März 1894, +1,2°, Mai 1898, ±0°. *d-Brombernsteinsäuredipropylester.* Zeigten in ca. 4 Jahren keine Veränderung, ebensowenig die Ester der d-Chlorbernstein-, Acetyläpfel- u. Isobutyryläpfels. *d-Brompropionsäureisobutylester.* $[\alpha]_D$, April 1895, +3,55°, Mai 1898, +0,08°. *d-Chlorpropionsäuremethylester.* $[\alpha]_D$, Sept. 1894, +19,01°, Mai 1898, +18,84°. *d-Phenylbromessigsäuremethylester.* $[\alpha]_D$, Mai 1895, +29,82°, Mai 1898, ±0°. *d-Phenylbromessigsäureisobutylester.* $[\alpha]_D$, April 1895, +9,77°, Mai 1898, +4,66°. *d-Phenylbromessigsäure.* $[\alpha]_D$, Jan. 1895, +45,4°, Mai 1898, ± 0°. (In Bzl.-Lsg.) *d-Phenychloressigsäureäthylester* zeigte eine geringe, *l-Mandelsäureäthylester* u. dessen Isovalerylderivat gar keine Abnahme der Drehung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1416—22. 13/6. [1/6.] Riga. Polytechnikum.) Posner.

Richard Meyer, *Bericht über die Victor Meyer auf der vorjährigen Versammlung in Frankfurt a/M. übertragenen Versuche betreffend die Umlagerung der Buttersäure in Isobuttersäure.* (Nach den hinterlassenen Notizen des verstorbenen **V. Meyer** mitgeteilt.) Die Resultate sind bereits von RUDOLF HUTZLER und VICTOR MEYER (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2519; C. **97**. II. 1100) mitgeteilt. (Verh. d. Vers. dtsch. Ntf. u. Ärzte **1897**. 84—86. 21/9*. 1897. Braunschweig.) FROMM.

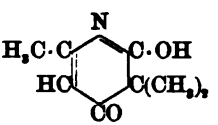
L. E. O. de Visser, *Die Erstarruungspunkte der reinen Stearin- und Palmitinsäure, sowie derer Gemische.* Vf. bestimmt den Erstarrungspunkt einer aufserordentlich sorgfältig, durch etwa 50malige Krystallisation aus A. gereinigten Stearins. zu 69,320° C. mit einem Hartglasnormalthermometer, bezw. 69,247° C. mit einem Wasserstoffthermometer. In gleicher Weise gereinigte Palmitins. zeigte den Erstarrungspunkt 62,618°, bezw. 62,532° C. Die Erstarrungspunkte verschiedener Gemische beider SS. stellt Vf. in einer Kurve dar. Dieselbe zeigt zwei Knicke. Über den ersten, bei 54% Stearins. auftretenden Knick läfst sich vorläufig nichts sagen, der zweite (bei 47% Stearins.) erklärt sich mit dem Auftreten einer „festen Lsg." Der niedrigste Erstarrungspunkt liegt bei 54,8175° C. und entspricht einem Gemisch von 29,76% Stearinsäuregehalt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 182—89. [13/2.] Schiedam. Lab. der Kerzenfabrik „Apollo".) POSNER.

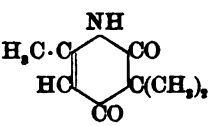
Frank George Edmed, *Über die Konstitution der Oleïnsäure und ihrer Derivate. Teil I.* Nach SAYTZEFF geben *Oleïnsäure* und *Elaïdinsäure* bei der Oxydation mit verd. alkal. Permanganatlsg. zwei Dihydroxystearinss. vom F. 134° und F. 99°. Der Vf. findet, dafs diese SS. das Hauptprod. der Rk. sind, dafs aber daneben Pelargonsäure, Azelaïns. u. Oxals. entstehen. Diese SS. rühren von der Einw. des Oxydationsmittels auf die Dihydroxystearinss. her. Die Angabe von SPIRIDONOFF, dafs bei der Oxydation auch Sebacins., Korks. und Capryls. entstehen, kann der Vf. nicht bestätigen. Die aus Elaïdins. erhaltene *Dihydroxystearinsäure* wird weit leichter oxydiert, als die isomere Verb. Dieser Umstand bestätigt die stereoisomere Formel für Elaïdins. Die B. von Pelargons. und Azelaïns. liefert einen weiteren Beweis für die der Öls. und Elaïdins. zugeschriebene Formel $CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_7CO_2H$. Öls. wurde auch durch eine verd. Lsg. von Chroms. oxydiert. Die Rk. verläuft sehr langsam. Es entsteht viel Azelaïns. und eine Spur Pelargons., aber keine anderen Prodd. Die Einw. scheint der des Permanganats ähnlich zu sein. Beim Schm. von Öls. und Elaïdins. mit Ätzkali entsteht nahezu die theoretische Menge Palmitins., sehr wenig Essigs. u. etwas mehr Oxals. Pelargons., Azelaïns. u. Dihydroxystearins. wurden nicht aufgefunden. Nach WAGNER's Erklärung der Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3353; C. **89**. I. 41) müfste Dihydroxystearinsäure ein Zwischenprodukt der Rk. sein.

In der Diskussion bezweifelt HEHNER, dafs der Nachweis für die Lage der Doppelbindung in der Öls. und Elaïdins. zwischen den mittleren Kohlenstoffatomen erbracht sei. Die B. von Laktonen bei Behandlung von Ölsäure mit Schwefels. oder Zinkchlorid läfst es möglich erscheinen, dafs die Doppelbindung gar keinen festen Platz im Molekül der Öls. einnimmt. Dafs bei der Kalischmelze so wenig Essigs. erhalten wurde, liegt vielleicht an der Zers. des Acetats unter Entwickelung von Methan. Es sei der Nachweis noch nicht erbracht, dafs die Ols. eine einheitliche Verb. und nicht ein Gemenge mehrerer Isomeren sei. CROSSLEY weist darauf hin, dafs Ätzkali oft gleichzeitig als Oxydations- und Reduktionsmittel wirkt, u. dafs dadurch vielleicht die B. von Palmitins. bei der Kalischmelze von Öls. zu erklären sei. Da Ätznatron anscheinend keine reduzierende Wirkung ausübt, wäre das Studium der Natronschmelze von Öls. von Interesse. TILDEN hält den Nachweis für erbracht, dafs die s. Formel der Öls. richtig sei. Bei der Einw. von Zinkchlorid oder Ätzkali bei hohen Temperaturen könnten nicht so einwandsfreie Resultate erhalten werden, wie

bei der Oxydation mit 1 oder 2%iger Permanganatlsg. EDMED bestritt, daſs bei der Temperatur von 230°, die bei der Kalischmelze nie überschritten wurde, sich Kaliumacetat zersetzt haben könne. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 195. 133—35. [19/5.*].) BODLÄNDER.

M. Conrad und **R. Gast**, *Über die Einwirkung von Natrium auf Dimethylacetessigester*. Da über die Rolle, welche das Na bei der Synthese von Acetessigestern, Malonestern, 1,3-Diketonen u. dergl. spielt, die Meinungen noch geteilt sind, so suchte Vf. nach einer Rk. dieser Art, bei welcher sich kein A. abspaltet, u. mithin auch die Einw. von Na auf diesen, d. h. die B. von Na-Äthylat, ausgeschlossen ist; eine solche fand sich in der Einw. von Na auf den *Dimethylacetessigsäuremethylester*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2CH_3$. Auf diesen Ester wirkt das Metall bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 115—125° jedoch lebhaft unter Entw. von H ein, wobei *Isobuttersäuremethylester*, $(CH_3)_2CH \cdot CO_2CH_3$, und *γ-Acetyldimethylacetessigsäuremethylester (Dimethyl-2,2-hexandion-3,5-säuremethylester; α-Dimethyltriacetsäuremethylester)*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2CH_3$, oder (richtiger) $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2CH_3$, entstehen. Letzterer Ester ist eine gelbliche, mit A., Ä., Bzl. in jedem Verhältnis mischbare Fl., deren alkoh. Lsg. sich mit $FeCl_3$ intensiv rot färbt. — Na-Salz, $C_9H_{13}O_4 \cdot Na$. Weiſse, krystallinische M.; reagiert nicht mit CH_3J oder Monochloressigester. — Cu-Salz, $(C_9H_{13}O_4)_2Cu$. Blaſsblauer krystallinischer Nd.; F. 109°; ll. in A., Ä., Bzl., Essigester; wl. in PAe. — *Oxim*, $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot C(: N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2CH_3$. Krystalle aus Holzgeist; F. 115°. — Die Spaltung des Esters mit verd. Salzs. bei 120° oder durch Kochen mit Barytwasser ergab: CO_2, Methylalkohol u. *Acetylisobutyrylmethan*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, das in Form seines Kupfersalzes, $(C_7H_{11}O_2)_2Cu$ (seidenglänzende, blaſsblaue Nadeln aus $CH_3 \cdot OH$; F. 171°) analysiert wurde. — Ähnlich wie das Lakton der Triacetsäure nach COLLIE (J. Chem. Soc. London **59**. 617; **61**. 721; C. **91**. II. 344; **92**. II. 363) mit NH_3 ein Pyridinderivat liefert, wirkt konz. NH_3 auch auf den Dimethyltriacetsäureester ein; es bildet sich ein *Trimethyl-α-oxy-γ-ketodihydropyridin* (I.), bezw. die isomere, jedoch weniger wahrscheinliche Ketoform desselben, das *Trimethyldiketotetrahydropyridin* (II.).

I. 

II. 

Kompakte prismatische Krystalle aus Essigester oder Bzl.; F. 140°; wl. in Ä.; ll. in A., h. W.; giebt mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, $C_{14}H_{17}N_3O$ (gelbe, glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 155°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1339—44. 13/6. [21/5.] Chem. Lab. d. kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.) STELZNER.

G. Errera, *Derivate der Glutakonsäure*. (Gaz. chim. ital. **28**. I. 268—74. — C. **98**. I. 110.) FROMM.

J. Boeseken, *Einwirkung verdünnter und konzentrierter Ätzlaugen auf Rechtsweinsäure*. HOLLEMANN hat gezeigt (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 79; C. **98**. I. 930), daſs Weins. unter dem Einfluſs sehr kons. Natronlauge in racemische u. inaktive Weins. (Antiweins.) übergeht. Um zu entscheiden, welche dieser beiden SS. zunächst entsteht, untersucht Vf. die Einw. verdünnterer Laugen auf Weins, u. erhält in der That zuerst Antiweinsäure, so daſs die Hydroxylionen des Alkalis analog den Wasserstoffionen der Salzs. wirken. Die racemische S. scheint sich sowohl direkt aus der Rechtsweins., als auch indirekt aus der zuerst entstandenen inaktiven S. bilden zu können, denn einerseits kann man eine Verminderung der Antiweins. konstatieren, wenn die B. der racemischen S. beginnt, andererseits steht aber diese Verminderung

in keinem Verhältnis zur Menge der gebildeten Racems. Der Übergang von inaktiver in racemische S. ist reziprok, denn man erhält erstere auch durch Einw. von Alkali auf letztere. (Rev. trav. chim. Pays-Bas **17**. 224—30. Groningen. Chem. Lab. der Univ.) POSNER.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Aluminiumchlorid und von Chlor in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf wasserfreies Chloral.* Die Arbeit enthält eine Zusammenfassung der Resultate einiger früherer Arbeiten des Vf.'s, vergl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 117—85 und Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 117—85; C. **98**. I. 882—84. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1519—22. [23/5.*].) HESSE.

Oscar Piloty u. **Alfred Stock**, *Monobromakroleïn und Tribrompropionaldehyd.* Die durch CLAISEN kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1021; C. **98**. I. 1226) veröffentlichte Darst. des Propargylaldehyds veranlafst die Vff., die mit Verss. in gleicher Richtung beschäftigt waren, zur Beschreibung der folgenden Verbb.: *α-Bromakroleïn*, $CH_2:CBr\cdot CHO$. Diese bisher fast nur in polymerisiertem Zustand bekannte Substanz (GRIMAUX, ADAM, Bull. Soc. Chim. Paris **36**. 137; C. **81**. 285) erhält man beim Durchleiten eines Dampfstromes durch die sd. Suspension von 100 g Dibrompropionaldehyd in einer Lsg. von 80 g Na-Acetat in 80 ccm W., neben Essigs. u. polymeren Prodd. Farblose bewegliche Fl. von äufserst stechendem Geruch, deren Dämpfe die Schleimhäute stark angreifen; D. 1,68; korr. Kpp.: 28,5° bei 11, 37° bei 14, 49° bei 27, 111° bei 420 und ca. 120° bei 749 mm Druck; zers. allmählich bei längerem Aufbewahren bei 0° sowie bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck; zll. in w. W., mischbar mit A., Ä.; vereinigt sich mit 1 Mol. Br zum *α-α-β-Tribrompropionaldehyd*, $CH_2Br\cdot CHBr_2\cdot CHO$. Farblose Fl. von schwachem, stechendem Geruch; D. 2,51; Kp_{11}. 85,5° (korr.); Kp_{760}. oberhalb 155° unter starker Zers. u. Entw. von HBr; wl. in k. W.; mischbar mit Ä., Bzl., Methyl- u. Äthyl-A. (mit den beiden letzten unter starker Erwärmung); färbt sich am Licht gelb; nimmt leicht 2 Mol. W. auf unter B. des *Hydrates* $C_3H_4Br_2O + 2H_2O$. Geruchlose Schuppen oder grofse, rhombische, meist sechs- oder achteckige Tafeln aus W.; F. 57°, ll. in A., Ä. — Der von NIEMILOWICZ (Monatshefte f. Chemie **11**. 87; C. **90**. I. 933) mit abweichenden Eigenschaften beschriebene Tribrompropionaldehyd dürfte die *β-β-α*-Verb. sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1385—88. 13/6. [27/5.] I. Chem. Inst. d. Univers. Berlin.) STELZNER.

Hector R. Carveth, *Acetaldoxim.* DUNSTAN und DYMOND (Chem. News **67**. 190; C. **93**. I. 931) haben beobachtet, dafs das Acetaldoxim, dessen Krystalle bei 47° schm., seinen F. verändert, wenn man die geschmolzene M. einige Zeit oberhalb des F. aufbewahrt. Der Vf. hat diese Beobachtungen bestätigt und durch neue Beobachtungen ergänzt. An einer Verunreinigung des Acetaldoxims liegt das auffällige Verhalten nicht. Es gelang durch Absaugen der Fl. von den bei 13° entstehenden Krystallen den F. noch weiter herabzudrücken. Aus der abgesaugten Fl. wurden Krystalle bei 8°, 6° und selbst bei 0° erhalten. Auch diese Krystalle halten, wenn sie von der Fl., in der sie sich gebildet hatten, befreit waren, den F. 47°. Destilliert man die abgesaugte Fl., so hat sie den normalen Kp. 114,5°, und aus dem Destillat bilden sich erst bei 13° Krystalle. Bewahrt man die Fl., die erst bei 8° erstarrt, mehrere Wochen auf, so steigt der Erstarrungspunkt wieder auf 13°. Die Geschwindigkeit, mit der sich der F. des Acetaldoxims verändert, ist eine Funktion der Temperatur, aber das schliefsliche Gleichgewicht selbst ist von der Temperatur unabhängig. Erhitzen auf 114,5° erniedrigt den F. sofort von 47 auf 13°. Läfst man die Krystalle von F. 47° einige Zeit bei 20° stehen, so tritt Verflüssigung ein. Wenn die Fl. etwa 10 Tage stehen bleibt, so zeigt sie denselben F. 13°. Es ist oberhalb 13° die Fl. die stabile Form, unterhalb 13° die Krystalle von F. 47°. Irrtümlich ist die Angabe von FRANCHIMONT (RPB. **10**. 236; C. **92**. I. 588), dafs sich die

Krystalle oberhalb 13° aus einer äth. Lsg. des Acetaldoxims bildet. Es findet vielmehr beim Verdunsten des Ä. Temperaturerniedrigung statt, wobei sich unterhalb 13° die Krystalle bilden. Aus Beobachtungen der Dampfdrucke der Fl. und des festen Körpers nach einer Differentialmethode ergiebt sich, daſs der Dampfdruck der Fl. oberhalb 13° kleiner ist, als der der Krystalle, und gröſser unterhalb 13°.

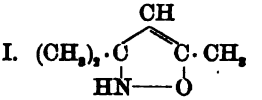
Sublimiert man die Krystalle unter vermindertem Druck, so erhält man ein Destillat vom F. über 20°. Destilliert man aber die bei 13° erstarrende Fl., so erstarrt auch das Destillat bei 13°. Es scheint daſs im Dampf dieselbe Umlagerung stattfindet wie in der Fl. Der Vf. nimmt an, daſs im fl. Acetaldoxim — und vielleicht auch im Dampf — zwei Modifikationen neben einander bestehen. Ihr Verhältnis ist keine Funktion der Temperatur. Bei 13° sind die Fl., die eine Modifikation im festen Zustand und der Dampf im Gleichgewicht. Es gelingt nicht, auch die zweite Modifikation die Acetaldoxims durch Überführung in feste Form von der ersten zu trennen. Auch bei Abkühlung einer Lsg. von Acetaldoxim in Aceton auf —80° gelang dies nicht. Sonnenlicht hat auf die Umwandlung keinen Einfluſs. Bei der Verflüssigung der Krystalle tritt keine merkliche Änderung des Dampfdruckes ein. (The Journ. of Physical Chem. **2**. 159—67. Märs. Cornell Univ.) Bodl.

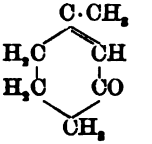
C. Harries und **Ludwig Jablonski**, *Über das Diacetonhydroxylamin und stereoisomere aliphatische Ketoxime.* Während das Phoron, $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$, mit $NH_2\cdot OH$ am leichtesten in der Art reagiert, daſs unter Anlagerung an die doppelten Bindungen, B. von Triacetondihydroxylamin, $(CH_3)_2C(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot OH$, eintritt, u. ein Oxim nur unter bestimmten Bedingungen gewonnen werden kann (Harries, Lehmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 230. 2726; C. **97**. I. 460. **98**. I. 33; vgl. auch Vff. B. **31**. 549; C. **98**. I. 931), giebt umgekehrt das Mesityloxyd, $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_3$, in der Hauptsache ein Oxim und nur als Nebenprod. durch Anlagerung das Diacetonhydroxylamin. — Dieses Mesityloxydoxim tritt nun, obwohl es ein aliphatisches Keton von geringer Molekulargröſse ist und neben dem Carbonyl eine CH_3-Gruppe enthält, in 2 Formen auf, die sich in einander umwandeln laſsen; daſs hier desmotrope Körper mit den Formeln, $(CH_3)_2C:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ u. $CH_3\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ vorliegen, ist deshalb unwahrscheinlich, weil eine Wanderung der doppelten Bindung von der α-β- in die β-γ-Stellung zur CO-Gruppe allen bisherigen Erfahrungen widersprechen würde; demzufolge nehmen Vff. das Vorliegen von Stereomeren an.

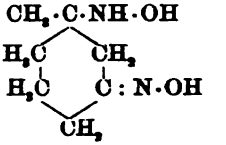
Die Einw. von in W. gel. salzs. $NH_2\cdot OH$ auf eine alkoh. Mesityloxydlsg. verläuft komplizierter, als Naegeli (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 496) angenommen hat; neben dem von Naegeli beschriebenen Oxim bildet sich noch das in W. gel. bleibende *Diacetonhydroxylamin*, $(CH_3)_2C(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Letzteres wird zum Hauptprod. der Rk., wenn man freies $NH_2\cdot OH$ in gekühltem Methylalkohol bei Ggw. von Na-Methylat auf Mesityloxyd einwirken läſst; in geringerer Menge finden sich in dem Reaktionsprod. noch die Oxime, die man durch W. abscheidet, u. das Trimethyldihydroisoxazol (s. u.), von welchem man durch Fraktionieren im Vakuum trennt. — Diacetonhydroxylamin. Groſse dicke Blätter aus PAe.; F. 52°; Kp_{9-10}. 94—95°; ll.; sehr hygroskopisch; reduziert Fehling'sche Lsg. in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort. — Neutrales Oxalat, $(C_6H_{13}NO_2)_2\cdot C_2H_2O_4$, aus A.-Ä.; F. 145—147°. — Pikrat. Kanariengelbe Knöpfchen aus abs. Ä.; F. 107—108°. — Das Chlorhydrat ist sehr hygroskoskopisch; Pt- u. Au-Salz krystallisieren in kleinen, sechsseitigen Prismen. — Benzoylverb., $(CH_3)_2C\cdot(NH\cdot O\cdot COC_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$; glänzende Blättchen aus Aceton + W. oder PAe.; F. 165°; reduziert Fehling'sche Lsg. nicht. — Phenylthioharnstoff, $(CH_3)_2C[N(OH)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5]\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, durch Erwärmen äquimolekularer Mengen des Hydroxylamins u. Phenylsenföl dargestellt; wl. Krystalle; F. 110—112°; spaltet beim Kochen mit NaOH Mesityloxyd ab. — Durch Reduktion

des Diacetonhydroxylamins mit der sechsfachen Menge $2^1/_2$%ig. Na-Amalgams in schwach saurer Lsg. erhält man das *Diacetonalkamin*, $(CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_3$, von HEINTZ (LIEBIG's Ann. **183**. 290; C. **77**. 98); die Oxydation, am bestem mit HgO in sd. $CHCl_3$, führt zum *β-Nitrosoisopropylaceton*, $(CH_3)_2C(NO)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, das aus PAe. in weifsen dicken Prismen von F. 75—76° herauskommt, stechend riecht, die Augen zu Thränen reizt, leicht flüchtig ist, die LIEBERMANN'sche Rk. zeigt u. im geschmolzenen oder gel. Zustande blau gefärbt ist, mithin alle Eigenschaften zeigt, welche wahre aliphatische Nitrosoverbb. nach PILOTY u. RUFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 221; C. **98**. I. 609) besitzen. — Analog ist aus dem Triacetondihydroxylamin das *Dinitrosodiisopropylaceton*, $(CH_3)_2C(NO)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(NO)(CH_3)_2$ erhältlich; undeutlich ausgebildete Knöpfchen aus Bzl. oder Toluol; schm. bei 132—133° zu einer blauen Fl. — *Trimethyldihydroisoxazol* (I.). Leicht bewegliche, süfslich riechende, stark lichtbrechende Fl.; Kp_9. 52°; Kp_{760}. 162—164°; reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht; liefert mit $NaNO_2 + HCl$ ein hellgrünes Öl (Nitrosoverb.?). — Chlorhydrat. Schöne, lange Krystalle; sehr hygroskopisch. — *Oxim des Mesityloxyds*, $(CH_3)_2C:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *Labiles* oder *α-Mesityloxim*, identisch mit dem Oxim von NAEGELI. Flüssig; Kp_9. 83—84°; Kp_{15}. 92—94°. Kp_{760}. 180—190° unter Zers.; das gelbe, stark lichtbrechende Öl reduziert FEHLING'sche Lsg. auch beim Kochen nicht, giebt mit konz. NaOH ein seifenartiges Na-Salz und besitzt ein in regelmäfsigen vierseitigen Tafeln aus A. durch Ä. fallbares Chlorhydrat, welches unter 55° sintert, gröfstenteils gegen 62° schm. u. bei 70° sich noch nicht völlig verflüssigt hat. — Zu dem *stabilen* oder *β-Mesityloxim* (Strahlige Blätter; F. 49°; Kp_9. 92°; Kp_{12}. 102°; im übrigen der *α*-Verb. sehr ähnlich), kann man durch öfteres Destillieren des *α*-Oxims im Vakuum gelangen, ferner durch längeres Erhitzen des eben beschriebenen Chlorhydrats auf 80° oder 2-tägiges Aufbewahren desselben in alkoh. Lsg. u. schliefslich direkt durch Einw. von salzs. Hydroxylamin auf in Methylalkohol gel. Mesityloxyd. Das in den drei letzten Fällen entstehende Chlorhydrat des *β*-Oxims krystallisiert in langen Nadeln u. schm. bei 123° unter Zers.

Vom *Methylcyklohexenon* (II.), welches in gewissem Sinne ein cyklisches Ana-

I. 

II. 

III. 

logon des Mesityloxyds ist, sind von KNOEVENAGEL (LIEBIG's Ann. **281**. 25; C. **94**. II. 659) u. HAGEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 886; C. **93**. I. 930) zwei verschiedene *Oxime* erhalten worden; nach den Beobachtungen der Vff. sind diese Oxime — was auch KNOEVENAGEL schon für möglich gehalten hat — stereomer; die von HAGEMANN gewonnene ist die stabile Form; man kann sie auch bereiten durch längeres Erhitzen des Chlorhydrats vom labilen, KNOEVENAGEL'schen Oxim auf 80° oder durch 8-tägiges Stehenlassen einer Mischung von je 1 Mol. salzs. $NH_2\cdot OH$ u. Methylcyklohexenon in Methylalkohol. — Bei der Einw. von 2 Mol. alkoh. $NH_2\cdot OH$ auf 1 Mol. Methylcyklohexenon entsteht durch gleichzeitige Oximierung u. Anlagerung von $NH_2\cdot OH$ an die Doppelbindung das *Oxaminomethylcyklohexanonoxim* (III.). Vierseitige Prismen mit $1H_2O$ aus W.; F. 83—84°; ll. in SS., Alkalien; reduziert FEHLING'sche Lsg. bei mäfsigem Erwärmen; wird von HgO zu einer Nitrosoverb. oxydiert. — Die B. von Oxaminooximen, welche alle cyklischen Ketone zeigen, die in der Δ^2- oder *α-β*-Stellung eine doppelte Bindung enthalten, will HARRIES, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der blauen Nitrosork., für die Ortsbestimmung in der Terpen- u. Campherreihe verwerten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1371—84. 13/6. [9/5.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Henry J. Horstman Fenton u. **Mildred Gostling**, *Die Einwirkung von Bromwasserstoff in Gegenwart von Äther auf Kohlehydrate und gewisse organische Säuren.* Bei Behandlung von Dihydroxymaleïns. mit Bromwasserstoff in äth. Lsg. wird die S. leicht in ihren Äthylester verwandelt. Es ergab sich, daſs auch andere organische SS. bei der Einw. von Bromwasserstoff mit Ä. unter B. der Äthylester reagieren. Bei der Einw. von Bromwasserstoff und Ä. auf Kohlehydrate u. ähnliche vielwertige Alkohole treten oft intensive Purpurfärbungen auf. Für deren Zustandekommen ist die Ggw. des Ä. förderlich, aber nicht notwendig. Die gefärbte Substanz scheint der von STENHOUSE und anderen als *Metafurfurol* beschriebenen ähnlich zu sein. Ketohexosen und solche Kohlehydrate, die, wie Inulin, bei der Hydrolyse Ketohexosen bilden, geben in 1—2 Stunden intensive Purpurfärbung. Aldohexosen geben in 1 oder 2 Tagen eine ziemlich schwache Purpurfärbung, während andere Kohlehydrate, wie Arabinose, Rhamnose, Stärke und Cellulose, und Alkohole, wie Mannit, Dulcit und Glycerin, eine braune, rote oder gelbe Färbung geben, die von jeder Purpurnuance frei ist. Nur die Xylose verhält sich, obwohl sie im reinsten Zustande angewandt wurde, ähnlich wie Ketohexosen. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 196. 147—48. [2/6.*].) BÖDLÄNDER.

Fausto Sestini, *Über die stickstoffhaltigen Verbindungen, welche die Huminsäure im Torf und im Erdreich begleiten.* (Staz. sperim. agric. ital. **31**. 70—77. — C. **98**. I. 664.) FROMM.

George Young u. **Ernest Clark**, *Einwirkung von Ammoniak und substituierten Ammoniaken auf Acetylurethan.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. **98**. I. 932.) Es wurde die Einw. der Basen auf Acetylurethan untersucht, um zu prüfen, ob eine Analogie mit der Einw. auf Acetessigäther besteht. Bei der Einw. von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in alkoh. Lsg. auf Acetylurethan entstehen Essigäther u. Acetylcarbamid. Die Rkk. erfolgen sehr langsam. Beim Kp. des W. entsteht Acetamid in 97% der nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + C_2H_5OH + CO_2$$

erforderten Menge. Bei 150° unter Druck entsteht fast gar kein Acetamid, sondern nur *Acetylcarbamid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 218—219°. Bei der Einw. von wss. Ammoniak entsteht unter allen Bedingungen nur Acetylcarbamid. Trocknes Ammoniakgas hat in äth. Lsg. keinen Einfluſs auf Acetylurethan.

Methylamin bildet in wss. oder alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur mit Acetylurethan nur *Acetylmethylcarbamid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, F. 179—180°. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5 + NH_2CH_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3 + C_2H_5OH.$$

Bei 150° entsteht in wss. Lsg. etwas Methylcarbamid. — Anilin greift Acetylurethan bei 100° nicht an, wohl aber bei 125—160° unter Druck, wobei neben kleinen Mengen Acetanilid hauptsächlich (60%) *Acetylphenylcarbamid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 183° entsteht. Die Rk. ist analog der des Methylamins. α-Naphtylamin reagiert erst bei 150° mit Acetylurethan. Es entsteht neben etwas Acetyl-α-naphtylamin *Acetyl-α-naphtylcarbamid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$; weiſse, mikr. Nadeln, F. 214 bis 215°. Ganz analog reagiert β-Napthylamin. Das *β-Acetylnaphtylcarbamid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, bildet dünne, weiſse Nadeln, F. 202—203°.

Beim Erhitzen einer alkoh. Lsg. von Piperidin und Acetylurethan auf 150—155° entsteht in sehr kleiner Menge *Piperidylcarbamid*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot NH_2$, F. 105—107°. In gröſserer Menge entsteht *Acetylpiperidylcarbamid* lange, farblose, sehr hygroskopische Nadeln, F. 107,5—109°, durch dessen Zers. das Piperidylcarbamid gebildet wird. Hauptprod. ist das *Acetylpiperidin*, $C_5H_{10}NCOCH_3$, Öl, Kp_{750}. 223—224°. Bei der

Erhitzung von Acetylurethan mit Phenylcarbamid fand erst über 120° eine Einw. statt. Es entstand hauptsächlich *s-Diphenylcarbamid*, $CO(NH \cdot C_6H_5)_2$, F. 238—239°, Kp. 262° und Acetylphenylcarbamid nebst wenig Harnstoff, Cyanursäure und Acetanilid. Weder Acetylphenylbiuret, noch Phenylbiuret war gebildet worden. Wahrscheinlich erfolgt zuerst die B. von Acetamidin, das dann zu Acetylphenylcarbamid verseift wird, durch dessen Zers. die übrigen Prodd. entstehen. Phenylcarbamid liefert beim bloſsen Kochen mit W. beträchtliche Mengen s-Diphenylcarbamid nebst Harnstoff, Cyanursäure und Anilin. Beim Erhitzen von Acetamid mit Acetylurethan ohne Lösungsmittel auf 160° entstehen hauptsächlich *Acetylcarbamid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 218—219°, u. Essigäther. — Diphenylamin, Acetylcarbamid u. Acetanilid konnten mit Acetylurethan nicht zur Rk. gebracht werden. (J. Chem. Soc. London **73**. 361—68. Mai. Sheffield.) Bodländer.

Fausto Sestini, *Bildung von Furfurol aus Stärke und ihren Derivaten.* Erhitzt man Brotkruste in einem Reagensglase, so kann man schon bei 110—115° die B. von *Furfurol* nachweisen, verwendet man zu diesen Vers. dagegen die Brotkrume, so tritt die B. von Furfurol erst gegen ca. 150° ein, wenn die Krume braun geworden ist. Vf. erörtert die Frage, ob das Furfurol bei diesen Verss. seinen Ursprung den beigemengten Pentosanen oder der Stärke verdanke. Gridkoff hat zwar behauptet, daſs Stärke u. Cellulose bei der Dest. mit verd. H_2SO_4 kein Furfurol bildet, Vf. weist indessen nach, daſs *Stärke*, trocken erhitzt, bei ca. 200°, in Ggw. von S. erhitzt, bei ca. 100° Furfurol giebt. Demnach kann das Furfurol, welches sich beim Erhitzen des Brotes bildet, sowohl aus den Pentosanen als auch aus der Stärke stammen. Da auch in Abwesenheit von SS. aus den Kohlehydraten durch trockene Dest. Furfurol in nicht allzu kleiner Menge gebildet wird, ist dieser Umstand bei der Analyse der Futtermittel nach Tollens nicht auſser acht zu lassen. (L'Orosi **21**. 109—13. April. 30/3. Pisa.) Fromm.

V. Thomas, *Chlorierende Einwirkung des Eisenchlorids in der aromatischen Reihe.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 459—62. 5/6. Paris. Fakultät der Wiss. — C. **98**. I. 1229.) Hesse.

N. Menschutkin, *Zur Kenntnis des Benzolringes.* Während die letzte Abhandlung des Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2966; C. **98**. I. 700) den Einfluſs der Seitenketten auf die Verteilung der Umsetzungsgeschwindigkeit im Benzolring dargethan hat, vergleicht die vorliegende den Wert für k bei solchen analogen Verbb., welche sich durch Gegenwart oder Abwesenheit eines Benzolringes unterscheiden. Es ergab sich folgendes: Das *Entstehen eines Sechsringes* mit nur einfachen Bindungen (Hexamethylenamin) *aus einer offenen Kette* mit ebenfalls nur einfachen Bindungen (Hexylaminen) ist nicht von einer Verringerung der Umsetzungsgeschwindigkeit begleitet, obwohl eine neue Bindung hierbei zu stande kommt. — Den früheren Resultaten des Vf. gemäſs muſste sich der *Einfluſs der Bindungen im Benzolring* — gleichgültig, ob die Formel von Kekulé oder von Claus zu Grunde gelegt wird — in einer starken Verkleinerung von k geltend machen, umsomehr, als das Haften des Substituenten an einem tertiären C-Atom ebenfalls in diesem Sinne wirken muſste; dem entspricht, daſs für die Konstante des Anilins nur der sehr kleine Wert 68 beobachtet wurde. — *Eintritt von Seitenketten*, welcher in offenen Ketten von normaler Struktur die Umsetzungsgeschwindigkeit stets herabsetzt, äuſsert in der geschlossenen Kette des Benzolringes, wie Vf. l. c. gezeigt hat, eine verschiedenartige Wirkung. — In ihrem *Verhalten gegen Methyl- und Allylbromid* unterscheiden sich Basen, welche die NH_2-Gruppe direkt am Benzolring enthalten, scharf von solchen, deren NH_2-Gruppe in einer Seitenkette haftet. Erstere, z. B. Anilin, geben bei der Einw. von C_6H_5Br eine mehrmals gröſsere Konstante, als bei der Umsetzung mit CH_3Br; bei

letzteren, z. B. dem Benzylamin, ist wie bei den aliphatischen Aminen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1400. **30**. 2779; C. **95**. II. 277. **98**. I. 596) gerade das Umgekehrte der Fall; hier zeigt sich also deutlich der Einfluſs des Benzolkernes. — Die *Umsetzungsgeschwindigkeit des Benzylamins* mit Allylbromid ist weit gröſser, als die der 3 isomeren Toluidine und entspricht ungefähr den Pentylaminen. — Der Eintritt von Seitenketten in die CH_2-Gruppe des Benzylamins bewirkt Erniedrigung der Umsetzungsgeschwindigkeit, Eintritt von Seitenketten in den Benzolring dagegen eine starke Erhöhung. — k für Benzylamin 997, für α-Phenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$, 750, für ω-Mesitylamin, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, 1718. — k für die Einw. von CH_3Br auf Benzylamin 2722, auf ω-Mesitylamin 4565; der Eintritt der beiden Methyle in den Kern hat also auch hier die Konstante erhöht.

Der Einfluſs des Benzolrings zeigt sich ferner sehr deutlich, wenn man die *Esterifikation der Phenole* mit Alkoholen vom Typus des Benzylalkohols und mit aliphatischen Alkoholen vergleicht, ferner wenn man die *Esterifikation und Amidbildung der Säuren*, deren COOH-Gruppe am Benzolkern sitzt, derjenigen solcher SS. gegenüberstellt, welche die Carboxylgruppe in einer Seitenkette enthalten, in allen diesen Fällen besitzen die rein aromatischen Verbb. die bei weitem kleinere Konstante. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1423—29. 13/6. [3/6.].) STELZNER.

Albert Baur-Thurgau, *Über Keton-Moschus*. Durch Einführung des Valeriansäurerestes in Toluol oder Xylol und Nitrierung der entstehenden Ketone erhält man ebensowenig nach Moschus riechende Prodd. wie durch Nitrierung des benzoylierten Butyltoluols; Ketone von starkem Moschusgeruch gewinnt man aber, wenn man in das tertiäre Butyltoluol oder Butylxylol die Acetyl-, Butyryl- oder Valerylgruppe u. dann zwei Nitrogruppen einführt (vergl. DRP. 87130); diese Substanzen leiten sich vom Trinitrobutyltoluol, resp. -Xylol in der Weise ab, daſs an die Stelle einer NO_2-Gruppe einer der genannten Säurereste getreten ist. — *Acetobutyltoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot CO \cdot CH_3$, aus 1 Tl. tert. Butyltoluol, 6 Tln. Acetylchlorid und 6 Tln. $AlCl_3$ in 10 Tln. CS_2 nach V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1413; C. **96**. II. 93) dargestellt; aromatisch riechendes Öl; Kp. 255—258°; die durch 100%ige Salpeters. bei 0° gewonnene *Dinitroverbindung*, $(NO_2)_2C_6H(CH_3)(C_4H_9) \cdot CO \cdot CH_3$, krystallisiert an A. in breiten Nadeln vom F. 131° und riecht stark nach Moschus. — Eine isomere, jedoch völlig geruchlose Dinitroverb. vom F. 103° lieſs sich wie folgt darstellen: 1,3,5-tert. Butylxylol, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3$, wurde durch Kochen mit verd. Salpeters. zu *symm. Butyltoluylsäure*, $C_6H_3(CH_3)(C_4H_9) \cdot COOH$ (Blättchen; F. 162°; ll. in verd. A.; wl. in Lg.) oxydiert; deren Chlorid (Kp. 258—260°) gab, mit Na-Acetessigester in Bk. gebracht und verseift, das *symm. Acetobutyltoluol*, $C_6H_2 \cdot (CH_3)(C_4H_9) \cdot CO \cdot CH_3$ (F. 47°; Kp. 260°); aus diesem Keton erzeugte Salpeters. das erwähnte geruchlose Dinitroprod. — Derivate des tert. Butylxylols. *Aceto-tert.-butylxylol*, $CH_3CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3$. Groſse Tafeln aus Ä.; F. 48°; Kp. 265°; all.; reagiert nicht mit $NH_2 \cdot OH$ oder Phenylhydrazin. — *Dinitroacetobutylxylol*, $CH_3CO \cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3$. F. 136°; ll. in A., Ä., Bzl., weniger in Lg., 60%ig. Essigs.; riecht stark nach Moschus; reagiert weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin; liefert eine Benzylidenverb. vom F. 140° und die Trichloräthylidenverb., $Cl_3C \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6(NO_2)_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3$, vom F. 179°. — Die Oxydation des Acetobutylxylols, in verd. alkal. Lsg. bei 60—65° mit $KMnO_4$ ausgeführt, ergab die *tert. Butylxylylglyoxylsäure*, $C_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9) \cdot CO \cdot COOH$, die amorph ist u. unscharf bei 90—110° schm.; ihr Methylester ist ölig und wird von Salpeters. leicht in gelbliche, geruchlose Nadeln vom F. 127° übergeführt, die ein Dinitroprod. sind. — Bei der Einw. rauchender Schwefels. auf die Glyoxyls. entsteht ein *tert. Butylxylylcarbonsäure*, $C_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9) \cdot COOH$, die bei 168° schm. und in Lg. wl., sonst ll. ist, bei der Reduktion mit Zn-Staub und 50%ig. Schwefels. die *tert. Butylxylylgly-*

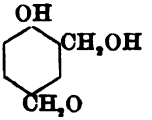
kolsäure, $C_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9)\cdot CH(OH)\cdot COOH$, Blättchen aus verd. A. vom F. 120°. — Läfst man bei obiger Oxydation des Acetobutylxylols die Temperatur über 70° gehen, so erhält man, neben viel unangegriffenem Keton, ein öliges Gemisch von Oxydationsprodd. der Butylxylylglyoxylsäure; nach der Reduktion mit Zn-Staub u. 40—50%ig. Schwefels. liefsen sich hieraus isolieren: *Methyl-tert.-Butylphtalid* (I). Krystallinische, schwach nach Benzaldehyd riechende M.; F. 85,5°; Kp. 275°; wl in W., sonst ll.; giebt mit 100%ig. Salpeters. zwei Mononitroprodd., von denen das eine bei 154° schm. und in A. ll. ist, während das andere den F. 181° und geringere Löslichkeit in A. zeigt. — Aus dem vom Phtalid befreiten Carbonsäuregemisch extrahierte 50%iger A. die Butylxylylcarbons. vom F. 168°, während stärkerer A. die *tert. Butylphtalidcarbonsäure* (II; Nadeln aus A.; F. 273°) aufnahm und hochschm. und wl. *Methylbutylphtals.* hinterliefs. — Oxydiert man das Acetobutylxylol mit Salpeters., so erhält man Homologe des Diphenyldinitrosacyls, $C_6H_5\cdot CO\cdot C(NO):C(NO)\cdot CO\cdot C_6H_5$, von Hollemann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3359; C. **88**. 179), bezw. Nitroprodd. derselben. — *Di-tert.-butylxylyldinitrosacyl*, $C_4H_9(CH_3)_2C_6H_2\cdot CO\cdot C(NO):C(NO)\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C_4H_9$, entsteht, wenn man 1 Tl. des Ketons in 5 Tln. Eg. löst und mit 5 Tln. 20%ig. Salpeters. erwärmt; hellgelbe Nadeln; F. 201°; zwl. in A., Eg., leichter l. in $CHCl_3$, Bzl.; liefert beim Erwärmen mit NaOH die Butylxylylcarbons. vom F. 168°. — Anwendung 60%iger Salpeters. ergiebt ein *Dinitrodibutylxylyldinitrosacyl*, $[C_{14}H_{16}O(NO_2)NO]_2$; Nadeln aus A.; F. 176° liefert beim Erwärmen mit NaOH eine *Mononitrobutylxylylcarbonsäure*, $C_4H_9.C_6H(CH_3)_2(NO_2).COOH$, vom F. 190°. — Das entsprechende *Tetranitrodibutylxylyldinitrosacyl*, $[C_{14}H_{15}O(NO_2)_2\cdot NO]_2$, ist mittels 100%iger Salpeters. darstellbar und bildet sich immer als Nebenprod. bei der Darst. des in Rede stehenden Ketonmoschus; es krystallisiert aus wenig $CHCl_3$ in dicken Prismen vom F. 245°, ist völlig unl. in A., Lg., etwas besser

I. $CH_3(C_4H_9)C_6H_2<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O$. II $HOOC(C_4H_9)C_6H_2<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O$.

l. in Bzl. und liefert beim Erwärmen mit NaOH eine *Dinitrobutylxylylcarbonsäure*, $C_4H_9\cdot C_6(CH_3)_2(NO_2)_2\cdot COOH$, welche auch bei der Oxydation des in Eg. gel. Acetodinitrobutylxylols mit $KMnO_4$ oder CrO_3 erhalten wird. Diese S. ist wl. in W., Lg., ll. in A., Bzl. etc. und schm. bei 236°. — Chlorid, $C_{12}H_{15}N_2O_5Cl$, Nadeln aus Bzl.; F. 99°. — Methylester, $C_{14}H_{18}N_2O_6$. Gelbliche Nadeln aus A.; F. 96°; geruchlos. — Die Oxydation des Dinitroketons mit $KMnO_4$ in wss.-alkal. Lg. ergab eine *Dinitrobutylxylylglyoxylsäure*, $C_4H_9\cdot C_6(CH_3)_2(NO_2)_2\cdot CO\cdot COOH$; amorph; ll. in W., A., Ä.; unl. in Bzl., Xylol, Lg. — *Butyrylbutylxylol*, $C_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9)\cdot CO\cdot C_3H_7$; F. 50°; Kp. 290—295°. — Dinitroprod., $C_6(NO_2)_2(CH_3)_2(C_4H_9)CO\cdot C_3H_7$, F. 128°; riecht stark nach Moschus. — *Valerylbutylxylol*, $C_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9)\cdot CO\cdot C_4H_9$. Dickflüssiges, stark aromatisch riechendes Öl; Kp_{14}. 185—190°. — Dinitroprod., $C_6(NO_2)_2(CH_3)_2(C_4H_9)\cdot CO\cdot C_4H_9$. Lange, gelbliche Nadeln aus A.; F. 151°; ist ebenfalls ein starker Moschus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1344—49. 13/6. [Mai.] Mülhausen i. E.) Stelzner.

A. Piutti und **R. Piccoli**, *Über die Einwirkung von Oxalsäureester auf p-Amidophenole.* (Gaz. chim. ital. **28**. I. 284—96. — C. **98**. II. 29.) Fromm.

Carl Goldschmidt, *Phenolsulfonsäuren und Formaldehyd.* Ein Austausch der Sulfogruppe gegen CH_2OH findet statt, wenn man p-phenolsulfosaures Natrium mit viel starker HCl und einem grofsen Überschufs von Formaldehyd während 2 Stunden erhitzt; der entstandene Nd. wird mit h. W. ausgekocht und mit k. Natronlauge 24 Stdn. stehen gelassen, danach mit HCl erhitzt und mit A. ausgekocht. Der K. ist das Anhydrid eines Dialkohols des Phenols. Den A. selbst erhält man als weifses,



amorphes unl. Pulver durch Behandeln des Anhydrids mit Natronlauge u. Lösen in k. HCl. (Chem.-Ztg. **22**. 421. 25/5.) MEYER.

G. Belugou, *Neutralisationswärme der Phenylphosphorsäure.* Eine Lsg. reiner Monophenylphosphors. kann in folgender Weise gewonnen werden: Das Einwirkungsprod. von P_2O_5 auf Phenol wird in W. gel., mit Ä. ausgeschüttelt u. die wss. Lsg. mit Bleiacetat behandelt. Durch fraktionierte Fällungen mit Bleiacetat läfst sich die Phosphors., welche zuerst ausfällt, abscheiden. Das Bleisalz der Monophenylphosphors., welches darauf ausfällt, wird in W. suspendiert und mit H_2S zers. Nimmt man eine bestimmte Menge H_2O, so kann man nach Verjagung des H_2S durch einfache Acidimetrie den Gehalt der Lsg. bestimmen. Eine Lsg. von 1 Mol. Phenylphosphors. in 6 l W. ergab bei der Best. der Neutralisationswärme folgende Zahlen:

$$PO_4(C_6H_5)H_2 \text{ (gel.)} + NaOH \text{ (gel.)} =$$
$$PO_4(C_6H_5)\cdot NaH \text{ (gel.)} + H_2O \ldots + 14{,}6 \text{ Cal.}$$
$$PO_4(C_6H_5)NaH \text{ (gel.)} + NaOH \text{ (gel.)} = PO_4(C_6H_5)Na_2 \text{ (gel.)} + H_2O \ldots + 13{,}8 \text{ Cal.}$$
$$PO_4(C_6H_5)H_2 \text{ (gel.)} + 2\,NaOH \text{ (gel.)} = PO_4(C_6H_5)Na_2 \text{ (gel.)} + 2\,H_2O \ldots + 28{,}7 \text{ Cal.}$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1575—76. [31/5.*] Montpellier. Ecole supérieure de Pharmacie.) HESSE.

Berthelot, *Neue Versuche über die zwischen Pyrogallol und Sauerstoff in Gegenwart von Alkalien eintretenden Reaktionen.* Zur Forts. seiner früheren Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1066; C. **98**. I. 1149) berichtet Vf. über die Rkk., welche bei Einw. von O auf Pyrogallol in Ggw. von Alkalien eintreten. Bei Anwendung von KOH und NaOH ist die Absorption von O u. B. von CO die gleiche, während Baryt und NH_3 sich anders verhalten. Über Einzelheiten vergl. Original. — Der zweite Teil der Arbeit handelt von den bei der Oxydation des Pyrogallols durch freien O in Ggw. von überschüssigem Alkali entstehenden Prodd. Dieselben leiten sich alle von der im Anfang sich bildenden Verb., $C_6H_5KO_6$, ab. Die ersten Oxydationsprodd. sind dem Purpurogallin ähnlich. Durch Ausschütteln mit Äther können diese ersten Einwirkungsprodd. als rote, krystallinische, bei der Einw. von Luft und Alkali vorübergehend sich blau färbende Verbb. von der ungefähren Zus. $C_{20}H_{20}O_{11}$ gewonnen werden. Die bei weiterer Oxydation des Pyrogallos entstehenden Verbb. sind CO, CO_2, eine Spur Ameisens. (?), eine in Ä. l. Verb. von der Zus. $(C_4H_4O_3)_n$ u. als Hauptprod.: eine in W. l. Verb. von der Formel $(C_5H_5O_4)_n$, bezw. $C_{20}H_{20}O_{16}$. Die Hauptprodd. der Rk. bilden sich nach der Gleichung:

$$n(C_6H_6O_3 + O_{0.5}) = (C_5H_5O_4)_n + n(CO_2 + {}^1/_2H_2O).$$

Diese Verbb. haben eine ähnliche Konstitution u. bilden sich in ähnlicher Weise wie das Purpurogallin:

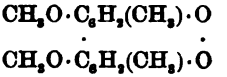
$$\text{Purpurogallin: } 4C_6H_6O_3 + 9O = C_{20}H_{16}O_9 + 4CO_2 + 4H_2O.$$
$$\text{Hydrat desselben: } 4C_6H_6O_3 + 9O = C_{20}H_{20}O_{11} + 4CO_2 + 2H_2O.$$
$$\text{Superoxyd: } 4C_6H_6O_3 + 14O = C_{20}H_{20}O_{16} + 4CO_2 + 2H_2O.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1459—67. [23/5.*].) HESSE.

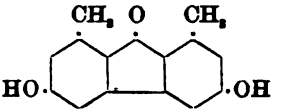
R. Nietzki und **R. Bernard**, *Zur Kenntnis der Cedrirete.* Bei der Oxydation des Hydrotoluchinondimethyläthers erhielt NIETZKI vor 20 Jahren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1278; C. **78**. 632) einen cedriretartigen Körper, dessen Formel I. dadurch begründet erschien, dafs bei der Reduktion ein Hydrochinon und aus diesem bei der Behandlung mit konz. HCl das Derivat II. des o-Diphenylenoxyds entstand. — Zur weiteren Aufklärung dieser Verbb., sowie der Cedrirete (Cörulignone nach LIEBERMANN) überhaupt, wurde die Verb. I. *(Ditolylcedriret)* in alkoh. Lsg. mit salzs. $NH_2\cdot OH$ behandelt; hierbei entstand ein *Monoxim*, $C_{16}H_{17}NO_4$ (bronzeglänzende, swl.

Nadeln aus Amylalkohol; zers. beim Erhitzen; liefert mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverb., $C_{18}H_{19}NO_5$). — Beim Erwärmen mit der sechsfachen Menge Salpeters. der D. 1,3 geht das Oxim in ein Nitrochinon, $C_{14}H_{11}NO_5$, über (rote, nicht unzers. schm. Nadeln aus A.), das mit Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverb., $C_{16}H_{13}NO_6$

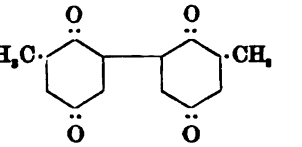
I.



II.

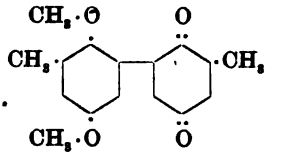


III.

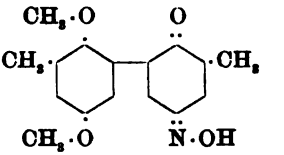


(hellgelbe Nadeln aus A., F. 143°), bildet, mithin noch eine OH-Gruppe enthalten mufs. Da ferner bei weiterer Oxydation des Hydrotoluchinondimethyläthers mit CrO_3 bei ca. 50° das von K. Brunner (Monatshefte f. Chemie **10**. 180; C. **89**. II. 42) aus dem Hydrotoluchinon, $CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$, erhaltene *Ditolyldichinon* (III.) entsteht, so

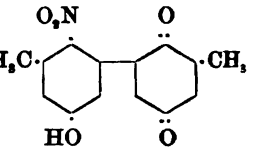
IV.



V.



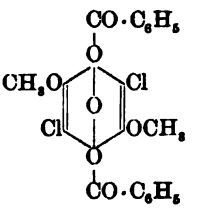
VI.



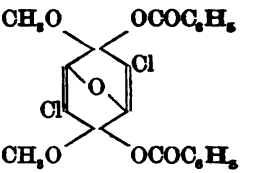
ergiebt sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit folgendes: Das Oxydationsprod. des Hydrotoluchinondimethyläthers ist nicht symmetrisch (Formel I.), sondern asymmetrisch (Formel IV.) konstituiert; das Oxim besitzt dann die Konstitution V. (oder die tautomere Nitrosoformel) und das Nitrochinon die Konstitution VI. — Erweist sich diese Auffassung als richtig, so würden die beschriebenen Verbb. von den Liebermann-Hofmann'schen Cedrireten zu trennen sein, deren B. mit obigen Formeln nicht im Einklang steht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1334—38. 13/6. [17/5.] Organ. Lab. von R. Nietzki. Basel.) Stelzner.

C. Loring Jackson u. **H. A. Torrey**, *Über das Oxyd des Dichlormethoxychinondibenzoylmethylacetals*. Die Vf. weifsen nach, dafs die von Jackson u. Grindley früher (Amer. Chem. J. **17**. 644; C. **96**. I. 32) als das Oxyd des Dichlordimethoxyhydrochinondibenzoats bezeichneten Verb., $C_2Cl_2(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)_2O$, die durch Einw. von Schwefels. auf Dichlordimethoxychinondibenzoyldimethylacetal entsteht, als das Oxyd des Dichlormethoxychinondibenzoylmethylacetals angesprochen werden mufs. Da der Sauerstoff der Verb. weder Phenol-, noch Ketonsauerstoff ist, so mufs derselbe gleichzeitig an zwei Kohlenstoffatome gebunden sein, und kommen hiernach folgende vier Formeln als möglich in Betracht:

I.

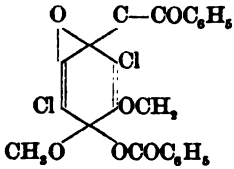


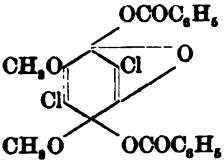
II.



Das Verhalten der Verb. gegen Isoamylamin sowie gegen Natriumethylat schliefsen die Formel I und II aus. Zwischen den Formel III u. IV konnte nicht mit Sicher-

heit entschieden werden, doch erscheint die Formel III wahrscheinlicher, weil derartige Anhydridbb. bisher noch nicht für m-, wohl aber für o-Stellungen bekannt sind.

III. 

IV. 

Experimenteller Teil. *Dichlormethoxychinondibenzoylmethylacetaloxyd*, $C_6Cl_2 \cdot OCH_3O(CO_2C_6H_5)_2OCH_3$. Die Darst. dieser Verb. ist schon in der vorher zitierten Arbeit angegeben. Das nach der Siedepunktsmethode gefundene Molekulargewicht beträgt 474, während sich 463 berechnet. Das Sauerstoffatom bindet also sicher nicht zwei Benzolringe aneinander. Bei der Einw. von Natriumhydrat auf die genannte Verb. entsteht, namentlich beim Kochen *Natriumchloranilat*, $C_6Cl_2(ONa)_2O_2$. Beim Erhitzen mit einer Lsg. von Natriummethylat entsteht ein weißer, amorpher Körper, der *Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal*, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OH)_2(OCH_3)_2$, ist und beim Erhitzen mit verd. Salzs. eine rote Verb. vom F. 141°, d. h. *Dichlordimethoxychinon* liefert. Dasselbe Hemiacetal, und nicht, wie erwartet, die gemischte Methyläthylverb. entsteht auch bei Einw. von Natriummethylat auf das *Oxyd des Dichloräthoxychinondibenzoyläthylacetals*. Löst man das Methyloxyd (3 g) in h. Bzl. u. fügt unter Umrühren Isoamylamin (4,5 g) hinzu, so erstarrt die Fl. durch Ausscheidung einer unbeständigen gelben Verb., die beim Erwärmen purpurrot wird und zum Teil in Lsg. geht. Das beim Erkalten wieder ausfallende Prod. wird aus Bzl. u. wenig Methylalkohol umkrystallisiert und ist das *Isoamylaminsalz des Dichlorisoamylamidoxychinons*, $C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)(OHNH_2C_5H_{11})O_2$. Purpurrote Nadeln, die beim Erhitzen zerfallen, ll. in A., l. in Aceton und Essigester, wl. in k. Bzl. und Chlf., unl. in Ä., Lg., CS_2 und W. Beim Erhitzen sowie beim Zusammenbringen mit verd. Salzsäure entsteht das später beschriebene freie Phenol, $C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)OHO_2$. Mit $BaCl_2$ entsteht ein violetter, mit $AgNO_3$ ein roter Nd. aus der alkoh. Lsg. *Silbersalz*, $C_6Cl_2 \cdot (C_5H_{11}NH)OAgO_2 \cdot 2H_2O$. Je nach der Art der Herstellung erhält man entweder das wasserhaltige Salz in olivgrauen Nadeln oder das wasserfreie rote Salz. *Bariumsalz*, $[C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)OO_2]_2Ba \cdot 2H_2O$. Krystallinische, violette Platten, die im Vakuum wasserfrei werden, wl. in k. W., unl. in A. *Dichlorisoamylamidoxychinon*, $C_6Cl_2 \cdot (C_5H_{11}NH)OHO_2$, entsteht aus jedem der vorbeschriebenen drei Salze mit verd. Salzs. Der schwarze Nd. wird aus h. Bzl. umkrystallisiert. Nadeln oder Platten. F. 188°, l. in A., Bzl., Chlf., Ä., Aceton, wl. in Lsg., swl. in CS_2.

Im Anschluß an diese Arbeit stellen die Vff. noch folgende Verbb. dar: *Dichlordiisoamylamidochinon*, $C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)_2O_2$. Durch Erhitzen einer Bzl.-Lsg. von Chloranil mit der gleichen Menge Isoamylamin, bis die Fl. purpurrot wird. Beim Erkalten scheiden sich schöne, purpurrote Platten aus, die aus Bzl. umkrystallisiert werden. F. 224—225°, wl. in k. Bzl., fast unl. in A., unl. in W. Dieselbe Verb. entsteht aus Dichlordimethoxychinondimethyldibenzoylacetal und Isoamylamin. Das in alkoh. Lsg. hergestellte *Isoamylaminsalz der Chloranilsäure*, $C_6Cl_2(OHNH_2C_5H_{11})_2O_2$, ist ein purpurroter, krystallinischer Nd., wl. in A., unl. in Bzl., Ä., Chlf., Aceton, Lg. und CS_2.

Bei der Einw. von Diisoamylamin auf das im Anfang behandelte Oxyd in Bzl.-Lsg. entsteht das *Diisoamylaminsalz des Dichlordidiisoamylamidoxychinons*, $C_6Cl_2 \cdot (C_5H_{11})_2N(OHNH[C_5H_{11}]_2)O_2$. Nachdem die Farbe der Lsg. rot geworden ist, verdampft man das Bzl. teilweise. Rötlich braune Krystalle aus Lg., F. 168—169°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf., l. in k. A., wl. in k. Lg. Läßt man Diisoamylamin in Bzl.-Lsg. auf Chloranil einwirken, so entsteht *Dichlordidiisoamylamidochinon*, $C_6Cl_2 \cdot$

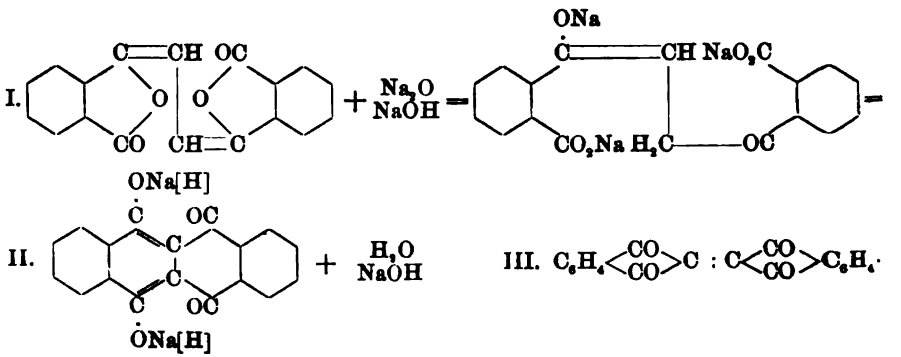
$[(C_5H_{11})_2N]_2O_2$. Lange, dunkelrote Nadeln aus A. Unbeständig. F. ca. 77—78°, sll. in Bzl., Ä., Lg., CS_2 u. Chlf., l. in A., unl. in W.

Dichlordimethoxychinondimethyldiacetylacetal, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OCOCH_3)_2(OCH_3)_2$, entsteht, wenn man Acetylchlorid zu in Aceton suspendierten Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetalnatriumsalz hinzufügt u. kurze Zeit erhitzt. Weiſse Prismen aus Chlf.-A.-Gemisch. F. 177—178°, ll. in Chlf., l. in Bzl., wl. in A. u. Ä. *Dichlordiäthoxychinondiäthyldiacetylacetal*, $C_6Cl_2(OC_2H_5)_2(OCOCH_3)_2(OC_2H_5)_2$, entsteht in analoger Weise. Scharfe rhombische Platten aus Chlf.-A.-Gemisch. F. 120—121°, l. in Bzl. und Chlf., wl. in A., unl. in Lg. u. W.

Die Vff. unters. ferner, ob bei der Einw. von Schwefels. auf verschiedene zweiatomige Phenole die B. ähnlicher Oxyde, wie des vorbeschriebenen, auftritt, doch konnte nichts derartiges beobachtet werden. Aus Resorcin wurde eine braune Substanz, wahrscheinlich *Resorcinäther*, $(C_6H_4OH)_2O$, erhalten, aus Guajacol eine schwarze, amorphe Verb.; aus Brenzcatechin und Chloranilsäure nichts. Auch durch vorherige Beschwerung des Benzolringes mit Brom wurde nichts erreicht. Tetrabromveratrol gab auf diese Weise eine rote Substanz, welche wohl Tetrabrom-o-chinon war. Die hierzu dargestellten Bromkörper waren: *Tetrabromguajakol*, $C_6Br_4OCH_3OH$. Durch allmähliches Eingieſsen von 5 ccm Brom in 2 g Guajakol. Lange, weiſse Prismen aus Chlf. F. 162—163°, ll. in Aceton u. Ä., l. in A. u. Chlf., wl. in Eg. u. Lg., unl. in W. *Tribromveratrol*, $C_6HBr_2(OCH_3)_2$. Durch Erhitzen von Tribromguajakol mit Jodmethyl und Natron in methylalkoh. Lsg. Die beim Eindampfen erhaltenen Krystalle werden mit verd. Natronlauge und W. gewaschen und aus A. umkrystallisiert. F. 86—87°. Weiſse Nadeln, ll. in Bzl., Chlf., l. in Lg., wl. in k. A. Die Einw. von Natriumalkoholat auf substituierte Chinone wurde nicht weiter untersucht, weil inzwischen von Astre (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 326. 530; C. **96**. II. 567. 964) hierüber gearbeitet worden ist, doch erwähnen die Vff., daſs sie Resultate erhalten haben, die von denen des genannten Autors abweichen. Bei der Einw. von Jod und Natronlauge auf Chloranils. entsteht Jodoform. (Amer. Chem. J. **20**. 395 bis 430. Mai. Chem. Lab. of Harvard College.) Posner.

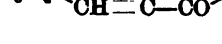
Pietro Gucci, *Über das Propylphtalid und seine Spaltung durch Ätzalkalien.* (Gaz. chim. ital. **28**. I. 297—305. — C. **98**. I. 1107.) Fromm.

S. Gabriel und **Ernst Leupold**, *Umwandlungen des Äthindiphtalids.* Bei der Umlagerung des Äthindiphtalids (I.) mit Na-Methylat entsteht, wie Vff. ganz kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1160; C. **98**. II. 95) gezeigt haben, das schon von Roser (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2774) beschriebene *Isoäthindiphtalid*, $C_{16}H_{10}O_4$; die B. dieser Substanz, mit welcher auch die von V. Kaufmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 382; C. **97**. I. 651) als *Indenigo* bezeichnete und gemäſs III. formulierte Verb. $C_{16}H_8O_4$ identisch ist, läſst sich durch folgende Gleichung erläutern:



Das Isoäthindiphtalid wäre demnach ein *Dioxynaphtacenchinon* (II.), womit auch die im folgenden beschriebenen Umsetzungen gut übereinstimmen; es besitzt nachstehende Eigenschaften: ziegelrote, feine Nädelchen oder derbere, flache, rote, grünschimmernde Nadeln aus Nitrobenzol bezw. Äthylbenzoat; F. 346—347°; sublimiert in granatroten Nädelchen; liefert, rasch erhitzt, gelbgrüne, rot gesäumte Dämpfe; swl. in sd. Eg.; l. in konz. Schwefels. mit eosinroter, in konz. Salpeters. mit grünblauer, in einem Gemisch beider SS. mit blauvioletter Farbe; in viel sd. KOH mit tiefvioletter Farbe l.; H_2O_2 erzeugt in letzterer Lsg. *Phtalsäure*, beim 6-stünd. Erhitzen mit rauchender Salzs. oder HCl + Eg. wird das Isoäthindiphtalid kaum angegriffen. — K-Salz, $C_{18}H_9KO_4$, beim Zufügen von alkoh. KOH zur Suspension von II. in sd. A. erhalten; schwarze, im durchfallenden Licht violette Nadeln; wird durch sd. W. dissociiert. — Beim einstündigen Verschmelzen mit KOH bei 300° bleibt noch viel Isoäthindiphtalid unzers.; bei Anwendung von Natronkalk tritt dagegen bei 390 bis 400° Spaltung unter B. von Benzoës. und Phtals. ein. — Beim 3—4-stünd. Erhitzen mit HJ + P auf 154—157° wird das Isoäthindiphtalid zum *Dihydronaphtacen* (IV.) reduziert, das sich in sd. A. wenig, in h. Eg., CS_2 und Bzl. leichter, in Nitrobenzol und Äthylbenzoat leicht l.; der aus Bzl. in flachen Nadeln oder Blättchen herauskommende KW-stoff schm. bei 206—207° und destilliert bei ca. 400°; warme Schwefels. nimmt ihn mit dunkelmoosgrüner Farbe unter Entw. von SO_2 auf; CrO_3 in Eg. oxydiert ihn zum *Naphtacenchinon* (V.). Dieses Chinon (orangegelbe, gezahnte

IV.

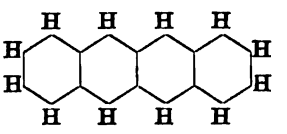
V. 

Nadeln aus Nitrobenzol; F. 294°; swl. in sd. Eg.; wl. in Aceton, Bzl.; l. in Vitriol mit tiefrotvioletter Farbe) l. sich, dem Anthrachinon ähnlich, in Eg. unter Zusatz von etwas Zn-Staub mit eosinroter Farbe, die beim Erkalten u. Durchschütteln der Fl. wieder verschwindet; beim 20 Min. langen Erhitzen mit der 6-fachen Menge KOH auf 310° tritt Spaltung in Benzoës. und *β-Naphtoësäure*, $C_{10}H_7 \cdot COOH$, ein, nebenher wird infolge von Oxydation etwas Isoäthindiphtalid gebildet. Diese Rk. hat im wesentlichen die Aufklärung der vorliegenden Verbb. ermöglicht. — Rauchende Salpeters. zu dem in Eg. aufgeschlämmten Chinon hinzugefügt, lieferte ein *Nitronaphtacenchinon*, $C_{18}H_5(NO_2)O_2$; gelbe Nadeln aus Äthylbenzoat, die sich bei 280° dunkler färben u. bei 315° schm.; sublimierbar. Ein isomerer Nitrokörper wurde nach dem gleichen Verf. aus Dihydronaphtacen gewonnen; citronengelbe, zu Sternen u. Bündeln vereinigte Nadeln aus Äthylbenzoat, die sich oberhalb 200° verfärben u. gegen 240° schm.; wl. in h. Eg., leichter l. in sd. Essigsäureanhydrid; ll. in h. Nitrobenzol oder Äthylbenzoat, jedoch unter teilweisem Zerfall.

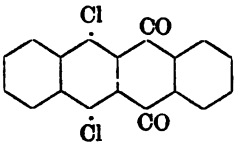
Destilliert man Naphtacenchinon über Zn-Staub, so liefert es, neben Dihydronaphtacen, das um 2H ärmere *Naphtacen* (VI.); ebenfalls ein Gemisch dieser KW-stoffe, welches jedoch durch sd. Bzl. trennbar war, bildete sich bei der gleichen Rk. aus dem Isoäthindiphtalid. Das Naphtacen sublimiert in Form eines grünlichgelben Dampfes, der sich zu orangegelben bis rötlichgelben Blättchen vom F. ca. 335° verdichtet, in konz. Schwefels. l. es sich mit moosgrüner Farbe; bei wiederholter Dest. über Zn-Staub wandelt es sich in Dihydronaphtacen um. — Der Nachweis der beiden OH-Gruppen im Isoäthindiphtalid gelang durch Darst. der Diacetylverb. $C_{18}H_8O_2(O \cdot COCH_3)_2$ (orangegelbe Nädelchen aus $CHCl_3$ + Lg.; beginnt bei 215° unter Rötung zu sintern, fließt zwischen 220—235° zu einem tiefroten Öl zusammen, das unter Blasenwerfen allmählich wieder erstarrt und dann bei 260° noch nicht wieder schm.) u. der Dibenzoylverb. $C_{18}H_8O_2(O \cdot COC_6H_5)_2$ (citronengelbe, derbe Nadeln aus Äthylbenzoat; sintert von ca. 320° an und schmilzt bei 334—339°), die sich durch Kochen des Dioxychinons mit dem betreffenden Säurechlorid bei Ggw. von etwas $ZnCl_2$ leicht

gewinnen liefsen. — Durch $2^1/_2$—3-stündiges Erhitzen mit $POCl_3$ + PCl_5 ging das Isoäthindiphtalid in das *Dichlornaphtacenchinon* (VII.) über; abgeflachte, strohgelbe Nadeln aus Eg.; F. (korr.) 259—260°; wl. in sd. A.; l. in ca. 150 Tln. sd. Eg.; ll. in h. Nitrobenzol oder Äthylbenzoat; l. in konz. Schwefels. mit Eosinfarbe; die Lsg. in h. Eg. wird beim Kochen mit Zn-Staub violettrot, entfärbt sich aber beim Abkühlen und Durchschütteln. — HJ + roter P reduzieren die Dichlorverb. bei 132° zu Dihydronaphtacen, Anilin wirkt bei ca. 180° unter B. des *Dianilinonaphtacenchinons*, $C_{18}H_8O_2(NH\cdot C_6H_5)_2$, ein; branne, kupferglänzende, im durchfallenden Licht grau-

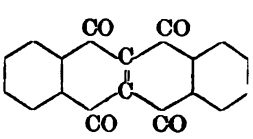
VI.



VII.



VIII.



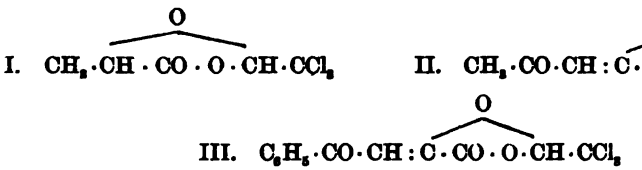
violette Blättchen aus Eg., die gegen 245° schm. — *Naphtacendichinon* (VIII.) bildet sich beim Auflösen des Isoäthindiphtalides in rauch. Salpeters.; es krystallisiert aus Nitrobenzol oder Äthylbenzoat in kastanienbraunen, quadratischen oder oblongen Tafeln, sintert von 325° an und schm. bei 330—333°; fast unl. in A.; etwas besser l. in Eg.; wird von HJ + P oder KOH zu Isoäthindiphtalid reduziert. Erwärmt man die Lsg. des letzteren in rauch. HNO_3 längere Zeit auf 100°, so bildet sich ein farbloses, N-haltiges Krystallpulver, bezw. Phtals. — Eine wie das Äthindiphtalid $C_{18}H_{10}O_4$ zusammengesetzte gelbe Verb., für welche sie u. a. auch Formel II. in Betracht ziehen, erhielten Knorr und Scheidt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1167; C. **94**. I. 1148) beim Erhitzen von Dibenzoylbernsteinsäureester auf 270—290°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1272—86. 13/6. [25/4.*] I. Chem. Institut d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Br. Pawlewski, *Erwiderung in bezug auf das Allofluoresceïn.* Von seinem *Allofluoresceïn*, $C_{26}H_{18}O_4$, das er früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2360; C. **95**. II. 1074) als weifses, amorphes Pulver beschrieben hatte, teilt Vf. jetzt mit, dafs es sich u. Mikr. als krystallinisch erwies, und dafs man auch gelbliche Proben dieser Substanz durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130—150° in mkr.-rhombische Tafeln mit scharf abgestumpften Kanten umwandeln kann, deren Lsgg. schön fluoreszieren. Da das Allofluoresceïn sich weder acetylieren, noch benzoylieren läfst, hält Vf. an der l. c. gegebenen Formel fest und betont, dafs man kein Recht habe, wie R. Meyer es kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 510; C. **98**. I. 978) gethan hat, diese Substanz zu den „Körpern problematischer Natur" zu rechnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1302. 13/6. [11/5.] Lemberg.) Stelzner.

Julius Tafel, *Reaktionsfähigkeit organischer Ammoniumsalze.* In der vom Vf. kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1152; C. **98**. II. 34) über den gleichen Gegenstand veröffentlichten Arbeit mufs es l. c. Zeile 9 von unten heifsen: „wir haben ..... eine vollkommene Indifferenz des Benzolkernes dieser Salze den beiden Halogenen gegenüber beobachtet". — Das *Phenyltrimethylamoniumbromid*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)_3Br$, als Ganzes ist gegen Br nicht indifferent, sondern vereinigt sich mit demselben zu Perbromiden, von welchen das *Tribromid*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)_3Br_3$, analysiert wurde. Rotgelbe, luftbeständige Nadeln aus A., F. (unscharf) 112°; entfärbt sich beim Erwärmen seiner Acetonlsg. unter Rückbildung des Monobromids. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1349. 13/6. [31/5.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.) Stelzner.

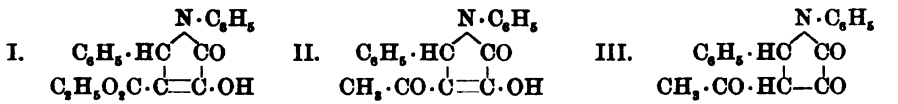
Robert Schiff, *Über die tautomeren Formen der α-Ketonsäureester.* Wie Vf. kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 602; C. **98**. I. 1097) gezeigt hat, besitzt das

Na-Äthylat kräftig enolisierende Wirkung; es lag deshalb die Vermutung nahe, daſs die mittels $Na \cdot OC_2H_5$ synthetisierten α-Ketonsäureester, wie Oxalessigester, Acetylbrenztraubensäureester u. a. m., die Enolform darstellen, welche bisher meist nur für die Metallsalze dieser Ester angenommen worden ist. Daſs die freien Ester jedoch thatsächlich die Enolform repräsentieren, d. h. Ester ungesättigter Oxyss. sind, folgt aus den spektrometrischen Unterss. derselben durch BRÜHL (J. pr. Chem. **50**. 160. 177. 203; C. **94**. II. 643), aus ihrer Eigenschaft, sich in Benzollsg. mit äth. $FeCl_3$ intensiv zu färben u. ihrer Fähigkeit, sich mit Chloral zu *Chloraliden* zu verbinden, ähnlich wie Äthylidenmilchsäureester, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOC_2H_5$, mit dem Trichloraldehyd das Chloralid I. liefert (WALLACH, LIEBIG's Ann. **193**. 1; C. **78**. 644). — *Acetylbrenztraubensäurechloralid (Chloralid der Acetonoxalsäure)* (II.) bildet sich,



wenn man *Acetylbrenztraubenester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(OH)COOC_2H_5$, mit 3 Mol. wasserfreiem Chloral im Rohr 2 Stdn. auf 100° erhitzt; harte, glänzende Kryställchen aus Bzl., F. 137—138°; zl. in h. W., A., Ä., sd. Bzl.; swl. in Lg., k. Bzl. — *Benzoylbrenztraubensäurechloralid (Chloralid der Acetophenonoxalsäure)* (III.) aus *Benzoylbrenztraubenester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot COOC_2H_5$, durch zweistündiges Erhitzen mit 3 Mol. Chloral auf 150° gewonnen; derbe Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 197 bis 198°. — Oxalessigester gab ein öliges Chloralid. — Die ohne Na-Äthylat dargestellte *Brenztraubensäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$, scheint dagegen eine wahre Ketons. zu sein, da sie sich mit $FeCl_3$ nicht färbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1304—6. 13/6. [12/5.] Pisa.) STELZNER.

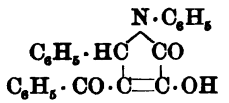
Robert Schiff und **L. Gigli**, *Einwirkung von Benzalanilin auf ungesättigte α-Oxysäureester*. R. SCHIFF u. BERTINI haben gezeigt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 601; C. **97**. I. 910), daſs sich Acetessigester und Oxalessigester mit Benzalanilin und ähnlichen Basen zu Diketodihydropyrrolen verbinden; nach neueren Beobachtungen von R. SCHIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 205. 601; C. **98**. I. 603. 1097; vgl. auch das voranstehende und folgende Ref.) sind diese und verwandte Ester jedoch als ungesättigte α-Oxysäureester anzusehen; man wird deshalb auch die Kondensationsprodd., welche in Benzollsg. mit äther. $FeCl_3$ rote Färbungen geben, besser als *Oxypyrrolone* auffassen und z. B. der Verb. aus Oxalessigester, $C_2H_5O_2C \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2C_2H_5$, und Benzalanilin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, die Formel I. geben. — Durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen der Komponenten auf dem Wasserbade



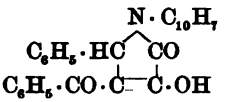
wurden jetzt noch folgende Körper erhalten: *Acetodiphenyloxypyrrolon* (II.), aus Acetonoxalsäureester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2C_2H_5$, und Benzalanilin. Nadeln aus Amylalkohol; F. 239—240°; swl.; liefert beim Erwärmen mit $NH_2 \cdot OH$ und A. das sich von der isomeren Ketoform, dem *Acetodiphenyldiketodihydropyrrol* (III.) ableitende swl. *Oxim*, $C_{18}H_{15}NO_2(: N \cdot OH)$, vom F. 213—215°. — *Benzoyldiphenyloxypyrrolon* (IV.), aus Acetophenonoxalester, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2C_2H_5$, u. Benzalanilin; gelblich-weiſse, wl. Krystalle aus viel A.; zers. bei 250—252°. — *Benzoyldi-*

phenyldiketodihydropyrroloxim, $C_{28}H_{17}NO_3(:N\cdot OH)$, zers. bei 213—215°. — *Benzoylphenyl-β-naphtyloxypyrrolon* (V.), aus Acetophenonoxalester und Benzal-β-naphtylamin, $C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_{10}H_7$; Krystalle aus Xylol; zers. bei 252—254°. — Der *Benzalacetonoxalsäureester*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2C_2H_5$, wird als gelbes Na-

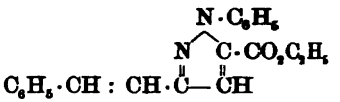
IV.



V.

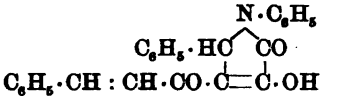


VI.

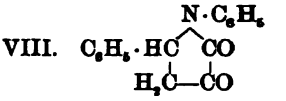


Salz durch Zufügen eines äquimolekularen Gemisches von Benzalaceton und Oxalester zu einer gut gekühlten, absol. alkoh. Lsg. von Na-Äthylat erhalten; der freie Ester bildet schwefelgelbe, dicke, zentimeterlange Nadeln aus A., schm. bei 84° und ist ll., mit Ausnahme von W.; mit Phenylhydrazin in Eg. erwärmt, liefert er den *Phenylstyrylpyrazolcarbonsäureäthylester* (VI.) (schwach graurötlich gefärbte Krystalle

VII.



VIII.



aus verd. A.; F. 120°), während er sich in Bzl. mit Benzalanilin zum *Diphenylcinnamyloxypyrrolon* (VII.) vereinigt, einer gelblichen, krystallinischen M., die swl. ist u. bei 230—231° schm. — Das *Diphenyldiketodihydropyrrol* (VIII.), aus Brenztraubens. und Benzalanilin in Bzl. nur schwierig als gelbliches, sich bei 147—148° zers. Pulver erhältlich, färbt sich nicht mit $FeCl_3$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1306—10. 13/6. [12/5.] Pisa.) STELZNER.

Robert Schiff, *Über einige tautomere Formenpaare.* Vf. hat die von ihm gemachte Beobachtung (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 207. 608; C. **98**. I. 603. 1097, und die beiden voranstehenden Referate), daſs sehr geringe Mengen Na-Äthylat stark enolisierend, Spuren von Piperidin dagegen stark ketisierend wirken, an den folgenden Ketonss. und Ketonen weiter erprobt: Der *Äthylidenacetessigester*, $CH_3\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2C_2H_5]_2$, dessen Darst. nach KNOEVENAGEL (LIEBIG's Ann. **281**. 104; C. **94**. II. 659) nicht leicht ist, läſst sich bequem erhalten, wenn man unter Wasserkühlung 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Acetaldehyd mit etwa 2 Vol. A. mischt, etwas Piperidin hinzufügt und nach 24 Stdn. mit Eisstückchen + W. fällt; die hierbei entstehende Ketoform vom F. 78—79° wandelt sich beim Kochen in alkoh. Lsg. oder bei der Einw. von Na-Äthylat in die Enolform um, welche glänzende Nadeln bildet, mit $FeCl_3$ eine starke, dunkelviolette Färbung giebt, sich aber beim Trocknen wieder ketisiert. — Die Fixierung der in Rede stehenden Substanzen in der Enol-, der Keto- oder Keto-Enol-Mischform, die bislang nur mit Benzalanilin ausgeführt wurde, läſst sich mit vielen ähnlichen Kondensationsprodd. aromatischer Aldehyde (jedoch nicht mit Salicylaldehyd) und aromatischen Aminen durchführen; so liefert der *Acetessigester* z. B. *mit Benzal-β-naphtylamin*, $C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_{10}H_7$, nach bekannten Methoden: die Enolform, $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CO_2C_2H_5):C(OH)\cdot CH_3$ (weiſser krystallinischer Nd. aus Bzl. + Lg. vom F. 100—101°), u. die Ketoform (*α-Acetyl-β-β-naphtylaminohydroximmtsäureester*, $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2C_2H_5$, vom F. 74—75°; aus diesen spalten Spuren von Na-Äthylat das β-Naphtylamin ab, unter B. des kürzlich beschriebenen *Phenylcarbinolacetessigesters*, $C_{12}H_{16}O_4$. — Der *Acetondicarbonsäureester*, $C_2H_5O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, welcher sich in Bzl.-lsg. mit äther. $FeCl_3$ tiefrot färbt, ist ein Gemisch von Keto- und Enolformen; er vereinigt sich mit 2 Mol. Benzalanilin. Ketoform des Additionsprod., $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot$

$C_6H_5)\cdot CH(CO_2C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(CO_2C_2H_5)\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$, mikrokrystallinische *weiße* M. vom F. 117—118°. — Die Keto-Enol-Form schm. bei 134°. — Die Enolform, $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2C_2H_5)\cdot C(OH):C(CO_2C_2H_5)\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$, ließ sich, da schon Spuren von Na-Äthylat die Vereinigung der Komponenten verhindern, nur so bereiten, daß man auf das Benzanilin das Doppelte der erforderlichen Menge Acetondicarbonsäureester in Benzollsg. einwirken ließ, wobei sich erfahrungsgemäß vorwiegend die Enolform bildet; die mikrokrystallinische swl. M. schm. bei 139°. — Mit Benzaldehyd vereinigt sich der Acetondicarbonsäureester in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Piperidin zur Ketoform des *Benzaldiacetoncarbonsäureesters*, $C_6H_5\cdot CH\cdot[CH(CO_2C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5]_2$; Krystalle vom F. 130°, die sich schon beim Umlösen aus A. teilweise wieder in die Komponenten spalten. — Das mit Hilfe von Na-Äthylat dargestellte, sich mit $FeCl_3$ intensiv färbende, also jedenfalls stark enolisierte *Acetylaceton*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, gab mit Benzalanilin ein Kondensationsprod. in drei Formen: Ketoform, $C_6H_5CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$; F. 83—84°; färbte sich auch in Bzl. mit äther. $FeCl_3$ schwach rötlich. — Keto-Enol-Form, F. 103°; färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv rot. — Enolform, $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C(CO\cdot CH_3):C(OH)\cdot CH_3$. Glänzende Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 109°; $FeCl_3$-Rk. tief dunkelrot. — Nach KNOEVENAGEL (LIEBIG's Ann. **281**. 80; C. **94**. II. 659) dargestelltes *Benzaldiacetylaceton*, $C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3)_2$ ist reine Ketoform; diese enolisiert sich beim kurzen Erwärmen mit A., giebt dann mit $FeCl_3$ eine intensiv rotviolette Färbung, geht aber beim Trocknen wieder in die Ketoform zurück. — *Benzoylaceton*, das, seiner Darst. und dem Verh. gegen $FeCl_3$ nach, im wesentlichen aus der Enolform, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:C(OH)\cdot CH_3$, besteht, liefert mit Benzalanilin + Piperidin die Ketoform, $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$, bez. ein Polymeres derselben in Form eines amorphen, in Bzl. fast unl. Körpers vom F. 172—173° oder unter Zusatz von Na-Äthylat die Enolform, $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C(CO\cdot CH_3):C(OH)\cdot CH_3$, in Gestalt einer harten, weißen Krystallmasse vom F. 83—84°, die sich mit $FeCl_3$ tief dunkelrot färbt; eine Keto-Enol-Mischform war nicht erhältlich.

Bei der Unters. der Wirkung tautomerisierender Agenzien auf einfache Ketone, wie Benzalaceton, Dibenzalaceton und deren Abkömmlinge, ergab sich, daß schon Spuren von Na-Äthylat diese Verbb. in Benzollsg. rasch u. vollständig in hochschmelzende, polymere Körper umwandeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1388—95. 13/6. [25/5.] Pisa.) STELZNER.

A. Piutti und **R. Piccoli**, *Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf p- und m-Oxydiphenylamin.* Wie PIUTTI früher (Gaz. chim. ital. **13**. 542; LIEBIG's Ann. **227**. 181; C. **85**. 226) gezeigt hat, führt die Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit sekundären Aminen entweder zu substituierten Phtalaminsäuren, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NR_2$, oder zu Tetraalkyldiaminophtalsäureanhydriden der Form $C_6H_4<\begin{matrix}C(NR_2)_2\\CO—O\end{matrix}$; die Vereinigung des Phtalsäureanhydrids mit m-Amino- oder m-Alkylaminophenolen bei Ggw. von wasserentziehenden Mitteln wird seit 1887 in der Technik zur Darst. der Rhodaminfarbstoffe benutzt. — Beim Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit p-Oxydiphenylamin, $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$, erhielten Vff. bei Anwendung gleicher Mol. die *p-Oxydiphenylphtalaminsäure*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$[4]. Farblose oder schwach gelbliche Prismen aus verd. A.; F. 191—192°; unl. in W.; ll. in A., Ä., Essigs.; l. in w. Salpeters. mit gelber, in konz. Schwefels. mit intensiv blauer, auf Zusatz von W. oder A. wieder verschwindender Farbe. — Ag-Salz, $C_{20}H_{14}NO_4\cdot Ag + 3^1/_2H_2O$. — Cu-Salz, $(C_{20}H_{14}NO_4)_2Cu + 4H_2O$. — Äthylester, aus dem Ag-Salz + C_2H_5J; seidenglänzende, zu Büscheln vereinte Nadeln; F. 166—168°. — *p-Methoxydiphenylphtalaminsäure*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$, aus dem K-Salz und CH_3J in alkoh. Lsg.; fällt aus A. durch W. amorph aus; F. 90—92°;

unl. in Wasser; ll. in Alkohol, Äther, Aceton. — Ag-Salz, $C_{21}H_{16}NO_4Ag$; etwas l. in W. — Die analog dargestellte *p-Äthoxydiphenylphtalaminsäure*, $C_{22}H_{19}NO_4$, schm. bei 80—82°. — Die drei letgenannten Substanzen geben mit konz. Schwefels. erhitzt eine blaue Lsg., die durch A. oder W. entfärbt wird; ebenso verhalten sich die Acetyl- und Benzoylprodd., die in A., Ä., Essigs. sll., in W. unl. sind. — Bei der Einw. von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 2 Mol. Amin lieſsen sich keine gut definierten Körper erhalten. — Durch Verschmelzen gleicher Mol. Phtalsäureanhydrid u. m-Oxydiphenylamin entstand unter Violettfärbung der M. bei 120° die *m-Oxydiphenylphtalaminsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH^3$, krystallinische, in A. l. Krusten, die sich bei 185° violett färben und bei 191—192° schm.; K- und Na-Salz sind in W. zll., das NH_4-Salz weniger, die Salze der Schwermetalle unl. — Ag-Salz, $C_{20}H_{14}NO_4 \cdot Ag$. Voluminöser, weiſser Nd. — Äthylester, $C_{22}H_{19}NO_4$. Glänzende, krystallinische Krusten; schm. bei 155—157° zu einer violetten Fl. — *m-Methoxydiphenylphtalaminsäure*, $C_{21}H_{17}NO_4$; schm. bei 95—98°, verfärbt sich bei 120°; ll. in A., Ä., Aceton. — Die zugehörige *Äthoxyverbindung*, $C_{22}H_{19}NO_4$, schm. bei 90° und färbt sich bei 118° violett. — Acetyl- u. Benzoylderivat liefern beim Erwärmen mit konz. Schwefels., dagegen nicht beim Erhitzen über den F. Farbstoff. — Erhitzt man die m-Oxydiphenylphtalaminsäure mit wasserentziehenden Mitteln oder über ihren F., so spaltet sie Phtalsäureanhydrid ab u. geht in ein *Diphenylrhodamin* über nach folgender Gleichung:

$$2\,\underset{\dot{C}OOH}{C_6H_4 \cdot CO \cdot N}\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4 \cdot OH\end{matrix} = \underset{\dot{C}OOH}{C_6H_4 \cdot C}\!\leqslant\!\begin{matrix}C_6H_3\text{—}NH \cdot C_6H_5\\ >O\\ C_6H_3\text{—}N \cdot C_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_4\text{—}CO\\ |\qquad\quad |\\ CO\text{——}O.\end{matrix} + 2H_2O.$$

Der gleiche Farbstoff entsteht beim Verschmelzen von 1 Molekül Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. m-Oxydiphenylamin bei 150—160°; nebenher wurde in einem Falle *Phenylphtalimid*, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N \cdot C_6H_5$, glänzende, abgeplattete Nadeln vom F. 207°, beobachtet. Das Rhodamin scheidet sich aus viel A. in Form canthariden-grüner kleiner Krystalle ab, die bei 260—262° unter teilweiser Sublimation schm.; wl. in Ä., etwas leichter in Bzl., CS_2; l. in 25%ig. KOH mit indigblauer Farbe, die beim Zusatz von W. in weinrot übergeht, während sich rotviolette MM. abscheiden. Das Chlorhydrat fällt in Form violetter, metallisch glänzender Kryställchen beim Zufügen von verd. Salzs. zu den farblosen Lsgg. des Rhodamins in Bzl. oder CS_2 aus. — Die intensiv violette alkoh. Lsg. verblaſst etwas auf Zusatz von Br und scheidet dann violette Flocken ab. — Das Acetat bildet fuchsinähnliche Krystalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1327—33. 13/6. [März.] Univ. Neapel.) STEZNER.

H. J. Taverne, *Über die Einwirkung der Salpetersäure auf einige aromatische Amide bei gewöhnlicher Temperatur.* Vf. hat früher gezeigt, daſs Salpeters. bei sehr kurzer Einw. und bei 0° aus den einfachen wie substituierten Amiden der Benzoës. die analogen m-Nitroverbb., aus denjenigen der Phenylessigs. u. Phenylpropions. dagegen die p-Nitroverbb. bildet, wobei die Amidogruppen stets intakt bleiben. Läſst man die Salpeters. auf Benzamid oder Methylbenzamid oder deren m-Nitroderivate dagegen bei gewöhnlicher Temperatur wirken, so entsteht, wie Vf. jetzt gefunden hat, Stickstoffoxydul. Auſserdem wurde beim Benzamid m- und o-Nitro-, beim m-Nitrobenzamid nur m-Nitrobenzoës. erhalten. — Dasselbe Resultat wurde bei den monomethylierten Verbb. erhalten, nur bildet sich dort noch Methylnitrat. Aus Dimethylbenzamid und dessen m-Nitroverb. entstehen die gleichen SS., an Stelle von Stickstoffoxydul dagegen Dimethylnitramin. Dinitroprodd. konnten nicht erhalten werden. Bei Einwirkung der Salpeters. bei gewöhnlicher Temperatur auf die gleichen Derivate der Phenyl-, bezw. p-Nitrophenylessigs. wurden die analogen Prodd. auſserdem aber 1,2,4-Dinitrophenylessigs. gebildet.

In ganz gleicher Weise entstand aus den Amiden der Phenyl- oder p-Nitrophenylpropins. neben Stickstoffoxydul, bezw. Dimethylnitramin 1.2.4.-Dinitrophenylpropions. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 190—96. [März.] Leiden. Univ.-Lab.) POSNER.

A. Junghahn, *Über eine neue Bildungsweise von α-m-Xylylsulfaminsäure.* Durch Einleiten von SO_2 in α-m-Xylidin entsteht nach DRP. 56 322 ein Salz $(C_8H_{11}N)_2SO_2$, welches sich sehr leicht zers. Wird die Krystallmasse, welche bei diesem Verf. entsteht, direkt auf 170—180° im Rohr erhitzt, so erhält man nach der Gleichung:

$$4C_6H_3{<}^{(CH_3)_2}_{NH_2} + 3SO_2 = 2\left(C_6H_3{<}^{(CH_3)_2}_{NH\cdot SO_3H},\ C_6H_3{<}^{(CH_3)_2}_{NH_2}\right) + S.$$

Schwefel u. das *α-m-Xylidinsalz* der *α-m-Xylidinsulfaminsäure*, F. 169—170°. Dasselbe Salz entsteht durch Einw. von Schwefelsäurechlorhydrin auf α-m-Xylidin:

$$3C_6H_3{<}^{(CH_3)_2}_{NH_2} + SO_2HCl = C_6H_3{<}^{(CH_3)_2}_{NH\cdot SO_3H}, C_6H_3{<}^{(CH_3)_2}_{NH_2} + C_6H_3{<}^{(CH_3)_2}_{NH_2\cdot HCl}.$$

Das Salz bildet krystallwasserfreie Nadeln aus W., spaltet beim Erhitzen mit konz. $HCl\cdot H_2SO_4$ ab; wird durch NH_3 in das Ammoniumsalz übergeführt. Das Ammonsalz kann man in wss. Lsg. durch Ausäthern vom Xylidin befreien und nach dem Konzentrieren durch rauchende HCl bei Zimmertemperatur in freie *α-m-Xylylsulfaminsäure*, rötliche Nadeln, zll. in W. und A., fast unl. in Bzl., Lg., Chlf. und Ä. überführen. (Österr. Chemiker-Ztg. **1**. 55—57. 15/5. Berlin-Charlottenburg.) FROMM.

C. Paal, *Berichtigung in bezug auf freie aromatische Sulfaminsäuren.* Prioritätsreklamation gegenüber JUNGHAHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1234; C. **98**. II. 35) bezüglich der Darst. freier aromatischer *Sulfaninsäuren* unter Hinweis auf Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1241. **28**. 3160. **30**. 869 (C. **94**. II. 36; **96**. I. 436. **97**. I. 1027). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1327. 13/6. [26/5.] Erlangen.) STELZNER.

S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, *Einwirkung der methylalkoholischen Salzsäure auf einige Phenylimide zweibasischer Säuren.* Durch Einw. methylalkoh. Salzs. hatten die Vff. früher aus Maleïnanil den Methylester des Maleïnsäuremonophenylamids erhalten:

$$\begin{matrix}CH{-}CO\\ \|\\ CH{-}CO\end{matrix}{>}NC_6H_5 + CH_3OH = \begin{matrix}CH{-}CONHC_6H_5\\ \|\\ CH{-}COOCH_3\end{matrix}.$$

Es zeigt sich nun, daſs diese Rk. nicht für die Imide zweibasischer SS. allgemein ist. Succinanil, Monochlorsuccinanil und wahrscheinlich alle Anile der substituierten Bernstein- und Maleïnsäuren bilden die analogen Amidester; Succinimid, Succinbenzylimid, Camphorimid, Phtalimid und Phtalanil bleiben dagegen unter den gleichen Bedingungen unverändert. *Maleïnsäurephenylamidmethylester*, $\begin{matrix}CH\cdot CONHC_6H_5\\ \|\\ CH\cdot COOCH_3\end{matrix}$. Man kocht Maleïnanil mit salzs.-haltigem Methylalkohol, verd. mit W. und schüttelt mit Ä. aus. Das zurückbleibende Öl wie in Bzn. gel. und letzteres freiwillig verdunsten gelassen. Farblose Tafeln vom F. 77—79°, die sich bei 145—150° zersetzen, ll. in A., Aceton, Ä., zll. in Bzn., wl. in PAe. l. in h. W. Beim Kochen mit W. geht er erst in Maleïnanil und dann in Phenylasparaginanil über. Beim Verseifen mit Kalilauge entsteht Maleïnphenylamids.; Anilin bildet in alkoh. Lsg. Phenylasparaginanil. *Bernsteinsäurephenylamidmethylester*, $\begin{matrix}CH_2\cdot CONH\cdot C_6H_5\\ |\\ CH_2\cdot COOCH_3\end{matrix}$. Entsteht in analoger Weise. Farblose Nadeln. F. 97—99°. Derselbe Ester ist schon früher aus dem Chlorhydrat

des Bernsteinsäurephenylisoimids erhalten worden. *Monochlorbernsteinsäurephenylamidmethylester*:

$$\begin{matrix} CHCl\cdot CONHC_6H_5 \\ CH_2\cdot COOCH_3 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_2\cdot CONHC_6H_5 \\ CHClCOOCH_3 \end{matrix}$$

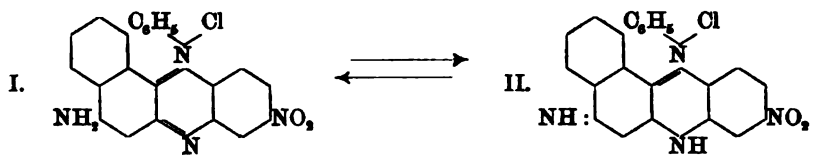
wird in gleicher Weise erhalten. Farblose Nadeln oder Tafeln. F. 101—103°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 197—201. [April.] Delft-Amsterdam.) POSNER.

Ludwig Gattermann, *Über den Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinsäurerest.* Wird die stark saure Lsg. eines Diazosulfates mit SO_2 gesättigt und dann mit fein verteiltem Kupfer behandelt, so entsteht die entsprechende Sulfinsäure:

I. $C_6H_5\cdot N_2\cdot SO_4H + H_2SO_3 = C_6H_5\cdot N_2\cdot SO_2H + H_2SO_4$.

II. $C_6H_5N_2\cdot SO_2H + Cu$ (od. H_2SO_3) $= C_6H_5\cdot SO_2H + N_2 + CuO$ (od. H_2SO_4). (Verh. d. Vers. dtsch. Ntf. u. Ärzte **1897**. 83—84. 21/9*. 1897. Braunschweig.) FROMM.

F. Kehrmann, *Über tautomere Axoniumsalze.* Wie früher von Vf. berichtet wurde, vermag ein Hydroxylderivat des Phenylisonaphtophenazoniums in zwei isomeren Formen aufzutreten. In neuerer Zeit hat Vf. in Gemeinschaft mit H. JACOB auch Salze einer Phenylisonaphtophenazoniumbase entdeckt, welche in zwei ineinander überführbaren Formen auftreten:



Beide Formen entstehen bei der Darst. und werden durch Krystallisation aus 20%iger HCl getrennt. Form II., rotbraun, ist unl. in HCl, Form I., dunkelgrüne Prismen, dagegen l. in HCl. Durch konz. H_2SO_4 geht II. in I. über, durch viel W. wird in H_2SO_4-Lsg. I. wieder in II. verwandelt. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1897**. 93—94. 23/9.* 1897. Braunschweig.) FROMM.

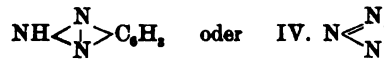
M. Betti, *Über einige Derivate des Aminoazobenzols.* Aminoazobenzol, mit verschiedenen Verbb. auf dem Wasserbade erwärmt, liefert teils Additions-, teils Substitutionsprodd. Mit Chloral entsteht *Chloralaminoazobenzol*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHOH\cdot CCl_3$, kanariengelbe Blättchen aus Lg., F. 127°, l. in Bzl., sll. in A. und Ä., welches durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Chloral und *Acetaminoazobenzol*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$, goldglänzende Krystalle aus W.-A., F. 144°, gespalten wird. Mit Butylchloral wird analog *Butylchloralaminoazobenzol*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHOH\cdot CCl_3\cdot CHCl\cdot CH_3$, orangegelbe Schüppchen aus Lg., F. 96—97°, gebildet. Mit Furfurol tritt Kondensation ein zu *Furylaminoazobenzol*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_4H_3O$, granatrote Nadeln aus A., F. 129—130°, ebenso mit Salicylaldehyd zu *Salicylidenaminoazobenzol*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$, rötliche Schüppchen aus A., F. 155°. Ameisensäureester wirkt unter Abspaltung von A. und B. von *Formylaminoazobenzol*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$, gelbbraune Krystalle aus W.-A., F. 162°. Mit Allylsenföl entsteht endlich der *Allylaminoazobenzolsulfoharnstoff*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 133—134°. (Gaz. chim. ital. **28**. I. 241—45. 6/6. [16/4.] Pisa. Lab. d. Prof. SCHIFF.) FROMM.

John Leathart Heinke, *Über das Verhalten des Diazomethans gegen einige Nitramine und aromatische Nitrokörper.* Die Fortführung der Untersuchung von v. PECHMANN u. DEGNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 646; C. **97**. I. 908) über die

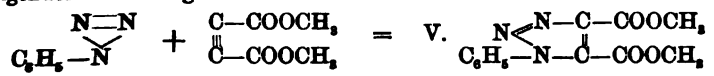
Einw. des Diazomethans auf Nitramine, hat folgendes ergeben: *Nitrourethan*, $NO_2 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$ wird von äther. CH_2N_2 nahezu quantitativ in *Nitromethylurethan*, $NO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, übergeführt. — *Nitramid*, $NO_2 \cdot NH_2$, (THIELE, LACHMANN, LIEBIG's Ann. **288**. 291; C. **96**. I. 301) liefert als Hauptprod. *Dimethylnitramid*, $NO_2 \cdot N(CH_3)_2$, in geringerer Menge dessen von FRANCHIMONT u. UMBGROVE (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 211; C. **96**. II. 705) beschriebenes Isomeres u. ein N-haltiges Öl vom Kp. 110—115°. — Bei der Einw. von Diazomethan auf Nitroverbb. wird die NO_2-Gruppe gewöhnlich nicht angegriffen, z. B. im Nitromethan, Nitrobenzol, Nitrotoluol, p-Bromnitrobenzol, Bromdinitrobenzol, Trinitromesitylen; Trinitro-m-xylol reagiert nur schwer, leichter dagegen symm. Trinitrobenzol u. diejenigen seiner Derivate, die noch H-Atome im Benzolkern enthalten. Letztere Rk. ist jedoch sehr wenig glatt: es wirken 4 oder 3 Mol. CH_2N_2 ein, von welchen eines addiert wird, während die übrigen ihren N als solchen abgeben; Methylierung im Kern findet nicht statt; die erhaltenen Prodd. zeigen die LIEBERMANN'sche Rk.; SS. wirken unter Abspaltung von N_2O_3 ein und liefern Substanzen, die gleichzeitig Phenole u. schwache Basen sind u. Oxydationsmitteln widerstehen. — Von derartigen Körpern wurden erhalten aus symm. Trinitrobenzol: *Verb.*, $C_{10}H_{11}N_5O_6$. Rhombische Tafeln verd. Aceton oder Essigs.; F. 194—195° unter Zers.; unl. in W., Lg.; wl. in Essigester, $CHCl_3$, Ä.; l. in A., Bzl., Nitrobenzol; geht beim Schütteln mit starkem alkoh. KOH in eine *Base*, $C_{10}H_{10}N_4O_4$ (oder $C_{10}H_{12}N_4O_4$) über, die aus verd. A. oder W. in schimmernden Tafeln vom F. ca. 164—165° herauskommt, von kochenden Alkalien unter Rotfärbung zers., dagegen von N_2O_3, Reduktions- und Oxydationsmitteln nicht oder nur wenig angegriffen wird. — *Verb.*, $C_{10}H_{11}N_5O_6$, aus symm. Trinitrotoluol. Gelbe Nadeln aus Essigs.; F. 177°. — Aus Pikrylchlorid, $C_6H_2Cl(NO_2)_3^{2,4,6}$, erzeugt Diazomethan in lebhafter Rk. eine *Verb.*, $C_8H_8N_5O_6Cl$ (oder $C_9H_{10}N_5O_6Cl$). Hellgelbe Nadeln aus Essigs., F. 176—177°; l. in A., Bzl., Essigester, $CHCl_3$; unl. in W., Lg.; wird von alkoh. Salzs. unter Entw. von N_2O_3 glatt in das Chlorhydrat einer *Base*, $C_9H_7ClN_4O_4$ (oder $C_9H_9ClN_4O_4$) übergeführt, welche sich aus Essigs. oder verd. A. in gelblichen Nadeln vom F. 179—180° abscheidet u. mit SS. oder Basen gut krystallisierte Salze liefert. — Acetylprod. Nadeln aus Essigs.; F. 156—157°. — Symm. Trinitrobenzoësäureester reagiert lebhaft mit Diazomethan, doch sind die Reaktionsprodd. schwer faßbar. — *Trinitrophenylacetat*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot O \cdot COCH_3$, gab eine *Verb.*, $C_{11}H_{11}N_5O_7$. Gelbliche hexagonale Prismen aus Essigs.; F. 144°; in den meisten Solvenzien l.; entfärbt $KMnO_4$; wird leicht verseift. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1395—1400. 13/6. [31/5.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

A. Michael, F. Luehn und **H. H. Higbee**, *Über die Bildung von Imido-1,2-diazolderivaten aus aromatischen Aximiden und Acetylencarbonsäureestern.* Die von BLADIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 545; C. **93**. I. 646) durch Oxydation von Azimidotoluol erhaltene Triazoldicarbonsäure kann nach einer der beiden folgenden Formeln:

konstituiert sein, je nachdem man für Azimidotoluol die Formel:



annimmt. Die Vff. entscheiden diese Frage zu Gunsten der Formeln II. und IV., indem sie nachweisen, daß der aus Phenylazimid und Acetylendicarbonsäureester nach folgender Gleichung:



entstehende *n-Phenylimido-1,2-diazoldicarbonsäureester* (V.) durch Abspaltung des Phenyls eine mit der von BLADIN erhaltenen identische S. liefert.

Einw. von Phenylazimid auf Acetylendicarbonsäuremethylester. Läfst man beide Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage lang stehen, so erhält man grofse Krystalle des Additionsprodukts. Schneller geht die Rk. bei 100° vor sich, und verd. man zu diesem Zweck den Ester mit dem gleichen Gewicht Tetrachlorkohlenstoff. Der Nd. wird mit Ä. gewaschen und aus A. umkrystallisiert. Der *n-Phenylimido-1,2-diazoldicarbonsäuremethylester* (V.) bildet weifse Nadeln vom F. 127—128° unl. in W., wl. in CCl_4 und Ä. Erhitzt man 24 g des Esters, mit 19,2 g Kali und 60 g 70%igem A. 4 Stdn. auf dem Wasserbad und fällt die eingedampfte Lsg. mit S., so erhält man die *n-Phenylimido-1,2-diazoldicarbonsäure*, $C_6H_5N_3C_2(COOH)_2$. Lange prismatische Nadeln aus W., F. 149—150° unter Zers. zl. in k. W., ll. in A. und k. W. Die Lsg. der S. giebt mit Bariumchlorid, Kadmiumsulfat, Bleinitrat, Calciumchlorid und Silbernitrat weifse, mit Eisenchlorid gelbe krystallinische Ndd. Silbersalz, $C_{10}N_3O_4H_5Ag_2 \cdot H_2O$. Feine weifse Nadeln; wl. in k. W. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Calciumsalz. Weifse, sternförmig gruppierte Prismen.

Erhitzt man die S. bis zur Beendigung der CO_2-Entw. auf 150°, extrahiert die erstarrte M. mit Sodalsg. und krystallisiert den Rückstand aus W. um, so erhält man weifse Krystalle vom F. 55—56°, welche *n-Phenyl-1,2-imidodiazol* von der Zus. $C_6H_5N<\begin{matrix}N—N\\ CH=CH\end{matrix}$ darstellen; zl. in k. W., ll. in h. W. und A. Mit Wasserdampf flüchtig und angenehm aromatisch riechend. Von sehr schwach basischen Eigenschaften. Beim Abdampfen einer salzs. Lsg. bleibt die freie Verb. zurück. Platindoppelsalz, $(C_8H_9N_3)_2PtCl_6 \cdot H_2O$. Lange prismatische Nadeln. Das Wasser entweicht bei 100°.

Überführung von n-Phenylimido-1,2-diazoldicarbons. in Imido-1,2-diazoldicarbons. Durch einfache Oxydation läfst sich die Phenylgruppe nicht eliminieren, die Vff. führen daher zunächst eine Nitro-, bezw. Amidogruppe in diesen Kern ein. Durch direkte Nitrierung des vorherbeschriebenen Methylesters wurde ein Nitroprod. vom F. 204° erhalten, doch war die Ausbeute so gering dafs die Vff. ein nitriertes Prod. synthetisch aus Nitrophenylazimid darstellen mufsten. Eine Lsg. von p-Nitrophenylazimid u. äquivalenten Mengen Acetylendicarbonsäureesters in trocknem Bzl. wurde 8 Stdn. am Rückflufskühler erhitzt, und der hellbraune Nd. mit Bzl. ausgewaschen. *p-Nitro-n-phenylimido-1,2-diazoldicarbonsäuremethylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_3C_2(COOCH_3)_2$. Nadeln aus A., F. 117—118°; wl. in k., ll. in h. Bzl. und h. A. unl. in W. *p-Nitro-n-phenylimido-1,2-diazoldicarbonsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4N_3C_2(COOH)_2$. Man kocht 3 g des Esters mit 2,7 g Kali und 90 g W. ca. 1½ Stdn., bis die Fl. beim Erkalten keinen Ester mehr abscheidet, und versetzt mit Salzs. Fast weifse Platten oder Nadeln aus W. F. 162—163° unter Zersetzung, wl. in k., ll. in h. W. swl. in Salzs. *p-Amido-n-phenylimido-1,2-diazoldicarbonsäure*, $NH_2 \cdot C_6H_4N_3C_2(COOH)_2$. Man trägt 3,5 g der Nitroverb. allmählich in eine w. Lsg. von 9 g Zinnchlorür in 15 g starker Salzs. ein. Das beim Abkühlen ausgeschiedene Salz läfst man 1 Stde. mit überschüssigem Ammoniak stehen und versetzt diese filtrierte Fl., nach dem Verjagen des Ammoniaks mit Essigs. Der strohgelbe Nd. wird aus W. umkrystallisiert. Dicke prismatische Krystalle, unl. in k. W. Der F. ist je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 214—226°. *Imidodiazoldicarbonsäure*, $N_3HC_2(COOH)_2$. Man löst 3 g der Amidos. in 12 g 10%iger Natronlauge, fügt eine warme konz. Kaliumpermanganatlsg. hinzu, zerstört den Überschufs des letzteren durch A., filtriert, dampft die Lsg. ein und versetzt mit Essigs. Der orangegelbe Nd. wird in Salpeters. gel. und mit Silbernitratlsg. versetzt. Das so erhaltene gelbliche Silbersalz erwärmt man mit

verd. Salzs. u. krystallisiert das durch Eindampfen der filtrierten Lsg. erhaltene Prod. um. Prismatische Krystalle, F. 200—201°, die sich als identisch mit BLADIN's *Triazoldicarbonsäure* erwiesen. Eine mit NH_3 neutralisierte Lsg. der S. giebt Fällungen mit $AgNO_3$, $BaCl_2$, $CaCl_2$ und $CuSO_4$. Saures Kaliumsalz, $C_4N_3O_4KH_2$, H_2O. Mikroskopische Nadeln; zl. in k., ll. in h. W. Das W. entweicht bei 100°.

Durch Erhitzen der Nitrophenylimidodiazoldicarbons. auf 160° und Extraktion des Rückstandes mit h. A. erhält man *p-Nitro-n-phenyl-1,2-imidodiazol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2C_2H_2$. Blafsgelbe körnige Krystalle. F. 203—204°, wl. in W., Bzl., A., ll. in Essigester und h. Methyl-A. Durch Reduktion dieser Verb. mit Zinn und Salzs. u. Behandeln der Lsg. des ausgeschiedenen Zinnsalzes mit H_2S entsteht *p-Amido-n-phenyl-1,2-imidodiazol*, $NH_2 \cdot C_6H_4N_2C_2H_2$. Krystalle vom F. 138—139° aus h. W. ll. in h. W. und h. Bzl., wl. in A. und Essigester. Giebt mit SS. leichtlösliche Salze.

Addition von Phenylazimid und Phenylpropiolsäureäthylester. 5 g Phenylazimid, 7,5 g Ester und 15 g trockner Ä., werden im Rohr 16 Stdn. auf 100° erhitzt. Das entstandene Prod. wird aus einem Bzl.-Bzn.-Gemisch umkrystallisiert u. ist *n-Phenylimidophenyl-1,2-diazolcarbonsäureester*, $C_6H_5 \cdot N_2C_2 < \begin{matrix} C_6H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix}$. Nadeln vom F. 134—135°; ll. in Bzl. u. Essigester, wl. in Bzn. Durch Verseifen des Esters mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern erhält man die *n-Phenylimidophenyl-1,2-diazolcarbonsäure*, $C_6H_5N_2C_2 < \begin{matrix} C_6H_5 \\ COOH \end{matrix}$. Weifse Krystalle aus verd. A., F. 183°; wl. in W., ll. in A. Die S. giebt Ndd. mit $BaCl_2$, $MgSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $CdSO_4$. Silbersalz, $C_{14}H_{10}N_2COOAg$. Weifs, amorph, swl. in k. W. Kupfersalz, $(C_{14}H_{10}N_2COO)_2Cu$. Fällt als amorpher Nd., der sich bald in Gruppen von Prismen verwandelt. (Amer. Chem. J. **20**. 377—95. Mai. Tufts Kollege. MASSACHUSETTS.) POSNER.

George Young u. **Benjamin Mitchell Stockwell**, *Bildung von Oxytriazolen aus Semicarbaziden*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **98**. I. 945.) Das durch Einw. von Kaliumcyanat auf salzsaures p-Tolylhydrazin dargestellte *p-Tolylsemicarbazid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ [4 : 1], bildet Blätter, F. 187 bis 188°, ll. in h. Wasser, wl. in k. W., l. in A. Das *Acetyl-p-tolylsemicarbazid*, $C_7H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, bildet farblose, glänzende Tafeln, F. 212,5°, l. in h. W., wl. in A. und Ä. *Benzoyl-p-tolylsemicarbazid*, $C_7H_7 \cdot N(C_7H_5O) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, bildet farblose, glänzende Blätter, F. 218°. Durch Oxydation von p-Tolylsemicarbazid mit Kaliumpermanganat in h. verd. Schwefels. entsteht *p-Tolylazocarbamid*, $C_7H_7 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$; gelbrote Krystalle, F. 142°, ll. in h. W., A. und Ä. Durch Einw. von Ferrichlorid auf eine alkoholische Mischung von p-Tolylsemicarbazid und Benzaldehyd oder durch Erhitzung eines Gemisches von p-Tolylazocarbamid mit Benzaldehyd und Ferrochlorid auf 120—130° entsteht *5-Phenyl-1-p-tolyl-3-hydroxytriazol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{-}N$ / $C_6H_5 \cdot C{=}N$ $>C \cdot OH$, farblose Prismen (aus A.), F. 242°, ll. in h. A., verd. Alkalien, warmen Carbonatlsgg. und h. konz. HCl. Die ammoniakal. Lsg. scheidet beim Eindampfen das reine Triazol ab. FEHLING'sche Lsg. u. Silbernitratlsg. werden nicht reduziert. Das Silbersalz, $C_6H_5(C_7H_7)C_2N_3 \cdot OAg$, ein weifser, flockiger Nd., giebt, mit Jodäthyl erhitzt, *Phenyl-p-tolyläthoxytriazol*, $C_6H_5 \cdot (C_7H_7)C_2N_3 \cdot OC_2H_5$, F. 51—52°, ll. in A., Ä., Bzl. u. w. PAe. Das *Acetylphenyl-p-tolyloxytriazol*, $C_6H_5 \cdot (C_7H_7)C_2N_3O \cdot CO \cdot CH_3$, bildet weifse Nadeln (aus verd. A.), F. 112—113°, ll. in Ä., A. und Eg., wird durch sd. Kaliumcarbonatlsg. und verd. Salzs. verseift. Das aus dem Silbersalz und Benzoylchlorid dargestellte *Benzoylphenyl-p-tolyloxytriazol*, $C_6H_5 \cdot C_7H_7 \cdot C_2N_3O \cdot C_7H_5O$, ist ll. in A. u. krystallisiert daraus in dünnen Tafeln, F. 132°.

Durch Oxydation eines Gemisches von β-Naphtylsemicarbazid, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 225°, mit Benzaldehyd durch Ferrichlorid wurde *5-Phenyl-1-β-naphtyl-*

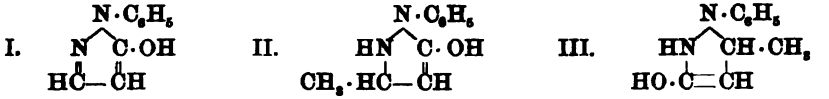
3-hydroxytriazol, $\begin{matrix} C_{10}H_7 \cdot N \cdot N \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_5 \cdot C : N \end{matrix} > COH$, dargestellt. Fast farblose, prismatische Nadeln (aus A.), F. 274—275°, ll. in h. A., ll. in Alkalien, unl. in verd. SS., reduziert nicht FEHLING'sche Lsg. Das Silbersalz, $C_{10}H_7 \cdot (C_6H_5)C_2N_3OAg$, ein gelber, amorpher Nd., giebt mit Äthyljodid ein gelbes, in A. ll. Öl, das nicht krystallisierte. Das *Acetylphenyl-β-naphtyloxytriazol*, $C_6H_5 \cdot (C_{10}H_7)C_2N_3O \cdot C_2H_3O$, bildet aus Bzl. u. PAe. graue, prismatische Nadeln, F. 142—143°, ll. in Ä. u. Bzl., l. in A., wl. in PAe. *Benzoylphenyl-β-naphtyloxytriazol*, $C_6H_5 \cdot (C_{10}H_7)C_2N_3O \cdot C_7H_5O$, ist ein schwach gelbes, krystallinisches Pulver, F. 141—142°, l. in h. A., zl. in k. A., wl. in Ä.

Aus salzsaurem m-Nitrophenylhydrazin wurde durch Einw. von Kaliumcyanat das *m-Nitrophenylsemicarbazid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, bereitet; dünne Nadeln (aus A.), F. unter Zers. 195°, ll. in h. W. und A., wl. in sd. Ä. und Bzl. *Benzoyl-m-nitrophenylsemicarbazid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, krystallisiert aus A. in farblosen, glänzenden Tafeln, F. 188—189°, ll. in sd. A., fast unl. in Ä. und Bzl. Durch Kaliumpermanganat wird das Semicarbazid in *m-Nitrophenylazocarbamid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$, übergeführt; rote Krystalle, F. 168—169°, zl. in h. W. und Bzl., ll. in sd. A. und Ä. Durch Kondensation des Azocarbamids mit Benzaldehyd durch Ferrochlorid oder durch Oxydation des Gemisches aus Semicarbazid und Benzaldehyd mit Ferrichlorid erhält man das *5-Phenyl-1-m-nitrophenyl-3-hydroxytriazol*, $\begin{matrix} NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N — N \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_5 \cdot C = N \end{matrix} > C \cdot OH$, gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 235°, ll. in h. A. und Ä., wl. in sd. Bzl., ll. in verd. Alkalien und warmen Carbonatlsgg., l. in w. konz. Salzs., wird durch W. unverändert ausgefällt, reduziert in alkal. Lsg. nicht FEHLING'sche Lsg. Das Silbersalz, $NO_2 \cdot C_{12}H_9 \cdot C_2N_3OAg + H_2O$, ist ein gelber Nd. *Acetyl-m-nitrodiphenyloxytriazol*, $NO_2 \cdot C_{12}H_9 \cdot C_2N_3O \cdot C_2H_3O$, krystallisiert aus A. in Prismen, F. 130—132°, ll. in h. Ä., A. und Bzl., wird leicht verseift. Benzoyl-m-nitrodiphenyloxytriazol, $NO_2 \cdot C_{12}H_9 \cdot C_2N_3O \cdot C_7H_5O$, krystallisiert aus verd. A. in dünnen, weifsen Nadeln, F. 168°, ll. in A. und Ä., wird schwerer verseift, als das Acetylderivat. Das Silbersalz des Oxytriazols giebt mit Jodäthyl *Nitrodiphenyläthoxytriazol*, $NO_2 \cdot C_{12}H_9 \cdot C_2N_3 \cdot OC_2H_5$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 96°, ll. in A., Ä. und Bzl., wird durch sd. SS. oder Alkalien nicht angegriffen. (J. Chem. Soc. London **73**. 368—73. Mai.) BODLÄNDER.

Georges F. Jaubert, *Synthese des Safranins.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1515—18. [23/5*.] — C. **98**. II. 37.) HESSE.

Heinrich Brunner und **Karl Biermann**, *Über die Einwirkung halogensubstituierter aliphatischer Verbindungen auf Phenylhydrazin.* Die Fortführung der Vers. von BRUNNER und LEINS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2584; C. **98**. I. 39) ergab, daſs, wenn man *Phenylhydrazin* mit $CHCl_3$, CCl_4, C_2Cl_6, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot Cl$, $CHBr_3$ oder CHJ_3 mischt und erwärmt, die Rk. fast immer so verläuft, daſs, unter B. der Halogenwasserstoffsalze des Phenylhydrazins, *Anilins* und Ammoniaks, *Phenylisocyanid*, ($C_6H_5 \cdot NC$), HCl und N entstehen. Bei der Einw. von $CHCl_3$ trat Bzl. auf; beim Zufügen von *Trichloressigester* zu Phenylhydrazin in äther. Lsg. bildeten sich neben $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$ ein weiſser, krystallisierter u. ein orangefarbener Körper, über welche noch berichtet werden soll. — Mit Ä. verd. *Chloral*, $CCl_3 \cdot CHO$, lieferte bei gewöhnlicher Temperatur salzsaures Phenylhydrazin, *Benzoylchlorid*, Phenylisocyanid, Anilin, NH_3, NH_4Cl und N; REISENEGGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 661) beobachtete bei der gleichen Rk. weiſse, sehr zers. Krystalle und CAUSSE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 549; C. **97**. II. 111) erhielt unter anderen Versuchsbedingungen Chlordiphenylglyoxal. — *Hexachlorbenzol* und *Benzolhexachlorid* blieben ohne Einw. — Bei der in der Wärme sehr energisch verlaufenden Umsetzung mit *Äthylenbromid*

bildete sich, bei Anwendung von A. als Verdünnungsmittel, nach HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1865; C. **93**. II. 438) unter anderen Basen Diäthylentriphenylhydrazin; Vff., welche die Komponenten unverd. in verschiedenen Mengen miteinander mischten, konstatierten die B. von Phenylhydrazinbromhydrat. — Beim Erwärmen von salzsaurem Phenylhydrazin mit *Chloralhydrat*, $CCl_3 \cdot CH(OH)_2$, in wss. Lsg. entsteht neben NH_4Cl, HCl und W. eine amorphe, gelbrote bis rotbraune *Verbindung*, $C_{28}H_{26}N_7ClO_2$, die bei 145° verkohlt, mit HNO_3 Pikrins., mit alkoh. KOH NH_3 und Isonitril, mit Zn-Staub NH_3, Anilin und Isonitril liefert. — Ag-Salz, $C_{28}H_{24}N_7ClO_2Ag_2$. Hellbrauner Nd. — Äthyläther, $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_5)_2$. Hellgelbes Pulver. — n-Propyläther, $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_3H_7)_2$. Gelbes Pulver. — Acetylverbindung, $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(COCH_3)_2$. Hellbraunes Pulver. — Dibenzoylverb., $C_{28}H_{24}N_7ClO_2 \cdot (COC_6H_5)_2$, durch Kochen mit C_6H_5COCl dargestellt; hellbraune, amorphe M.; l. in Eg., A., Ä., $CHCl_3$, Aceton, Bzl. — Hexabenzoylverb., $C_{28}H_{20}N_7ClO_2(COC_6H_5)_6$, durch Kochen mit Benzoylchlorid unter Druck erhältlich. — Beim einstündigen Erhitzen mit PCl_5 auf 110° entsteht eine *Verbindung* $C_{28}H_{24}N_7Cl_3$, die aus Eg. durch W. als hellbraune M. abgeschieden wird. — Zu einer analogen *Verb.* $C_{28}H_{26}N_7BrO_2$ führte die Einw. von *Bromalhydrat*, $CBr_3 \cdot CH(OH)_2$. Hellgelbes Pulver aus Eg. + W.; l. in A., $CHCl_3$, Eg.; wl. in Ä., Bzl., Lg.; giebt mit Salpeters. Pikrins., mit alkoh. KOH, NH_3, Anilin und Isonitril. — Ag-Salz, $C_{28}H_{24}N_7BrO_2 \cdot Ag_2$. Hellbraun, amorph. — Äthyläther, $C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_2H_5)_2$, und Propyläther, $C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_3H_7)_2$, sind gelbe, amorphe Massen. — Diacetylverb., $C_{28}H_{24}N_7BrO_2(COCH_3)_2$, und Hexabenzoylverb., $C_{28}H_{20}N_7BrO_2(COC_6H_5)_6$, sind hellbraun gefärbt u. ebenfalls amorph. — PCl_5 ergiebt eine *Verbindung* $C_{28}H_{24}N_7BrCl_2$. — Erwärmt man 2 Mol. salzsaures Phenylhydrazin gelinde mit 1 Mol. *Butylchloralhydrat* in wss. Lsg., so scheidet sich beim Erkalten ein rotes Öl aus, das schönen Polychroismus zeigt und beim Stehen an der Luft zu einer dunkelgrünen, metallisch glänzenden M. erstarrt, die in A., Eg., Phenol l., in Bzl., Lg., Ä. wl. ist. — Ag-Salz, $C_{16}H_{15}N_3ClO \cdot Ag$. Hellbraun. — Der Diäthyl- u. Dipropyläther sind hellgelb, das Acetylderivat, $C_{16}H_{15}N_3ClO(COCH_3)$, und die Tribenzoylverb. $C_{16}H_{15}N_3ClO(COC_6H_5)_3$, bilden hell-, bezw. dunkelbraune, amorphe Massen. — PCl_5 liefert eine *Verbindung* $C_{16}H_{15}N_3Cl_2$. — Vff. glauben, daſs die Verbb. $C_{28}H_{26}N_7ClO_2$ und $C_{28}H_{26}N_7BrO_2$ Derivate des 1-Phenyl-5-pyrazolons (I.;

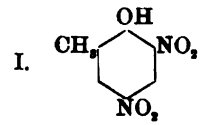


KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 706; C. **95**. I. 917) sind, daſs sich die Verb. $C_{16}H_{16}N_2ClO$ dagegen vom 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon (II.; Höchster Farbwerke DRP. 62006; Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 526) oder 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon (III.) ableiten läſst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1406—16. 13/6. [Mai.] Lab. d. Univ. Lausanne.) STELZNER.

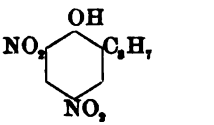
Edward Kremers, *Molekulare Dissociation von Nitrosoverbindungen.* Der Vf. bespricht die Untersuchungen von PILOTY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 452; C. **98**. I. 609), wonach Nitrosoverbb. bimolekular sind und erst in Lösungen unter dem Einfluſs von Wärme zerfallen, wobei Blaufärbung auftritt. Der Vf. hat aus Caryophyllen ein blaues Nitrosonitrit u. auſserdem ein amorphes festes Nitrosonitrat erhalten. Aus der Mutterlauge des Nitrosonitrats wird durch W. eine blaue Masse gefällt, welche noch näher untersucht wird. Die Umwandlung des blauen Caryophyllennitrosits in die weiſse Modifikation spricht gegen die Anschauung von BAEYER, daſs nur KW-stoffe, die die Gruppe $R'_2C : CR'_2$ enthalten, die blaue Verb. geben können. Wahrscheinlich entsteht auf Zusatz der zur B. der Nitrosoverbb. nötigen Stoffen zunächst die

blaue wahre monomolekulare Nitrosoverb., die dann Doppelmoleküle bildet, welche wegen ihrer geringen Löslichkeit zuerst ausfallen. (Pharm. Review **1**. 102—7. Univ. of Wisconsin.) BODLÄNDER.

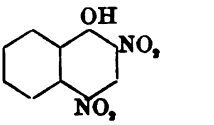
R. Oliveri-Tortorici, *Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Nitrosophenole.* Stickstofftetroxyd wirkt auf Nitrosophenole nicht wie auf Ketoxime und Isonitrosoketone, sondern merkwürdigerweise stets unter B. von o-p-Dinitrophenolen. Bei den Rkk. werden die Nitrosophenole gel. oder suspendiert in Ä. tropfenweise mit einer Lsg. von N_2O_4 gleichfalls in Ä. versetzt. So erhält man aus Nitrosophenol das



I.



II.



III.

2,4-Dinitrophenol, F. 113—114°, aus Nitroso-o-kresol das *Dinitro-o kresol* (I.), F. 85 bis 86°, von NÖLTING und SALIS, aus Nitrosothymol das *Dinitrothymol* (II.), F. 55°, von ENGELHARDT und LATSCHINOW, aus Nitrosocarvacrol das *o-p-Dinitrocarvacrol*, $C_{10}H_{12}O_5N_2$, F. 117°, und aus 2(β)-Nitrosonaphtol(1) [β-Naphtochinonoxim] das *Dinitronaphtol* (III.), F. 138°, von MARTIUS. (Gaz. chim. ital. **28**. I. 305—9. 6/6. [28/4.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Mario Betti, *Über das Oxim des Diäthylacetessigsäureäthylesters.* Das Oxim ist nicht, wie WESTENBERGER angegeben hat, eine bewegliche Fl., sondern fest; man erhält das *Oxim des Diäthylacetessigsäureäthylesters*, $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2C_2H_5$, farblose Krystalle aus A. durch W., F. 56—57°, durch Behandlung gleicher Mol. vom Ester, von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda mit A. unter Rückfluſs. Mit Alkalien bildet das Oxim eine in Alkalien wl. Alkaliverb. und kann durch dieselben nicht verseift werden. In alkal. Lsg. mit Benzoylchlorid behandet, liefert das Oxim die *Benzoylverbindung*, $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2C_2H_5, \\ \ddot{N}O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ lange Nadeln aus A., F. 70—71°. (Gaz. chim. ital. **28**. I. 274—76. 6/6. [8/3.] Pisa. Lab. des Prof. SCHIFF.) FROMM.

A. Klages und **Paul Allendorff**, *Doppelverbindungen aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure.* Fett-aromatische Ketone, deren $CO \cdot CH_3$-Gruppe jedoch nicht zwischen 2 Alkylen stehen darf, lösen sich in sirupöser Phosphors. unter Erwärmung und liefern gut krystallisierte, jedoch leicht zers. Additionsprodd. — *Verbindung aus Acetophenon*, $C_8H_8O \cdot H_3PO_4$. Nadeln aus Ä.; F. 88—90°; zll. in Ä.; liefert beim Destillieren oder längeren Kochen unter Rückfluſs etwas Benzoës., doch kein Bzl. — Die aus *Aceto-p-Xylol*, $CH_3CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ [Kp_{18}. 112°; Kp_{760}. 232—233° (korr.)] erhaltene *Verbindung* $C_{10}H_{12}O \cdot H_3PO_4$ schm. bei 82—83° und ist in k. Ä. wl.; liefert bei 6—8stündigem Kochen etwas p-Xylol. — *Verbindung* $C_{11}H_{14}O \cdot H_3PO_4$ aus *Acetopseudocumol*, $CH_3CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$; F. 132—133°; zwl. in k. Ä. — *Verbindung* $C_6H_6 \cdot SO \cdot H_3PO_4$ aus *Acetothiënon*, $CH_3CO \cdot C_4H_3S$; F. 92—96°; zll. in Ä. — Alle diese Substanzen werden durch W. oder A. wieder in die Komponenten gespalten; sie sind wenig hygroskopisch und dunsten langsam an der Luft, sofort beim Destillieren das Keton ab. — *Methylphenylcarbinol*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, wird von Phosphors. schon in der Kälte in W. u. *Styrol*, $CH_2 : CH \cdot C_6H_5$, bezw. das polymere Metastyrol zerlegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1298—1301. 13/6. [14/5.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

A. Collet, *Über einige Halogenderivate des Äthylphenylketons.* Die im folgenden beschriebenen Halogenderivate sind in ähnlicher Weise wie die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 717; C. **98**. I. 46) gewonnenen Verbb. dargestellt worden. *Äthyl-*

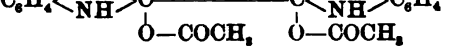
p-chlorphenylketon, $C_2H_5CO^1 \cdot C_6H_4Cl^4$, aus 20 g Propionylchlorid, 24 g Chlorbzl. und 15 g $AlCl_3$ gewonnen, farblose Krystalle (aus sd. A.), F. 35—36°, unl. in W., l. in A. u. CS_2, giebt mit $KMnO_4$, p-Chlorbenzoës., F. 236°. — *Äthyl-p-chlorphenylketonoxim*, $C_2H_5C(NOH)C_6H_4Cl$, farblose Blättchen, F. 62—62,5°. — *Äthyl-p-chlorphenylketonphenylhydraxon*, $C_2H_5C(N \cdot NHC_6H_5)C_6H_4Cl$, farblose Nadeln, F. 94—96°, l. in A., wl. in k. Lg. — *Äthyl-p-bromphenylketon*, $C_2H_5CO^1 \cdot C_6H_4Br^4$, aus 20 g Propionylchlorid, 34 g Brombenzol u. 20 g $AlCl_3$ dargestellt, farblose Nadeln, F. 44—45°, l. in A.-CS_2, giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$, p-Brombenzoës. — *Äthyl-p-bromphenylketonoxim*, $C_2H_5C(NOH) \cdot C_6H_4Br$, farblose Nadeln, F. 90—91°. — *Äthyl-p-bromphenylketonphenylhydraxon*, $C_2H_5C(N \cdot NH \cdot C_6H_5)C_6H_4Br$, farblose Nadeln, F. 99—101°, l. in A. —

Bromäthyl-p-chlorphenylketon, $CH_3CHBr \cdot CO^1 \cdot C_6H_4Cl^4$, aus 25 g α-Brompropionylchlorid, 16 g Chlorbenzol u. 20 g $AlCl_3$ erhalten, farblose, glänzende Krystalle, F. 77,5°, l. in A. u. CS_2, giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ p-Chlorbenzoës. — *Äthyl-p-chlorphenylketonanilid*, $CH_3CH(NHC_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$, bildet sich beim Stehen einer alkoh. Lsg. von 1 Mol. Bromäthyl-p-chlorphenylketon u. 2 Mol. Anilin, gelbe Nadeln, F. 111—111,5°. — *Bromäthyl-p-bromphenylketon*, $CH_3CHBrCO^1 \cdot C_6H_4Br^4$, durch Einw. von 20 g $AlCl_3$ auf ein Gemenge von 29 g α-Brompropionylchlorid mit 25 g Monobrombzl. dargestellt, farblose Blättchen, F. 84—84,5°, l. in A. u. CS_2. — *Äthyl-p-bromphenylketonanilid*, $CH_3CH \cdot (NH \cdot C_6H_5)CO \cdot C_6H_4Br$, scheidet sich beim Stehen einer alkoh. Lsg. von 1 Mol. Bromäthyl-p-bromphenylketon mit 2 Mol. Anilin in Form gelblicher Schuppen, F. 109,5—110° aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1577—79. [31/5*.].) HESSE.

Leon Marchlewski und **L. G. Radcliffe**, *Bemerkungen über die Konstitution von Indikan und von einigen Derivaten des Indigotins*. Nach einleitenden Betrachtungen über die Konstitution der Glucoside, zu denen das Indikan in naher Beziehung steht, entscheiden sich Vff. auf Grund früher mitgeteilter Verss. für die Annahme, daſs das Indikan das Glucosid von Indoxyl ist. Damit steht in Einklang das von SCHUNCK und RÖMER beobachtete Verhalten von Indikan gegen Salzs., bei Ggw. wie bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln, die B. von Indigotin, und stellen Vff. Formel I. für das Indikan auf. Andererseits kann sich bei der Spaltung des Indikans in seine Bestandteile aus diesen durch erneute Kondensation ein dem Indikan isomerer Körper von der Formel $CH_2OH(CHOH)_4CH{=}C{<}\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}{>}C_6H_4$ bilden. Für diese Auffassung von der Konstitution des Indikans sprechen auch physiologische Gründe, da Tier- und Pflanzenorganismen meist in analoger Weise ihr Albumin verarbeiten, und die im Tierorganismus sich findende Indoxylschwefels. ja auch ein Derivat des Indoxyls ist.

I.

II.

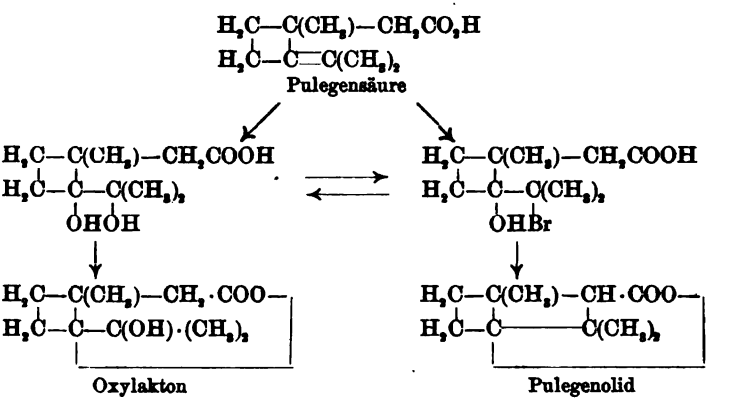


II. Experimentelles. Vff. untersuchten die von O'NEILL entdeckte *Diisatinsäure*, indem sie nach der von diesem angegebenen Methode 100 g Indigo, in 1,5—2 g Eg. suspendiert, mit 25 g $KMnO_4$ behandelten und das gebildete Oxyacetoindigotin von der Formel II. mit KOH verseiften. Die freie S., Krystalle, ll. in A. u. Aceton, unl. in Chlf., CS_2 und Ä., enthält 2 Mol. Krystallwasser, entspricht also der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_4$ (Diisatin) + $2H_2O$; wasserfrei bildet sie ein weiſses Pulver von der Zus. $C_{16}H_{10}N_2O_4$, wie es Vff. durch quantitative Titration beweisen konnten. Silbersalz, $C_{16}H_{11}AgN_2O_5$, d. h. $C_{16}H_{12}AgN_2O_6 - H_2O$. *Bromderivat*, $C_{16}H_{12}Br_2N_2O_6$, weiſses Pulver, ll. in A., Ä. und Aceton, unl. in Chlf., CS_2, l. in h. Natriumcarbonat.

III. Im Anschluſs an frühere Unterss. von SCHUNCK und MARCHLEWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 539; C. **95**. I. 958) zeigen Vff., daſs die verschiedenen künstlichen Indigos in chemischer Beziehung ganz identisch mit dem natürlichen Indigo sind. Durch alkal. Reduktionsmittel läſst sich Indirubin nicht leicht in Indigotin überführen. Da nun im natürlichen Indigo sich nur geringe Mengen von Indirubin finden, darf man diesem wohl keine so wichtige Rolle zuschreiben, wie es häufig geschieht. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 430—34. 31/5. [6/5.*].) ROTH.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle.* 39. Abhandlung. I. Über Pulegensäure. (Kurzes Ref. nach Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen; vgl. **98**. I. 574.) Zur Darst. dieser Säure verwendet man am besten frisch rektifiziertes Pulegon. Ausbeute 45—50%. *Pulegensäuremethylester*, $C_{10}H_{15}O_2CH_3$, Kp_{16}. 89—90°. — *β-Pulegensäure*, Kp. 256—260°, D^{21}. 0,9955, n_D^{21}. 1,47517. — Das aus dem gebromten Lakton darstellbare Lakton, $C_{10}H_{14}O_2$, nennt Vf. *Pulegenolid*. Dasselbe giebt bei andauerndem Kochen mit wss. Alkali die entsprechende *Oxysäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, F. 95°. — Die Beziehungen des Pulegenolids zum Oxylakton, $C_{10}H_{16}O_2$, welches bei der Oxydation von Pulegens. mit $KMnO_4$ entsteht (LIEBIG's Ann. **289**. 353; C. **96**. I. 492) hat Vf. gemeinsam mit **Sonneborn** aufgeklärt. Das Oxylakton (I.) läſst sich mit Chlorphosphor in das gechlorte Lakton (II.) umwandeln. Dieses giebt dann

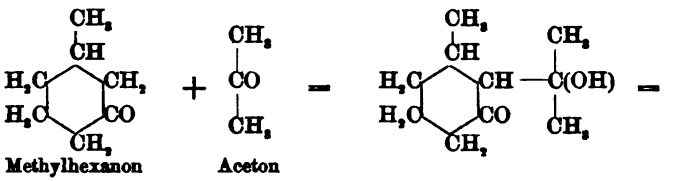
beim Kochen mit Natriummethylat das Pulegenolid $C_{10}H_{14}O_2$. Andererseits läſst sich, wenn auch weniger glatt, das durch Einw. von Hypobromit auf Pulegens. entstehende Bromlakton in das Oxylakton, F. 129°, überführen, dadurch, daſs man es mit überschüssigem Silberoxyd einige Tage stehen läſst und dann erwärmt. Diese Übergänge lassen sich durch folgende Formeln deuten:



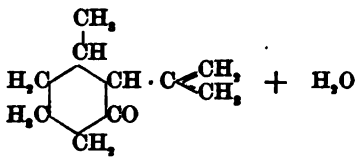
II. Über ein synthetisches Pulegon (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1595. 2955; C. **96**. II. 246; **97**. I. 320). Folgende Methode zur Darst. des synthetischen Pulegons wird angegeben: Ein abgekühltes Gemenge von 56 g Methylhexanon und 29 g Aceton wird mit 240 ccm 5%iger, eiskalter Natriummethylatlsg. versetzt, nach 24 Stdn. das mit W. ausgefällte Öl mit Wasserdampf destilliert und das Destillat fraktioniert. Im Rückstand bleiben höhere Kondensationsprodd. — Die zwei isomeren Semicarbazone des synthetischen Pulegons haben F. 70—85° u. F. 144°. Das synthetische Pulegon ist rechtsdrehend, riecht wie natürliches Pulegon, giebt ein

Oxim, Kp_{15}. 145°. Bei der Kondensation mit Benzaldehyd giebt das synthetische Pulegon eine Verb. $C_{17}H_{20}O$, F. 83—84°, welche mit der durch Kondensation von Benzylidenmethylhexanon mit Aceton dargestellten Verb. (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2960; C. **96**. II. 246), F. 86—87°, grofse Ähnlichkeit hat. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Prodd., welche bei der Kondensation von Methylhexanon mit Aceton entstehen, sind ähnliche Verbb. — Das *Pulegol*, $C_{10}H_{17}OH$, wird durch Einw. von 4 g Na auf eine Lsg. von 10 g synthet. Pulegon in 100 g feuchtem Ä. erhalten (vgl. C. **97**. I. 321).

Bezüglich der Konstitution des synthetischen Pulegons hat sich nach Versa., welche Vf. zusammen mit v. **Braun** anstellte, ergeben, dafs die Verb. keine semicyklische Bindung zu enthalten scheint, sondern dafs die Doppelbindung wahrscheinlich in der Seitenkette liegt. Nimmt man an, dafs die Kondensation in o-Stellung erfolgt, so ergiebt sich folgende Gleichung für die Kondensation:



Methylhexanon Aceton

III. 

Vf. entwickelt dafür, dafs dem synthetischen Pulegon die Formel III. (Orthoisopulegon) zukommt, eine Reihe von Gründen. (Liebig's Ann. **300**. 259—77. 3/6. Göttingen. Univ.-Lab.) Hesse.

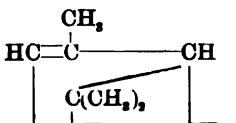
O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle.* 40. Abhandlung. *Über cis- und trans-Isomerie in der Mentholreihe.* (Mitbearbeitet von **D. F. Werner**.) Über den Inhalt dieser Arbeit ist bereits früher (C. **98**. I. 570) berichtet worden. Nachzutragen ist, dafs zur Darst. des Formylmenthylamins, Menthon u. Ammoniumformiat nicht im Rohr erhitzt zu werden brauchen, sondern dafs *Menthyaminformiat* durch 2-tägiges Kochen von 10 g Menthon mit 12 g Ammoniumformiat in einem mit langem Halse versehenen Rundkolben, Einblasen von Wasserdampf zur Entfernung des unveränderten Menthons, Destillation des Rückstandes im Vakuum u. Verrühren der Fraktion Kp_{30}. 165—175° mit trockenem Äther leicht krystallisiert erhalten werden kann. (Liebig's Ann. **300**. 278—85. 3/6. Göttingen. Univ.-Lab.) Hesse.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle.* 41. Abhandlung. *Über einen neuen Campher aus Pinen (Pinocamphon).* Mitbearbeitet von **J. A. Smythe** (kurzes Ref. nach Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen; vgl. C. **98**. I. 573). Darst. des Pinocamphons: Eine Lsg. von 5 g Nitrosopinen in 40 ccm Eg. wird bis zur beginnenden Trübung mit W., dann mit viel Zinkstaub versetzt, nach Verlauf der ersten heftigen Rk. 3—4 Stdn. am Rückflufskühler auf dem Wasserbade erhitzt, die Lsg. mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Ä. extrahiert und im Vakuum fraktioniert. Ausbeute: 20% Pinocamphon. Das Pinocamphon ist eine gesättigte Verb. Das *Pinocamphonoxim* (l. c.) giebt bei längerem Kochen mit konz. H_2SO_4 ($1H_2SO_4 : 1H_2O$) unter anderen Prodd. auch ein *Pinocamphonitril*. — Das bei der Reduktion von Nitrosopinenbromid mit Zn und Essigs. entstehende carvonähnlich

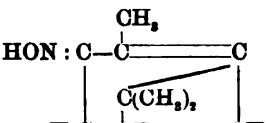
riechende Keton giebt ein *Oxim*, F. 113—114°. Die Verb. ist dem inaktiven Dihydrocarvon sehr ähnlich. — Als Nebenprod. entsteht bei der Reduktion des Nitrosopinenbromids eine Base, Kp. 217—220°, D. 0,918, welche vom Pinylamin u. Dihydrocarvylamin verschieden ist.

Nimmt man für Pinen die TIEMANN'sche Formel an, so müfste das Pinocamphon eine dem Campher ganz analog gebaute Verb. sein, was nach den bisherigen Unterss. nicht der Fall ist. Nimmt man aber die früher (LIEBIG's Ann. **291**. 365; C. **96**. I. 1144) zur Erklärung des Übergangs in Pinol angenommenen Pinenformel (I.) an, so ergeben sich für Nitrosopinen und Pinocamphon die Formeln II. und III.

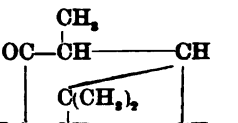
I. Pinen



II. Nitrosopinen

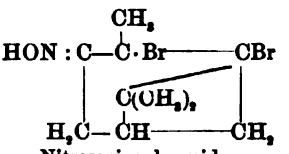


III. Pinocamphon

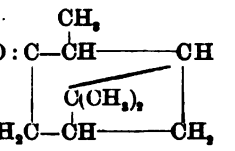


Ein Übergang von Nitrosopinenbromid in Dihydrocarvon würde sich in folgender Weise deuten lassen:

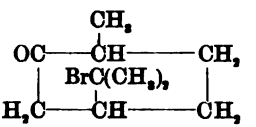
Nitrosopinenbromid



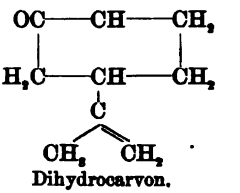
$+ H_4 =$



$+ 2HBr =$



$= HBr +$



Dihydrocarvon.

(LIEBIG's Ann. **300**. 286—93. 3/6. Göttingen Univ.-Lab.) HESSE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle.* 42. Abhandlung. *Über Fenchon.* In den folgenden Abhandlungen wird über neue Verss. über die Beziehungen zwischen Campher und Fenchon berichtet. Während einerseits die Fenchocarbons. ein vollständig anderes Verhalten als die Camphocarbons. zeigt, so dafs der Schluſs auf Verschiedenheit von Campher und Fenchon gemacht werden kann, läfst sich andererseits aber das Fenchon in ein niedriges Homologe des Camphers durch Abbau verwandeln, wodurch die Ähnlichkeit von Fenchon u. Campher aufs neue hervortritt.

I. Über Fenchocarbonsäure. Diese S. wird durch 4—5-stünd. Einleiten von CO_2 in ein sd. Gemenge, welches durch Übergiefsen von 1 g Natriumdraht mit 50 bis 60 ccm trockenem Ä. und Versetzen mit 5 g Fenchon dargestellt ist, gewonnen. Bei dieser Rk. entsteht neben Fenchylalkohol, Oxycarbofenchonon (s. unten) und der Anhydros., $C_{11}H_{16}O_2$, ein Gemenge von α- und β-Fenchocarbons., welche durch Krystallisation getrennt werden. Die α-S. läfst sich durch Waschen mit k. PAe. von der β-S. ziemlich befreien. Die *α-Fenchocarbonsäure*, $C_{10}H_{16}{<}^{OH}_{COOH}$, krystallisiert

aus Essigs. in Prismen, F. 141—142°, Kp_{11}. 175°, $[\alpha]_D = +11° 28'$ (4,5%ige, äther. Lsg. — Salze der S. vgl. C. **98**. I. 575). — *Anhydrofenchocarbonsäure*, $C_{11}H_{16}O_2$, entsteht beim Destillieren von Fenchocarbons. unter gewöhnlichem Druck, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, F. 173—174° (aus verd. Essigs.), F. 175° (aus Aceton), Kp. 275—277°, ist eine gesättigte Säure. — Pb-Salz, $(C_{11}H_{15}O_2)_2Pb$, unl. in Ä. (im Gegensatz zum fenchocarbonsauren Pb).

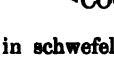
Verhalten der Salze der α-Fenchocarbonsäure. *Keton*, $C_{11}H_{16}O_2$. *Oxycarbofenchonon*. Bei der Dest. des α-fenchocarbonsauren Bleies (das Na- und Cu-Salz verhalten sich anders) entsteht ein cyklisches Keton, $C_{11}H_{16}O_2$, das *Oxycarbofenchonon*, gelbe, durchsichtige Tafeln oder Prismen (aus PAe.), F. 96°, Kp. 273 bis 274°. — *Oxycarbofenchononoxim*, $C_{11}H_{16}O{\cdot}NOH$, farblose Nadeln, F. 108°, giebt beim Reduzieren mit Na und A. eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Base, F. 74°. — Mit NH_3 reagiert das Oxycarbofenchonon nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{16}O_2 + NH_3 = C_{11}H_{16}ONH + H_2O$$

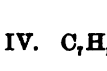
unter B. einer weifsen M., F. 205°. Beim Digerieren des Oxycarbofenchonons mit NaOH entsteht *β-Fenchocarbonsäure*, $C_{11}H_{18}O_3$, F. 76—77° (aus Essigsäure), dreht schwächer rechts und ist unbeständiger als die α-S., giebt beim Erhitzen Fenchylalkohol und Anhydrofenchocarbonsäure. Bei Einw. von saurer $KMnO_4$-Lsg. entsteht Fenchon. Der Unterschied der α- und β-Fenchocarbons. beruht auf physikalischer Isomerie. Die α-S. ist die trans-, die β-S. die cis-Modifikation. — Bei der *Oxydation*

I.

II.

III. 

der α-Fenchocarbonsäure mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. wird aufser Fenchon ein *Lakton*, $C_{10}H_{16}O_2$, F. 64,5°, gewonnen. Unter Annahme der Formel I. für Fenchon würde für Fenchocarbons. Formel II., für Anhydrofenchocarbons. Formel III., für Oxycarbofenchonon Formel IV. u. für das Lakton aus Fenchocarbons. die Formel V. in Betracht zu ziehen sein.

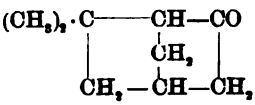
IV. 

V.

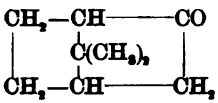
II. Über Fencholensäure. Bei Einw. von HCl auf eine methylalkoh. Lsg. von Fencholens. wird *Hydrochlorfencholensäuremethylester*, $C_{10}H_{16}ClO_2CH_3$, Kp_{14}. 124 bis 125°, erhalten, welcher beim Kochen mit Na-Methylatlsg. *Fencholensäuremethylester*, $C_{11}H_{18}O_2$, angenehm geraniumartig riechendes Öl, Kp_{18}. 97—98°, u. Fencholens. liefert, deren Amid, F. 98—99°, Kp_{18}. 170°, zeigte. Trotz des niedrigeren F. ist wohl das Amid nicht verschieden von dem Fencholensäureamid, denn es läfst sich auch durch Reduktion in Isofencholenalkohol (LIEBIG's Ann. **284**. 337; C. **95**. I. 1142) u. Fenchenol überführen. Dieser durch Reduktion des Fencholensäureamids erhaltene *Isofencholenalkohol* ist verschieden von dem aus Fencholenamin und salpetriger S. gewonnenen Fencholenalkohol (LIEBIG's Ann. **269**. 375; C. **92**. II. 174). Die l. c. beschriebene Base $C_{10}H_{18}OHNH_2$ nennt Vf. *Oxyhydrofencholenamin*. Der *Fencholenalkohol* (aus Fencholenaminoxalat und Natriumnitrit dargestellt) hat Kp_{20}. 94—96°, D. 0,922, $n_D = 1,47321$, giebt kein Fenchenol beim Erwärmen mit SS., scheint ein tertiärer A. zu sein. — *Fenchelen*, $C_{10}H_{16}$, entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Fencholenalkohols, hat Kp_{20}. 66—70°, Kp. 175—178°, D_{20}. 0,842, $n_D^{20} = 1,47439$. — Bei der Behandlung von Fencholens. mit Kaliumhypobromitlsg. entsteht ein *gebromtes Lakton*, $C_{10}H_{15}BrO_2$, Nadeln (aus PAe.), F. 56°.

III. Oxydation des Fenchens. Fenchocamphoron. Wird *Fenchen*, Kp. 154—156°, D_{18}. 0,866—0,867, n_D^{18} = 1,4693—1,47047, mit 2 Gewichtsteilen $KMnO_4$ in 3%ig. Lsg. auf der Schüttelmaschine oxydiert, so entsteht *Oxyfenchensäure*, $(C_9H_{14})C(OH)\cdot CO_2H$, F. 152—153°, ll. in A. und Ä., l. in 30 Tln. sd. W. — Bei der Einw. von Oxydationsmitteln (Natriumhypochlorit, Chroms., Übermangansäure, PbO_2 und H_2SO_4), wird die Oxyfenchens. unter stürmischer CO_2-Entw. und B. von *Fenchocamphoron*, $C_9H_{14}O$, zers., welches durch Dest. mit Wasserdampf in Form einer sehr leicht flüchtigen, in seinen Eigenschaften vom Campher nicht zu unterscheidenden weifsen M., F. 109—110°, Kp. 202°, gewonnen wird. Das Prod. hat den Cha-

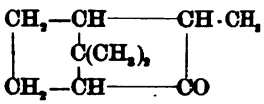
I.



II.

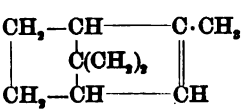


III.

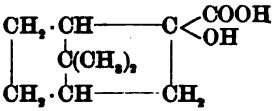


rakter eines gesättigten, dicyklischen Ketons. — *Fenchocamphorol*, $C_9H_{15}OH$, entsteht durch Reduktion des Fenchocamphorons mit Na und A., weiche Nadeln (aus verd. Methylalkohol), F. 128—130°, erinnert im Geruch an Borneol. — *Fenchocamphoronoxim*, $C_9H_{14}NOH$, F. 69—71°, ll. in A., Ä. und PAe., flüchtig mit Wasserdämpfen, giebt beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 das im Geruch vom Camphornitril nicht zu unterscheidende *Fenchocamphoronitril*, $C_8H_{15}CN$, welches ziemlich schwer verseifbar

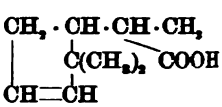
IV.



V.



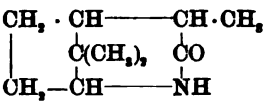
VI.



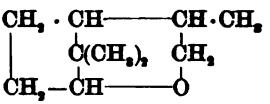
ist. — Bei der Oxydation von Fenchocamphoron mit verd. HNO_3, D. 1,25, entsteht eine *Säure*, $C_9H_{14}O_4$, F. 202°, ll. in h. W., wl. in k. W., welche eine niedere homologe S. der Camphers. ist.

Den Eigenschaften des Fenchocamphorons würden die Formeln I. und II. entsprechen. Was die Beziehungen des Fenchocamphorons zum Fenchen und Fenchon anbetrifft, so entspricht die früher (Liebig's Ann. **284**. 341; C. **95**. I. 1142) aufgestellte Formel des Fenchons den neuen Thatsachen nicht mehr ganz. Nimmt man für Fenchon die Formel III. an, so lassen sich die meisten der früher festgestellten

VII.



VIII.



und die neuen Thatsachen befriedigend erklären. Für das Fenchocamphoron würde dann die wahrscheinlichere Formel II., für Fenchen die Formel IV., für Oxyfenchensäure die Formel V. in Betracht kommen. Für Fencholens., Isofencholensamid und Fenchenol ergeben sich dann die Formeln VI., VII. u. VIII. (Liebig's Ann. **300**. 294—322. 3/6. Göttingen. Univ.-Lab.) Hesse.

L. Bouveault, *Über die Konstitution der Camphersäure und des Camphers*. Seine frühere Arbeit (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 990; C. **98**. I. 250) fortsetzend, legt Vf. dar, wie mittels der früher (Chem.-Ztg. **21**. 761; C. **97**. II. 855) angegebenen

Formel für die Camphers. die beim Abbau der Camphers. erhaltenen Resultate und die Beziehungen der Camphers. zur Isolauronols., zur Camphols., zum Campher, Campholen, Camphorphoron etc. erklärt werden können. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 462—69. 5/6.) HESSE.

T. M. Lowry, *Stereoisomere Derivate des Camphers.* Bei der Erhitzung von Dichlorcampher mit überschüssigem Brom in geschlossenen Röhren entsteht *Dibromchlorcampher*, $C_8H_{12}Br{<}\overset{CClBr}{CO}{>}$. Nach häufiger Umkrystallisation sieg F. von 81° auf 84° und $[\alpha]_D$ von 44,5° in 5%iger Lsg. in Chlf. auf 51,3°. Diese Erhöhung des Drehungsvermögens durch Umkrystallisieren beweist die Ggw. von zwei Stereoisomeren in dem ursprünglichen Prod., welches ein isomorphes Gemisch beider Modifikationen bildet. Analoges hat der Vf. (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. Nr. 182. 159; C. **97**. II. 550) für die Bromchlorcampher nachgewiesen, von denen sich die Dibromchlorcampher nur durch die Ggw. eines zweiten Bromatoms in der β-Stellung unterscheiden. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 195. 135. [19/5.*].) BODL.

Hamilton P. Cady, *Naphtalin und wässeriges Aceton.* Es wurde die Zus. von gesättigten Lsgg. von Naphtalin u. Aceton in W. bestimmt. Zur Ermittelung der Zus. wurde eine gewogene Menge Naphtalin zu einer Mischung von Aceton und W. von bekannter Zus. gegeben. Die Menge des Naphtalins wurde so gewählt, daſs eben B. zweier Schichten erfolgte. Dann wurde die Lsg. erwärmt, u. es wurde die Temperatur genau bestimmt, bei dem diese Mischung bekannter Zus. in zwei Schichten zerfiel. Durch graphische Interpolation wurde aus einer gröſseren Anzahl von Bestimmungen festgestellt, welche Zus. die gesättigten Lsgg. von Naphtalin in wss. Aceton bei einer bestimmten Temperatur bei dem Zerfall in zwei Schichten besitzen. Bei 70° ist die Zus. der eben noch homogenen gesättigten Lsgg. die folgende:

Aceton . . .	10,01	19,88	29,84	40,53	47,73
Wasser . . .	89,90	79,89	69,46	57,82	47,76
Naphtalin . .	0,09	0,23	0,70	1,65	4,51.

Bei 30° enthält eine Lsg. auf 6,06 Naphtalin 36,58 W. u. 57,36 Aceton und auf 13,95 Naphtalin 25,70 W. und 60,35 Aceton. (The Journ. of Physical Chem. **2**. 168 bis 170. März. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Gilbert T. Morgan, *Die Einwirkung von Formaldehyd auf Amine der Naphtalinreihe. Teil I.* Bei der Einw. einer 40%ig. Lsg. von Formaldehyd auf β-Naphtylamin in alkoh. Lsg. und in Ggw. von Chlorwasserstoff entstehen vier basische Substanzen. Zwei haben eine Zus., die der Formel $C_{21}H_{18}N$ entspricht; die eine Isomere krystallisiert in orangefarbenen Nadeln, F. 225—226°, die andere in strohgelben Nadeln, F. 216°. Letztere ist identisch mit *Naphtacridin*, welches REED (J. pr. Ch. **35**. 298; C. **87**. 533) bei der Einw. von Methylal, Aceton u. β-Naphtylamin erhalten hatte. Die dritte Substanz krystallisiert in farblosen Prismen, die häufig kreuzförmige Zwillinge bilden, und hat F. 203°. Sie ist identisch mit der Substanz F. 202—203°, welche PEED bei der nämlichen Rk. erhielt, und der er die Formel $C_{24}H_{20}N_2$ zuschrieb; die Formel der Verb. ist aber $C_{23}H_{18}N_2$. Da der Vf. diese Verb. nur aus Formaldehyd u. β-Naphtylamin erhielt, spielt Aceton bei der Kondensation keine Rolle. Die vierte Verb. wurde nur in kleiner Menge erhalten. Sie bildet seidenförmige Nadeln von schwach gelber Farbe, hat F. 186—187° und die Formel $C_{22}H_{16}N_2$. Aus dem Hydrochlorid, $C_{22}H_{16}N_2 \cdot HCl$, u. dem Nitrit, $C_{22}H_{16}N_2 \cdot HNO_2$, kann die Base durch wss. Alkali wieder abgeschieden werden.

Die orangefarbene Base F. 225—226° steht zu dem isomeren Naphtacridin, F. 216°, in sehr naher Beziehung u. kann leicht vollständig in dieses übergeführt werden. Behandelt man die Base mit konz. Salzsäure, oder unterwirft man sie der Einw. von trockenem Chlorwasserstoff, so bildet sie ein grünes salzsaures Salz, aus welchem die Base F. 225—226° wieder gewonnen werden kann. Leitet man aber trockenen Chlorwasserstoff in die Lsg. der Base in Bzl. oder Eg., so erhält man ein gelbes Hydrochlorid, welches mit Alkalien Naphtacridin, F. 216°, giebt. Die orangefarbene Base ist wahrscheinlich eine labile Form des Naphtacridins. Es werden Methoden zur Darst. gröfserer Mengen jeder Modifikation angegeben. Das Hydrojodid, die Methyljodid- u. Äthyljodidverb. des Naphtacridins werden beschrieben. — Die Prodd. der Einw. von Formaldehyd auf α-Naphtylamin und Derivate beider Naphtylamine werden später beschrieben werden. — In der Diskussion wies DUNSTAN darauf hin, dafs das käufliche Formalin gewöhnlich Aceton enthält, u. dafs diese Verunreinigung vielleicht bei der Rk. mit β-Naphtylamin eine Rolle spielt. Der Vf. stellte darauf fest, dafs sein Formaldehyd nur eine Spur Aceton enthalten haben kann, und dafs bei der Rk. eine sehr grofse Ausbeute an Naphtacridin erhalten wurde. Daraus, sowie aus dem Umstand, dafs die Base F. 202—203° leicht durch Jodwasserstoff u. Phosphor zu Naphtacridin reduziert wird, geht hervor, dafs Aceton keine Rolle bei der Kondensation spielt. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 195. 132—33. [19/5.*.)

BODLÄNDER.

A. Haller und **A. Guyot**, *Über die Darstellung und die Eigenschaften der 3-Dialkylamidoanthrachinone.* Beim Erhitzen von 1 Teil *Dimethylamidobenzoylbenzoësäure* mit 10 Tln. konz. H_2SO_4 auf 175—180° entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C_6H_4N(CH_3)_2\\ COOH\end{matrix} = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_3N(CH_3)_2$$

das *Dimethylamidoanthrachinon*, rote sublimierbare Nadeln (aus Benzol oder Toluol), F. 181°. Ausbeute: 35—40% der Theorie. Daneben entstehen schlecht krystallisierende Oxydationsprodd. — Wird *Dimethylamidobenzylbenzoësäure* mit 12 Teilen H_2SO_4 auf 80° erhitzt, so erhält man das *Dimethylamidoanthranol*, welches wie alle Anthranole sehr leicht veränderlich ist. Um aus diesem das Dimethylamidoanthrachinon zu gewinnen, oxydiert man es mit Eisenchloridlsg., D. 1,3. Man erhält dann das Dimethylamidoanthrachinon sehr rein in einer Ausbeute von 80—85% der Theorie. Als Zwischenprod. bildet sich bei der Rk. das Dimethylamidooxanthranol. Die Rk. verläuft nach folgenden Gleichungen:

1. $$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—C_6H_4N(CH_3)_2\\ COOH\end{matrix} = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ CO\end{matrix}>C_6H_3N\cdot(CH_3)_2$$

oder $$C_6H_4<\begin{matrix}COH\\ CH—\end{matrix}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$$

2. $$C_6H_4<\begin{matrix}COH\\ CH—\end{matrix}>C_6H_3N\cdot(CH_3)_2 + O = C_6H_4<\begin{matrix}CHOH\\ CO—\end{matrix}>C_6H_3N\cdot(CH_3)_2$$

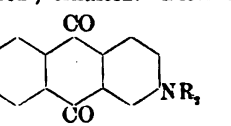
Dimethylamidooxanthranol

3. $$C_6H_4<\begin{matrix}CHOH\\ CO—\end{matrix}>C_6H_3N\cdot(CH_3)_2 + O = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_3N\cdot(CH_3)_2 + H_2O.$$

Dimethylamidoanthrachinon.

Aus *Diäthylamidobenzoylbenzoësäure* wird in ganz analoger Weise das *Diäthylamidoanthrachinon*, I., rote Blättchen (aus Toluol), F. 162°, erhalten. Diese neuen

I.
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_3N(C_2H_5)_2$$

II.


Anthrachinonderivate können nur die Konstitution II. besitzen. Aus den Verbb. lassen sich eine Reihe von Nitro-, Amido-, Sulfo- und Hydroxylderivate darstellen, von denen einige eine technische Verwendbarkeit besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1544—46. 31/5.*].) HESSE.

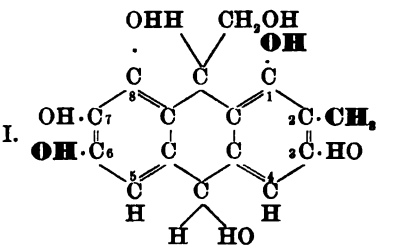
A. Tschirch, *Die Oxymethylanthrachinone und ihre Bedeutung für einige organische Abführmittel.* Die BORNTRÄGER'sche Aloëprobe, in der Weise von Vf. modifiziert, daſs anstatt der alkoh. Auszüge wss. Auskochungen verwendet werden, deren Filtrate nach dem Erkalten mit Bzl. und die von ihnen abgetrennte Benzollsg. mit 5%ig. NH_3 durchgeschüttelt werden, wodurch unter Entfärbung des Bzl. das NH_3 eine mehr oder weniger starke kirschrote Farbe annimmt, hat nach den Unterss. des Vf.'s den Wert einer Gruppenrk. für Oxymethylanthrachinone, von denen hier Chrysophans., Emodin, Morindon und Aloëxanthin in Betracht kommen. Über das Vork. dieser 4 Derivv. in verschiedenen Drogen giebt Vf. eine erschöpfende Zusammenstellung. Reines *Aloëemodin:* $C_{15}H_{10}O_5$, ein Trioxymethylanthrachinon, wird auf folgende Weise erhalten: Man übergieſst Barbadosaloë mit nicht zuviel A., filtriert von der groſsen Menge ungelöst bleibenden Aloins ab und fällt die Lsg. wiederholt mit viel, etwas angesäuertem W. Das Harz scheidet sich allmählich vollständig ab; aus der neutralisierten Lauge krystallisiert dann in der Kälte das Aloin aus. Die von letzterem abfiltrierte dunkelbraune Fl. wird nun wiederholt mit Ä. oder Bzl. ausgeschüttelt, die das Emodin quantitativ aufnehmen und beim Verdunsten krystallinisch zurücklassen. Orangerote Nadeln aus sd. A., die um so heller an Farbe sind, je rascher sie sich abscheiden. Prachtvolle, orangerote Nadeln durch Sublimation im Wasserstoffstrom, F. 216°, löst sich in kons. H_2SO_4 mit tiefkirschroter Farbe. Erhitzt man die emodinfreie Lauge längere Zeit mit verd. H_2SO_4, so treten von neuem gröſsere Mengen von Emodin beim Ausschütteln in den Ä. über, ein Zeichen dafür, daſs in der Aloë neben Aloin u. Emodin ein wahrscheinlich glykosidartiger Körper vorhanden ist, der bei der Hydrolyse ein Oxymethylanthrachinon abspaltet. Das gleiche Verhalten zeigen auch andere Drogen, z. B. Rhabarber, Senna und Frangula. Ein *Emodin* kann man ferner aus reinem Barbaloin herstellen, indem man durch eine Lsg. des letzteren [15 : 250] in 1%ig. Kalilauge einen CO_2-freien Luftstrom leitet, die Fl. mit H_2SO_4 ansäuert und der Lsg. das Emodin durch Bzl. entzieht. F. 211°.

Zur Darst. von reinem *Barbaloin:* $C_{16}H_{18}O_7$ — Aloin par excellence — (Formel vielleicht zu verdoppeln) krystallisiert man das beim Digerieren von Barbadosaloë mit der gleichen Menge A. nach einigen Tagen zurückbleibende Rohaloin mehrfach aus 70%ig. A. um, zentrifugiert die Krystalle sorgfältig und entzieht ihnen durch Extraktion mit Ä. im Soxhletapp. das gesamte Emodin. Es hat sich dabei herausgestellt, daſs alles Barbaloin des Handels Emodin enthält. Nur schwach lichtgelb gefärbtes Krystallpulver aus k., 70%ig. A., der mit Ä. überschichtet wurde. Es krystallisiert aus W. u. A. mit 3 Mol. Krystallwasser, von denen $1^1/_2$ Mol. im Vakuum über H_2SO_4, 2 Mol. bei 100° u. alle 3 Mol. erst nach tagelangem Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 100—110° entweichen. F. wasserfrei 147°. Chemisch reines Barbaloin ist l. in W., A., Aceton, Phenol und H_2SO_4 mit gelber, in Alkalien mit brauner Farbe, in trocknem Zustande unl. in Bzl., wasserfreiem Ä., PAe. u. Chlf. Die alkal. Lsgg. fluoreszieren grün. Eine lichtgelb gefärbte, alkoh. Lsg. wird durch NH_3 rotbraun und stark fluoreszierend; beim Übersättigen mit HCl wird sie kirschrot.

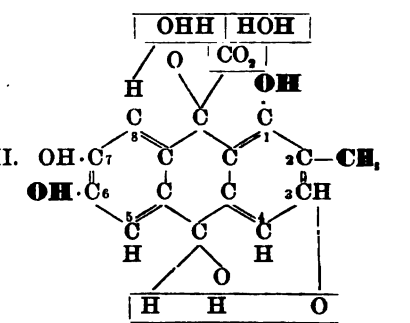
Bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4, sowie durch $NaHCO_3$ spaltet sich das Aloin langsam unter dem Einfluſs von Wasserdampf, rasch im Autoklaven bei 130° und 50 Atm. Druck unter Abscheidung eines schwarzen Körpers, *Alonigrin*, u. B. einer, FEHLING'sche Lsg. reduzierenden Substanz, die gel. bleibt. Alonigrin hat die Zus. $C_{22}H_{18}O_8$, liefert bei der Einw. von HNO_3 Chrysamins. u. besitzt daher den intakten Anthracenkern. Alonigrin entsteht ebenfalls bei der Kalischmelze des Aloins.

Die Beziehungen des Aloins zu den Oxyanthrachinonen ergeben sich aus der bereits oben erwähnten B. von Emodin (Trioxymethylanthrachinon), aus der Oxydation des Aloins mit Chromsäuregemisch zu Aloëxanthin (Tetraoxymethylanthrachinon); ferner aus dem Auftreten von Chrysaminsäure (Tetranitrochrysazin) bei der Einw. von HNO_3 auf Aloin. Bei der Zinkstaubdest. liefert Barbaloin neben Anthracen auch 2-Methylanthracen, enthält jedoch keine Methoxylgruppen, bildet aber leicht ein Tri- und Hexaacetylderivat. Unter Berücksichtigung aller erwähnten Eigenschaften des Aloins, ferner des Umstandes, daſs bei der Kalischmelze häufig die B. von Ocin und p-Oxybenzoës. beobachtet wurde, stellt Vf. für das Aloin folgende, vorläufige Strukturformel (I.) auf, die wenigstens mit den seither ermittelten Thatsachen nicht in Widerspruch steht u. den Anthrachinonkern (wegen der Fluoreszenz der alkal. Lsg.) nicht enthält, in der aber nur die Stellung der fett gedruckten Gruppen sicher ist. Unter Zugrundelegung dieser Formel wäre die Emodinb. (II.) folgendermaſsen zu erklären:

I.



II.



Wäre die Aloinformel zu verdoppeln, so hätte sie einige Ähnlichkeit mit dem Chrysarobin, das bei der Oxydation in 2 Mol. Chrysophans. zerfällt, jedoch mit dem Unterschied, daſs bei der Emodinb. neben W. auch Kohlenstoff abgespalten wird.

Socaloin, $C_{34}H_{38}O_{15} + 5H_2O$, (FLÜCKIGER, Formel v. Vf. bestätigt) unterscheidet sich von Barbaloin, $C_{32}H_{32}O_{14}$ (verdoppelte Formel), nur durch die KLUNGE'sche Cupro-Barbaloinrk. (Schw. W. 1883. 1.). Das Nataloin, $C_{36}H_{40}O_{15}$ (?), zeigt dagegen ein in jeder Beziehung von den beiden ersten verschiedenes Verhalten. Capaloin ist noch nicht in reiner Form isoliert; es giebt die KLUNGE'sche Rk. nicht, verhält sich überhaupt dem Socaloin ähnlich.

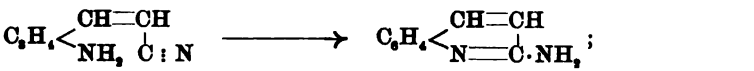
Wie aus den zahlreichen Unterss. verschiedener Forscher hervorgeht, steht die purgierende Wirkung von Rhabarber, Senna, Frangula und Aloë in enger Beziehung zu den Oxymethylanthrachinonen, bezw. zu den Körpern, welche Oxymethylanthrachinone abspalten. Nach den Verss. des Vf.'s wirkt Aloëemodin, in Lsg. gegeben, bei Menschen in einer Dosis von 0,08 g purgierend. ASCHER hat im physiologischen Institut zu Bern gefunden, daſs das Emodin bei Meerschweinchen die Peristaltik des Darmes schon in geringen Dosen erhöht, emodinfreies Aloin scheint diese Wirkung hingegen nicht zu besitzen. Vf. empfiehlt die Natalaloë, da sie kein Emodin enthält oder abspaltet, als unwirksam aus dem Arzneischatz zu entfernen u. ferner die Abführmittel dieser Gruppe mit Alkalien zu verabreichen, da, wie bereits erwähnt, Alkali die Oxydation des Aloins und die Spaltung der Glykoside veranlaſst.

Vf. hat eine Anzahl Lsgg. spektralanalytisch untersucht und die Ergebnisse in 10 Figuren zur Anschauung gebracht. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 174—209. 10/5. [1/4].) DÜSTERBEHN.

J. N. Collie und **W. Lean**, *Darstellung einiger Chlorpyridincarbonsäuren.* Es wurden aus Chlorlutidincarbonsäureäthylester mehrere Chlorpyridincarbonss. darge-

stellt. *Chlorlutidinmonocarbonsäureäthylester* wurde durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Oxylutidincarbonsäureäthylester dargestellt; angenehm riechende Fl., Kp. 288—290°. Durch Verseifung des Esters wurde *Chlorlutidincarbonsäure* erhalten; kleine Nadeln, F. 148°. Bei der Einw. von Permanganat auf den Ester entstehen zwei Säuren. Die eine S. hat die Formel $C_5HN(CO_2H)_2(CO_2C_2H_5)Cl$ ($\alpha\,\gamma : \beta : \alpha'$), F. 169°. Die zweite S. ist eine *α'-Chlorpyridin-α-β-γ-tricarbonsäure*, $C_5HN(CO_2H)_3Cl$, F. 212°. Sie giebt bei der Reduktion mit Zinn und Salzs. *Carbocinchomeronsäure* oder *Pyridin-α-β-γ-tricarbonsäure*, $C_5H_2N(CO_2H)_3$. Diese S. ist bekanntlich auch ein Prod. der Oxydation von Chinin und einigen anderen Alkaloiden. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 196. 148. [2/6.*].) BODLÄNDER.

Robert Pschorr, *Neue Synthese von α-Aminochinolinen.* o-Aminozimmtsäurenitrile u. deren Acetylverbb. werden durch Alkalien in α-Aminochinoline umgelagert im Sinne des Schemas:



diese Rk. wurde an folgenden Substanzen studiert: *α-p-Nitrophenyl-o-acetaminozimmtsäurenitril*, $CH_3CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH : C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$, wird erhalten durch Einw. von 10%ig. Na-Alkoholatlsg. auf die 45—50° w. alkoh. Lsg. von o-Acetaminobenzaldehyd und p-Nitrobenzylcyanid; dieses Verf., das V. MEYER (LIEBIG's Ann. **250**. 124; C. **89**. I. 378), sowie FROST (LIEBIG's Ann. **250**. 160; C. **89**. II. 379) und REMSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3134; C. **90**. II. 951) bereits zur Darst. α-alphylierter Zimmtsäurenitrile verwendet haben, lieferte die Substanz in Form strahlenförmig gruppierter, gelber Nädelchen (aus A.) vom F. 214—215°; unl. in W., Lg.; l. in 320 Tln. sd. A.; ll. in k. Aceton, Essigester, Eg.; wl. in Bzl., Toluol, $CHCl_3$, A. — Chlorhydrat, farblose Nadeln aus konz. Salzs.; dissociiert mit W. oder beim Trocknen. — Einw. 11%ig. NaOH auf die k. alkoh. Lsg. des Nitrils führte zum *α-Acetamino-β-p-nitrophenylchinolin* (I.), glänzende Blättchen, bezw. sechsseitig begrenzte, dünne Platten aus A., F. (korr.) 219—220°; l. in 50 Tln. sd. A.; ll. in verd. Salzs., k. Eg.; wl. in W., Essigester, Aceton, Bzl., Toluol, $CHCl_3$, Ä.; unl. in Lg. — Das *α-Amino-β-p-nitrophenylchinolin*, $C_{15}H_{11}N_3O_2$, selbst entstand, als die Einw. des Alkalis in der Wärme vorgenommen wurde; derbe, gelbe Kryställchen, bezw. doppelseitig zugespitzte, flache Stäbchen aus ca. 200 Tln. A., F. (korr.) 258°; fast unl. in k. W., Lg., sonst zll. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{11}N_3O_2\cdot HCl$, biegsame Nadeln. — Pt-Salz, flache, dünne, in W. wl. Nadeln. — Pikrat, haarfeine Nädelchen, zers. bei ca. 270°. — Nitrat. Blättchen. — *β-p-Nitrophenyl-α-carbostyril* (II.), durch Einw. von $NaNO_2$ auf die Lsg. des Amido-

chinolins in verd. Essigs. dargestellt; gelbliche Nadeln aus etwa 1000 Tln. k. A., F. 326° (korr.); swl. — *α-Amino-β-phenylchinolin* (III.), aus o-Acetaminobenzaldehyd u. Benzylcyanid in 10%ig. Na-Alkoholatlsg. gewonnen; Nädelchen oder flache Spieße aus A., F. 155—156° (korr.); siedet fast unzers. oberhalb 360°; ll. in A., Ä., Aceton, $CHCl_3$ etc.; wl. in Lg., k. W. — Pt-Salz, flache, verzweigte Nadeln aus verd. Salzs. — Pikrat, Nadeln aus viel A., F. 234°. — Nitrat und Sulfat, biegsame Nadeln. — *β-Phenyl-α-carbostyril* (IV.), durch Erwärmen von III. mit wss. $NaNO_2$-Lsg. in verd. Essigs. erhältlich; Nädelchen, F. 235° (korr.); l. in 60 Tln. A.; ll. in w. Aceton, Essigester, Eg., $CHCl_3$; wl. in Bzl., Toluol, Lg., Ä.; fast unl. in W. — Bildet sich auch durch fünfstündiges Erhitzen von o-Aminobenzaldehyd mit phenylessigs. Na u.

Essigsäureanhydrid bei Ggw. von etwas $ZnCl_2$. — Das o-Acetaminozimmtsäurenitril war durch Kondensation von o-Acetaminobenzaldehyd mit Acetonitril nicht darstellbar, doch ließs es sich auf folgendem Wege gewinnen: Nach E. Fischer u. Kurzel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 34) dargestelltes o-Nitrozimmtsäurechlorid wurde durch Einleiten von NH_3 in seine Benzollsg. in *o-Nitrozimmtsäureamid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$, umgewandelt; flache Nadeln aus ca. 100 Tln. W., F. 185° (korr.); ll. in h. A., Eg., Aceton; wl. in Toluol, Bzl., Essigester, Ä., $CHCl_3$; unl. in Lg. — Die Umwandlung in *o-Nitrozimmtsäurenitril*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CN$, ließs sich nach

IV. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH = C \cdot C_6H_5 \\ | \\ NH — CO \end{matrix}$ V. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH = CH \\ | \\ N = C \cdot NH_2 \end{matrix}$

Michaelis und Siebert (Liebig's Ann. **274**. 312; C. **93**. I. 1067) durch Einw. von Thionylchlorid oder besser durch Dest. mit P_2O_5 bewirken; Nadeln aus 460 Tln. W., F. 92° (korr.); wl. in k. Lg., sonst ll.; wurde von Sn + konz. HCl in alkoh. Lg. zum *o-Aminozimmtsäurenitril*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CN$, reduziert. Dünne, gelbliche Blättchen aus ca. 125 Tln. W., F. 134—135° (korr.); sublimiert langsam; wl. in Lg., sonst ll.; die alkoh. und äth. Lsgg. fluoreszieren gelbgrün. — Pikrat, rhombische Täfelchen, F. 192—193°; wl. in A. — Pt-Salz, federartig verfilzte Nädelchen. — Chlorhydrat und Nitrat, lange Spießse. — Sulfat, längliche Tafeln. — *o-Acetaminozimmtsäurenitril*, $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CN$, Nadeln aus ca. 40 Tln. Toluol, F. 172—174°; sublimierbar; ll. in k. W., A., Aceton, Essigester, Eg., $CHCl_3$, Ä.; wl. in Bzl., Toluol; fast unl. in Lg. — Läßt man diese oder die nicht acetylierte Verb. in der 50-fachen Menge 10%ig. Na-Alkoholat 3 Stdn. kochen, so erhält man glatt das schon von Ephraim (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2819; C. **91**. II. 813) kurz beschriebene *α-Aminochinolin* (V.), glänzende Schuppen aus 50 Tln. W., F. 129° (korr.); ll. in A., Ä., Aceton, Eg., Essigester, $CHCl_3$; wl. in k. Bzl., Toluol, Lg.; das Chlorhydrat ist sll. — Nitrat, Nadeln. — Sulfat, flache Spießse; wl. in verd. Schwefels. — Pt-Salz, verzweigte Nädelchen. — Pikrat, flache Stäbchen; zers. bei 250—253° (korr.); wl. in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1289—98. 13/6. [23/5.*] I. Chem. Institut d. Univ. Berlin.) Stelzner.

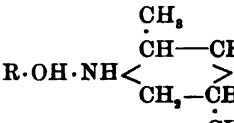
A. Ladenburg, *Über den asymmetrischen Stickstoff.* Der Inhalt ist durch die Mitteilung des Vf.'s über *Isomerien in der Piperidinreihe* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 286; C. **98**. I. 743) gegeben. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1897**. 86 bis 89. 21/9.* 1897. Braunschweig.) Fromm.

George B. Frankforter, *Veratrin und einige Derivate desselben.* Die in der Pharmazie als Veratrin bezeichnete Substanz zeigt in ihren Eigenschaften ziemlich große Verschiedenheiten, weil das Alkaloid nur außerordentlich schwer krystallisiert und daher kaum rein erhalten werden kann, auch haben verschiedene Forscher ganz verschiedene Alkaloide oder Alkaloidgemische mit Veratrin bezeichnet. Das vom Vf. verwandte Veratrin war hellgrau und unvollkommen körnig-krystallinisch, ll. in W., sll. in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, in Ä., Chlf., Aceton u. CS_2. F. 146—148°. Dasselbe enthielt 1 Mol. W., welches bei 100—102° fortging, hatte die Zus. $C_{32}H_{49}NO_9(H_2O)$ und gab ein Golddoppelsalz vom F. 178—180°, war also identisch mit dem „Veratrin Merck". Eine Bestimmung nach der Zeisel'schen Methode ergab das Vorhandensein eine Methoxylgruppe. *Veratrintetrajodid*, $C_{32}H_{49}NO_9J_4$, $3H_2O$ entsteht, wenn man Veratrin mit einem großen Überschuß alkoh. Jodlsg. mehrere Tage lang stehen läßt. Schöner, hellroter, krystallinischer Körper vom F. 129—130°, sll. in Methyl- und Äthylalkohol, l. in Aceton, unl. in W., Bzl. und Ä. Mit schwefliger S. oder mit verd. Ammoniak entsteht das Monojodid, mit konz. Ammoniak eine weiße, jodfreie Substanz, welche verschieden von der freien Base ist. Das Tetrajodid ver-

liert bei 100° das Krystallwasser und $^1/_4$ seines Jodgehalts. *Veratrintrijodid*, $C_{32}H_{49}NO_9J_3$. Entsteht durch Erhitzen des Tetrajodids auf 110°. Dunkelbraunes, amorphes Pulver; unl. in Ä. In Methyl- und Äthyl-A. schwerer l. als das Tetrajodid. F. 136 bis 138°. *Veratrinmonojodid*, $C_{32}H_{49}NO_9J$. Man läfst das Tetrajodid mehrere Stunden mit verd. Ammoniak an einem warmen Ort stehen. Hellgelbe körnige Substanz. Unl. in W., Ä. u. Chlf., sll. in Methyl- und Äthyl-A. Aus verd. alkoh. Lsg. als feinkrystallinisches Pulver vom F. 212—214° erhalten. Dasselbe enthält 2 Mol. W., die bei 100° entweichen. Mit starkem Ammoniak entsteht dieselbe weifse Substanz vom F. 189°, wie aus dem Tetrajodid. *Chloralhydroveratrin*, $CCl_3 \cdot CH(OC_{32}H_{48}NO_8)_2$. Das Alkaloid reagiert lebhaft mit Chloral. Es entsteht eine wachsartige M., welche bald in ein creme-weifses körniges Pulver übergeht. Dasselbe wird mit Ä. ausgewaschen. F. 220° unl. in Ä. u. Chlf., ll. in W. u. A. Es ähnelt in seinen physiologischen Eigenschaften dem freien Veratrin, ist hygroskopisch, nimmt hierbei 2 Mol. W. auf u. wird durch Alkalien und Ammoniak leicht gespalten. *Veratrinjodmethylat*, $C_{32}H_{49}NO_9CH_3J$. Entsteht aus den Komponenten bei langem Stehenlassen oder durch einstündiges Erhitzen. Hellgelbes krystallinisches Pulver, unl. in Ä. u. Chlf., l. in Methyl- u. Äthyl-A. und in h. W. F. 210—212°. *Veratrinmethylhydroxyd*, $C_{32}H_{49}NO_9 \cdot CH_3OH$ entsteht aus dem Jodmethylat durch Natron in wss. Lsg., besser durch frisch gefälltes Silberoxyd. Die vom Jodsilber abfiltrierte Fl. läfst man freiwillig verdunsten, da schon zwischen 40—65° Zers. eintritt. Unbeständiges, weifses, körniges Pulver. L. in W., Methyl- u. Äthyl-A., u. Aceton, ll. in Ä. u. Chlf. Scheint physiologisch unwirksam zu sein. Es enthält 3 Mol. Krystallw., die im Vakuum über Schwefels. entweichen. *Veratrinmethylhydroxydchlorhydrat*, $C_{32}H_{49}NO_9CH_3OH \cdot HCl$. Durch freiwilliges Verdunsten einer Lsg. der vorhergehenden Verb. in sehr verd. Salzs. Hellgraues, körniges Pulver, l. in W., Methyl- u. Äthyl-A. Sehr unbeständig. Golddoppelsalz, $(C_{32}H_{49}NO_9CH_3OHHCl)AuCl_3$. Aus dem freien Hydroxyd und einer schwach angesäuerten Chlorgoldlsg. Schönes citronengelbes krystallinisches Pulver. F. 149°, l. in A., wl. in W., Ä., Chlf. *Veratrinbromäthylat*, $C_{32}H_{49}NO_9C_2H_5Br$. Durch 6-stündiges Erhitzen der Komponenten auf dem Wasserbade. Hellgelbe amophe Masse, die beim Behandeln mit W. krystallinisch wird. Wl. in W., ll. in Methyl- und Äthyl-A. Zersetzlich. *Veratrinjodallylat*, $C_{32}H_{49}NO_9C_3H_5J$. Durch mehrstündiges Erhitzen der Komponenten auf dem Wasserbad. Wachsartige M., die durch Lösen in wenig A., und Ausfällen mit Ä. als weifses krystallinisches Pulver erhalten wird. F. 235—236°, l. in Methyl- und Äthyl-A., u. Aceton. Es enthält 1 Mol. W., das bei 100° entweicht. Die freie Base konnte mit Silberoxyd nicht erhalten werden. (Amer. Chem. J. **20**. 359—73. Mai. Chem. Lab. der Univ. von Minnesota.) POSNER.

O. Hesse, *Hyoscin oder Scopolamin?* In einer Sitzung des württembergischen Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker zu Stuttgart besprach O. HESSE nach einer kurzen Einleitung über die Geschichte des Hyoscins seine 1894 begonnenen Unterss. des käuflichen Scopolaminhydrobromids, im Verlauf deren er fand, dafs dieses ein Gemenge von Hyoscin und einem isomeren Alkaloid, dem *Atroscin*, sei. Letzteres, $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$, ist inaktiv u. krystallisiert mit 2 Mol. H_2O in konzentrisch gruppierten Prismen, welche bei 36—37° schm. E. SCHMIDT (Arch. der Pharm. **236**. 47—74; C. **98**. I. 1199) hat durch Einw. von Ag_2O auf käufliches Scopolaminhydrobromid *i*-Scopolamin erhalten und aus seinen weiteren Unterss. geschlossen, dafs dieses *i*-Scopolamin identisch sei mit dem Atroscin. Ersteres zeigt jedoch einen vom Atroscin abweichenden Krystallwassergehalt (1 Mol. H_2O), einen von demselben verschiedenen F. (56°) und eine andere Krystallform, so dafs nach Ansicht O. HESSE's beide Basen voneinander verschieden sind. HESSE wird seine Unterss. über diesen Gegenstand fortsetzen und nach Abschlufs derselben eingehend darüber berichten. (Südd. Apoth.-Ztg. **38**. 191—92. 22/3.) DÜSTERBEHN.

P. Cazeneuve und **Moreau**, *Über das Dimethylpiperazin und einige Phenolverbindungen dieser Base.* In analoger Weise wie früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 1182; C. **98**. I. 335) mit Piperazin haben Vff. Phenolcarbonate mit Dimethylpiperazin erhitzt. Es entstehen in diesem Falle aber nicht aromatische Diurethane, sondern es entwickelt sich CO_2, u. es entstehen Diphenolverbb. von nebenstehender Formel. — Das *Dimethylpiperazindiphenolat*, $C_6H_5OH \cdot C_6H_{14}N_2 \cdot C_6H_5OH$, wird durch $^3/_4$-stünd. Erhitzen molekularer Mengen von Dimethylpiperazin und Phenolcarbonat in alkoh. Lsg. erhalten, monokline oder trikline Krystalle, F. 86°, l. in W., A. Ä., Chlf., Bzl., Nitrobzl., Glycerin. SS. setzen das Phenol in Freiheit. — *Dimethylpiperazindiguajakolat*, $CH_3O \cdot C_6H_4OH \cdot C_6H_{14}N_2 \cdot C_6H_4OH \cdot OCH_3$, aus Guajakolcarbonat u. Dimethylpiperazin dargestellt, feine leichte Nadeln, F. 66—67°, l. in W. A., Ä., Chlf., Bzl., leicht zers. durch SS. — *Dimethylpiperazindi-α-naphtolat*, $C_{10}H_7OH \cdot C_6H_{14}N_2 \cdot C_{10}H_7OH$, F. 147°, l. in w. W., A., Chlf., Nitrobzl., wl. in Ä. u. Bzl. — *Dimethylpiperazindi-β-naphotolat*, $C_{10}H_7OH \cdot C_6H_{14}N_2 \cdot C_{10}H_7OH$, F. 93°, l. in W., A., Ä., Chlf., Bzl., Nitrobzl. (C. r. d. l'Acad. d. sciences **126**. 1573—75. [31/5*.].)



HESSE.

Stefan Bugarszky und **Leo Liebermann**, *Über das Bindungsvermögen eiweißartiger Körper für Salzsäure, Natriumhydroxyd und Kochsalz.* Durch Anwendung von Methoden, die sich auf die Messung der elektromotorischen Kraft und auf die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung gründen, sollte einwandsfrei festgestellt werden, ob die eiweißartigen Substanzen im stande sind, sich mit Salzsäure, Natriumhydroxyd u. Kochsalz zu verbinden. Die sich auf die Messung der elektromotorischen Kraft gründenden Verss. ergaben, daß sowohl Salzs. wie Natriumhydroxyd in wss. Lsg. durch Albumin und Albumose gebunden wird, aber nicht Chlornatrium. Eiereiweiß bindet mehr Salzs. als Natriumhydroxyd, Albumosen mehr Natriumhydroxyd als Salzs. Bei den Verss. mit Eieralbumin und Salzs. fand nicht nur eine Bindung von H-Ionen, sondern auch von Cl-Ionen statt, und zwar anfangs in äquivalenter Menge. Überstieg jedoch die gebundene Salzsäuremenge 60% der ursprünglichen, dann wurden weniger Cl-Ionen als H-Ionen gebunden. Dies Verhalten wird durch die Annahme erklärt, daß die neuentstandenen HCl-Eiweißverb. dissociiert in die Ionen Eiweiß-H (dieses Ion wird *Albuminium* genannt) und Chlor.

Auch die Bestimmungen des Gefrierpunktes gaben das Resultat, daß Salzsäure ebenso wie Natriumhydroxyd von Eiweiß und Albumose gebunden wird, nicht aber Chlornatrium. Für das Eiereiweiß wurde so ein Molekulargewicht 6400, für die Albumose (verwendet wurde ein käufliches, sorgfältig ausdialysiertes Präparat) ca. 2400 gefunden. Für das Eiweiß berechnet sich eine Aufnahme von 4 Mol. Salzs. und Natriumhydroxyd pro Molekül, für die Albumose eine solche von 3 Mol. HCl und NaOH. (PFLÜGER's Arch. **72**. 51—74. Budapest. Chem. Labor. d. tierärztl. Akademie.)

SIEGFRIED.

F. Gowland Hopkins u. **Stanislaw N. Pinkus**, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Halogenen auf Proteïne.* Chlor u. Brom reagieren auf Ovalbumin schon in der Kälte unter B. voluminöser Ndd. Für die Einw. von Jod ist ein Anwärmen auf 40° nötig. Zur Reinigung werden die Prodd. entweder in Sodalsg., bezw. Essigs. gel. u. dialysiert, oder aus alkoh. Lsg. mit Ä. gefällt, oder unter Zusatz von Brom in A. gel. und in bromhaltigen Ä. gegossen. Jede dieser Operationen führt zu einer besonderen Gruppe von Verbb. von hohem Reinheitsgrad u. konstantem Halogengehalt. Die Prodd. geben die Xanthoproteïn- und Biuretrk., nicht dagegen die Rkk. mit

MILLON's oder ADAMKIEWICZ's Reagens. Die aus den verschiedenen Proteïnen dargestellten Halogenverbb. enthalten verschiedene Mengen Halogen. Die Vff. untersuchten das Verhalten von gewöhnlichem und krystallisiertem Ovalbumin, Serumalbumin, Serumglobulin, Protalbumose, Deuteroalbumose, Antipepton, Caseïn und Hämoglobin und geben für die erhaltenen Verbb. die Analysenresultate und Eigenschaften. Es gelang bisher nicht, diesen Körpern das Halogen wieder zu entziehen. Die Vff. hoffen, durch das Studium dieser Verbb. Aufschlüsse über die Konstitution des Eiweifses zu gewinnen, da bei diesen Rkk. jedenfalls nicht so durchgreifende Änderungen im Bau der Proteïne eintreten, wie bei der Hydrolyse. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1311—26. 13/6. [10/5.] London. Physiol. Lab. der GUY's Hospital Medical School.) POSNER.

R. Kayser, *Rosmarinöl für Denaturierungszwecke.* SCHIMMEL & Co. haben schon früher darauf hingewiesen, dafs die Anforderungen, die die deutschen Steuerbehörden an ein zu Denaturierungszwecken zulässiges Rosmarinöl stellen, durchaus unzulänglich seien, ja dafs sogar alle wirklich reinen Rosmarinöle völlig ausgeschlossen und nur mit Terpentinöl verfälschte zugelassen werden. Zwei Rosmarinöle, die sich in 10 Vol. 80%ig. A. klar lösten und D^{15}. 0,905 u. 0,907 u. die Polarisation (100 mm) $+2^{\circ}\,14'$ u. $+1^{\circ}\,34'$ zeigten u. hiernach völlig rein waren, wurden von der Behörde beanstandet, weil diese D^{15}. 0,880 bis 0,900 verlangt. Vf. plaidiert daher für eine schleunige Abänderung der steueramtlichen Vorschriften. (Ztschr. f. öffentl. Chemie **4**. 412—13. 8/6. Nürnberg.) HEFELMANN.

Physiologische Chemie.

C. Schweitzer, *Zur Kenntnis der caffeïn- und theobrominhaltigen Glykoside in den Pflanzen* (vgl. HILGER, Pharm.-Ztg. **38**. 511; C. **93**. II. 695). I. *Kolanin* (Glykosid der Kolanufs). Vf. hat frische Kolanüsse untersucht. Mittels Chlf. konnten aus denselben 0,613% freies Caffeïn, welches 1,2% Theobromin enthielt, extrahiert werden. Durch Digerieren der zerstampften Nüsse mit 20%ig. A. und Einfiltrieren des Auszugs in absol. A. schied sich ein Ferment als flockiger Nd. ab, welcher durch wiederholtes Lösen in W. und Fällen mit absol. A. gereinigt werden konnte. Das Kolanin selbst wurde aus dem Extrakt des alkoh. Auszugs der vom Ferment befreiten Nüsse nach vorheriger Entfernung der Salze, des freien *Caffeïns* und *Theobromins*, des Zuckers etc. durch Aufnahme in alkal. W. und Wiederausfällen beim Neutralisieren als amorpher, rotbrauner Rückstand erhalten. Es wird durch obiges Ferment, sowie durch sd. verd. H_2SO_4 in Glykose, Caffeïn u. Theobromin gespalten, wobei *Kolarot* unl. abgeschieden wird, u. zwar ergiebt die Spaltung mit verd. H_2SO_4 3 Mol. Glykose und 1 Mol. Caffeïn-Theobromin (bestehend aus ca. 20% Theobromin und 80% Caffeïn). Man könnte hieraus vielleicht für das Kolamin die Gesamtformel $C_{40}H_{56}N_4O_{21}$ aufstellen, was einer ätherartigen Verb. von 1 Mol. Kolarot, $C_{14}H_{18}(OH)_6$, mit 3 Mol. Glykose und 1 Mol. Caffeïn entspräche. Dieses so zusammengesetzte Glykosid würde bei der Hydrolyse unter Aufnahme von $4\,H_2O$ in seine Bestandteile zerfallen.

II. *Cacaonin* (Kakaoglykosid). Anknüpfend an die frühere Unters. (cf. HILGER, l. c.) von gerösteten Kakaosamen wurden frische Früchte von Theobroma Cacao aus Java untersucht. Die noch unreifen Samen enthielten auch freies Theobromin und ein Ferment, welches auf die gleiche Weise wie das Ferment der Kolanüsse isoliert wurde. Die von dem Ferment befreiten Samenrückstände wurden dann im SOXHLET-App. mittels PAe. von Fett befreit, wobei auch das freie Caffeïn in Lsg. geht. (NB. Da bei diesen Extraktionen der App. unregelmäfsig funktionierte, so hat Vf. in dem oberen knieförmigen Teil des Ablaufrohres, durch welches die mit Fett

gesättigte Extraktionsfl. stetig abfließen soll, eine kleine, kugelförmige Erweiterung des Rohres angebracht, welche ein ganz gleichmäßiges Ablaufen des PAe. gestattete.) Nach dieser Entfettung wurden die Samenrückstände mit 90%ig. A. ausgezogen und weiter, wie bei Kolanin beschrieben, auf das Glykosid Cacaonin verarbeitet. Dieses Glykosid wird ebenfalls durch das Ferment oder verd. H_2SO_4 in Glykose u. caffeïnhaltiges Theobromin gespalten, wobei Kakaorot abgeschieden wird. Der Caffeïngehalt des abgeschiedenen Theobromins betrug nur 0,3%, das Verhältnis von Theobromin zur Glykose war wie 1 : 6. Das Cacaonin läßt sich eventuell als esterartige Verb. von 1 Mol. Kakaorot, $C_{17}H_{12}(OH)_{10}$, mit 6 Mol. Glykose und 1 Mol. Theobromin auffassen, dem die Zus. $C_{60}H_{86}O_{15}N_4$ zukommen und das bei der Hydrolyse 8 H_2O aufnehmen würde. (Pharm. Ztg. **43**. 380—81. 28/5.; 389—90. 1/6. Heidelberg.) v. Sodex.

A. Bornträger und **G. Paris**, *Analysen von Granatäpfeln.* (Staz. sperim. agric. ital. **31**. 50—61. — C. **98**. I. 862.) Fromm.

W. Küster, *Über Spaltungsprodukte des Hämatins.* Vergl. die Arbeit des Vf.: *„Beiträge zur Kenntnis des Hämatins"* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 821; C. **96**. I. 1107) und *„Über Oxydationsprodukte des Hämatoporphyrins und die Zusammensetzung des nach verschiedenen Methoden dargestellten Hämins.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 105; C. **97**. I. 390.) (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1897**. 95—97. 23/9.* 1897. Braunschweig.) Fromm.

M. Bialobrzeski, *Zusammensetzung des Hämins und Hämatins.* (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **5**. 233—53. — C. **97**. II. 595).

S. S. Salaskine, *Über die Frage der Oxydation des Urobilins in Uroroscin.* Zawadski (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **28**; C. **92**. I. 487) giebt an, daß auf Zusatz von Kalomel zu einer alkal. Lsg. von Urobilin dieses in Uroroscïn übergehe, da die durch Salzs. angesäuerte Lsg. das Spektrum des Uroroseins zeige. Vf. findet diese Angabe nicht bestätigt, das Spektrum der nach Angabe Zawadski's dargestellten Lsg. ist verschieden von dem des Uroroseins. Es entsteht ebenfalls, wenn man zur alkal. Lsg. von Urobilin ohne Zusatz von Kolomel lediglich Salzs. giebt, u. wird als herrührend von einem durch Einw. der Salzs. auf Urobilin entstehenden Prod. angesehen. (Arch. des Sc. biolog. St. Péterb. **5**. 375—79. Sektion f. Chemie der Inst. f. exper. Med.) Siegfried.

M. B. Jazewitch, *Über den Zucker der schleimigen Elemente des tierischen Organismus.* Durch Zers. von Landwehr's Gummi, der aus Submaxillardrüsen vom Rinde dargestellt war, mit 2%iger Schwefels. bei Siedehitze wurde ein Zucker erhalten, der nicht die Rkk. der Pentosen gab und ein Osazon F. 185° lieferte. Er reduzierte Fehling'sche Lsg., drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts und war mit Hefe nicht vergärbar. Nach der Stickstoffbestimmung des Osazons gehört der Zucker zu den Hexosen. Derselbe Zucker wurde aus dem tierischen Gummi, der aus der Magenschleimhaut, aus Mucin und der Darmschleimhaut dargestellt war, erhalten. — Somit ist die ursprüngliche Vermutung des Vf., daß die bei Pentosurie im Harne auftretenden Pentosen aus dem tierischen Gummi stammen, unberechtigt. Als Material, welches die Pentosen des Harnes liefert, sind vorläufig nur die Nukleoproteïde der Pankreasdrüse anzusehen, die, wie Hammarsten nachgewiesen hat, bei der Zers. mit verd. Mineralss. Pentosen geben. (Arch. des biolog. St. Pétersb. **5**. 379—94. Sektion f. Chemie des Inst. f. exper. Med.) Siegfried.

R. Tambach, *Zur Chemie des Jods in der Schilddrüse.* Nach den Verss. des Vf. läßt sich Thyrojodin nicht durch künstliche Verdauung aus der Schilddrüse abspalten, was der Annahme Baumann's, daß das Thyrojodin in der Schilddrüse vor-

gebildet sei, widerspricht. Durch künstliche Magenverdauung konnten 98% des Gesamtjodes der Drüse in Form jodhaltiger Verdauungsprodd. in Lsg. gebracht werden. Die jodhaltigen Eiweifsverbb. der Drüse können nahezu vollständig mit W. extrahiert werden. Nach der Koagulation der Eiweifskörper enthalten die Filtrate noch ca. 40% des Jods in wasserlöslicher Form. Das Jod ist in den Jodeiweifskörpern in verschiedener Bindung enthalten, da nur ein Teil derselben als Thyrojodin abspaltbar ist. (Z. Biolog. **36**. 549—67.) SIEGFRIED.

Charles Lapierre, *Über den Säuregehalt des Harnes und dessen Bestimmung.* Aus seinen Unterss., deren Beschreibung an anderen Orten erfolgt, zieht Vf. folgende Folgerungen: 1. Der direkt gemessene Säuregehalt des Harns ist hauptsächlich die Folge der Ggw. von Monometallphosphaten. Gewisse SS., z. B. Hippurs. beteiligen sich daran in geringem Mafse. 2. Die Harns., welche nur indirekt infolge der Einw. auf PO_4Na_2H unter B. von PO_4NaH_2 u. $C_6H_8N_4O_3Na$ den Säuregehalt des Harns beeinflufst, u. die anderen SS. des Harns können nicht die alleinige Ursache der Harnacidität sein, sondern entsprechen nur etwa $^1/_4$ der durch direkte Messungen bestimmten Acidität des Harns. 3. Die sauren Phosphate entstehen in der Niere entweder durch Einw. der CO_2 auf die Dimetallphosphate oder durch Dialyse der letzteren. 4. In Ggw. von Farbstoffindikatoren werden die Phosphors. und die sauren Phosphate niemals vollständig durch Alkalien gesättigt. 1 Mol. H_3PO_4 wird in Ggw. von Lackmus durch $1^1/_2$ Mol. NaOH, in Ggw. von Phenolphtaleïn durch 2 Mol. NaOH (an Stelle von 3 Mol.) gesättigt. 5. Die durch direkte Best. der Harnacidität in Ggw. der genannten Indikatoren erhaltenen Resultate sind kleiner als dem wirklichen Säuregehalt entspricht. 6. Das indirekte Verf. von LÉPINOIS (J. Pharm. Chim. [6] **3**. 8; C. **96**. I. 393) giebt dieselben falschen Resultate. 7. Das Verf. von JOULIE C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 1129; C. **98**. I. 273 giebt noch niedrigere Resultate, als die vorhergehenden Verfahren.

8. Die von GAUTIER (Chimie biologique. 2. Ausgabe **1887**. S. 634) mitgeteilte Methode (Alkalinisieren des Harns mit titrierter NaOH-Lsg., Fällung der Phosphate mit $BaCl_2$ und Best. der verbleibenden Alkalinität) giebt die richtigen Resultate an. Dieses Verf. kann nach ENGEL und MOITESSIER (Chimie biologique **1897**. S. 531) vereinfacht werden durch die Best. der Alkalinität eines aliquoten Teils des Filtrats und durch direkten Zusatz von Phenolphtaleïn zur Fl. 9. Verbindet man diese Methode mit der direkten Best. des Säuregehaltes durch NaOH in Ggw. von $BaCl_2$ u. Phtaleïn ohne Filtration, so kann man die respektiven Mengen von Mononatrium- und Dinatriumphosphaten einer Fl. bestimmen. (C. r. d. l'Acad. des scienes **126**. 1534—36. [23/5.].) HESSE.

O. Kellner, *Über die Bedeutung des Asparagins für die Ernährung der Wiederkäuer.* Asparagin, aber auch ebenso Ammonsalze wirken unter gewissen Bedingungen bei Wiederkäuern erweifsersparend. Durch seine Vers. kommt Vf. zu dem Resultat, dafs, wie schon ZUNTZ vermutet hat, die Darmbakterien bei Mangel an Eiweifs relativ grofse Mengen derselben zerstören u. der Verwertung im Kreislauf entziehen, dafs dagegen bei Ggw. von Amiden oder Ammoniumverbb. diese den Bakterien zum Opfer fallen. Demnach wirken die Amide und Ammoniumsalze zwar nicht direkt, wohl aber unter gewissen Bedingungen indirekt günstig auf den Stickstoffansatz. (Verh. des Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1897**. 110—12. 21/9.* 1897. Braunschweig.) FROMM.

A. Beck, *Über die Giftwirkung des Harnes.* Nach BOUCHARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **102**. 727) wirkt der Früh- oder Nachtharn bedeutend weniger toxisch als der Tagesharn, obwohl ersterer konzentrierter ist. Der Nachtharn ruft ferner nach demselben Forscher bei Kaninchen starke Krämpfe hervor, indem er auf das

zentrale Nervensystem in hohem Grade erregend wirkt, während der Tagesharn Kaninchen unter Symptomen allgemeiner Lähmung tötet und nur selten Krämpfe verursacht. Er erklärt diese Verschiedenheit durch die Annahme, daſs am Tage durch körperliche und geistige Arbeit toxische narkotische Substanzen entstehen, welche zeitweise Lähmung und Schlaf herbei führen. Diese Substanzen werden während des Schlafes ausgeschieden, u. gleichzeitig bilden sich antagonistisch wirkende, welche die eingeschläferten Centra erregen u. das Erwachen verursachen.

Nach den Verss. des Vf., bei denen die Giftigkeit des Harnes gesunder Erwachsener durch Injektion bei Kaninchen geprüft wurde, ergaben keine Verschiedenheit und also auch keinen Antagonismus in der Wirkung des Morgen- und Abendharnes. Die Giftwirkung des Harnes wird durch die Kalisalze desselben herorgerufen, da die Art der Wirkung des Harnes die gleiche der von Kalisalzen ist, und der Gehalt des Harnes an letzteren mit dem Grade der Toxizität parallel geht. Die nach der Harninjektion häufig eintretenden Konvulsionen kommen auch bei Tieren, denen die Hemisphären abgetragen sind, vor, weshalb sie nicht durch eine Erregung der Hirnrinde verursacht sein können. (PFLÜGER's Arch. **71**. 561—95. Lemberg. Physiol. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

W Spitzer, *Weitere Beobachtungen über die oxydativen Leistungen tierischer Gewebe.* Vf. (PFLÜGER's Arch. **67**. 615; C. **97**. II. 424) hat gezeigt, daſs die oxydierende Kraft tierischer Gewebe u. Organauszüge auf der Ggw. von Nukleoproteïden beruht. Die oxydierende Wirkung der letzteren äuſsert sich auch in der Umwandlung von arseniger S. zu Arsens., wenn sie auch in geringerem Grade durch die Nukleoproteïde als durch die entsprechenden Organauszüge bewirkt wird. — Während bekanntlich Organauszüge die Fähigkeit haben, Salicylaldehyd zu oxydieren, konnte eine B. von Harnstoff aus organischen Ammonsalzen oder Leucin in ammoniakalischer Lsg. nicht nachgewiesen werden. (PFLÜGER's Arch. **71**. 596—603. Breslau. Chem. Labor. d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

W. Kühne, *Über die Bedeutung des Sauerstoffs für die vitale Bewegung. Zweite Mitteilung.* Während das Protoplasma chlorophyllfreier Pflanzenzellen durch Sauerstoffentziehung still steht und durch kleine Sauerstoffmengen wieder in Bewegung kommt, ist anzunehmen, daſs es in den grünen Zellen so lange auch bei Sauerstoffausschluſs bewegt bleibt, als sich in den Zellen Sauerstoff bilden kann. Daſs entgegengesetzte Angaben, auch in den grünen Zellen sei die Bewegung bei Sauerstoffabschluſs aufgehoben, der B. von Sauerstoff in belichteten Pflanzen widersprechen, hat der Verfasser schon in seiner ersten Mitteilung (Z. Biolog. **25**. 43) hervorgehoben. In vorstehender Unters. wurde der Einfluſs der Abwesenheit von Sauerstoff unter verschiedenen Verhältnissen bei Abschluſs von Licht geprüft. Die Verss. sind vorwiegend mit Nitella flexilis und N. opaca angestellt.

Im Öl dauerte die Rotation, obwohl Sauerstoffzufuhr ausgeschlossen war, ca. 48 Stunden an, kam dann zum Stillstand und wurde durch Belichtung infolge des in der Zelle gebildeten Sauerstoffes wieder hervorgerufen. Unter ausgekochtem und im Vakuum entgastem W. blieb die Rotation auch bei Ausschluſs von Licht wochenlang erhalten.

Die Nitellenrotation verträgt bedeutende Luftverdünnung (bis 1,5 mm H_2) wenigstens 9,5 Stunden lang und kehrt zurück durch Belichtung oder Luftzufuhr. Auch Wasserstoff und viel schneller Kohlens. erzeugen Stillstand bei Nitella. Die Wirkung der Kohlens. beruht wahrscheinlich nicht nur auf der Sauerstoffentziehung, sondern auch auf einer S., bezw. Giftwirkung. Der durch Kohlens. hervorgerufene Stillstand kann durch Wasserstoff wieder aufgehoben werden, ebenso durch Entfernung der Kohlens. mittels Magnesiumhydrates. Durch Reduktionsmittel, namentlich durch Schwefelwasserstoff wurde die Rotation in der Regel schnell zum Stillstand gebracht, jedoch

blieb sie auffallenderweise mitunter trotz der Ggw. von Eisenoxydulhydrat lange Zeit erhalten.

Wurden chlorophyllfreie Pflanzenzellen, Blütenhaare von Tradescantia virginica bei Ggw. von Nitellen nach Aufhebung der Tradescantiazirkulation durch Sauerstoffentziehung im Dunkeln belichtet, so trat wider Erwarten keine Bewegung auf. Diese Beobachtung schien anzuzeigen, daſs die Nitellen überhaupt keinen Sauerstoff im Lichte nach auſsen geben. Obwohl unter keinen Verhältnissen das Austreten von Glasbläschen zu sehen war, konnte doch festgestellt werden, daſs die Nitellen bei Belichtung Sauerstoff abgeben können, der reduziertes Hämoglobin oxydiert. Diesen Sauerstoff scheinen sie im thätigen Zustande zu verbrauchen. — Die befremdende Thatsache, daſs die Nitellen wochenlang ohne Sauerstoff und bei Ggw. sauerstoffentziehender Mittel die Rotation erhalten, wozu Sauerstoff nötig ist, ist nur durch die Annahme zu erklären, daſs die Zelle einen bedeutenden Vorrat an Sauerstoff besitzt, und zwar an „fixiertem", d. h. fest chemisch gebundenem. Ist dieser Sauerstoff verbraucht, tritt Stillstand ein, bis durch die Belichtung wieder Sauerstoff gebildet wird, der zur B. der Substanzen, die den fixierten Sauerstoff enthalten, verwendet wird. Diese Substanzen würden den im Muskel vorhandenen entsprechen, welche den Muskel befähigen, lange ohne Sauerstoff zu arbeiten, und welche bei dieser Arbeit ohne Zutritt von Sauerstoff Kohlens. liefern. Auch für die Kohlens. hat man eine Aufspeicherung in der Pflanzenzelle anzunehmen. Hierbei kann die Kohlens. nicht als soche angesammelt werden, da die Verss. ergeben haben, daſs sie giftig wirkt, sondern sie muſs in irgend welche unschädliche Verbb. übergeführt, ebenfalls „fixiert" werden. (Z. Biolog. **36**. 425—522.) SIEGFRIED.

Otto Frank, *Zur Lehre der Fettresorption. 3. Abhandlung. Die Resorption der Äthylester der höheren Fettsäuren.* (DBR. **1892**. 497; C. **93**. I. 263. — DBR. **1894**. 297; C. **94**. II. 483.) Ausnutzungsverss. an Hunden ergaben, daſs der Äthylester der Stearins. fast nicht, wohl aber die Äthylester des Fettsäuregemisches, welches durch Verseifen von Schweinefett erhalten wurden, und der Palmitinsäureäthylester aufgenommen werden. Sie werden vor der Resorption gespalten und sind im Chylus nicht nachweisbar. Deshalb ist überhaupt für die Fettresorption anzunehmen, daſs die Fette vollständig vor der Resorption im Darme gespalten werden, und daſs sie synthetisch aus den Fetts. und Glycerin wieder aufgebaut werden. Im Chylus finden sich Neutralfette, die aus dem Darme und seinen Säften stammen. — Bei der Synthese der Fette spielt möglicherweise das Lecithin eine Rolle, indem dieses mit Seife unter B. von Cholin, saurem Natriumphosphat und Triglycerin reagiert. (Z. Biolog. **36**. 568—93. München. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Franz Steinitz, *Über das Verhalten phosphorhaltiger Eiweiſskörper im Stoffwechsel.* Es sollten die Fragen beantwortet werden, ob organische Phosphorverbb. bei Ausschluſs von Phosphaten Phosphoransatz im tierischen Körper bewirken können und ob, wenn dies geschieht, dieser Ansatz von Phosphor durch die organischen Verbb. in höherem Maſse erreicht wird, als durch Phosphate. Zu den Verss. an Hunden wurden Caseïnnatrium und ein Ovovitellinpräparat, daſs durch Extraktion von gekochten Eidottern mit Aceton, A. u. Ä. dargestellt war, verwendet. In beiden Fällen wurde eine Vermehrung des Phosphorbestandes erzielt, da die im Kot und Harn ausgeschiedenen Phosphormengen wesentlich geringere als die eingeführten waren. Da von dem Phosphor der verfütterten Eiweiſspräparate verhältnismäſsig weniger angesetzt wurde als von dem Stickstoff, ist anzunehmen, daſs im Organismus aus den verfütterten phosphorhaltigen Eiweiſskörpern phosphorfreie oder phosphorärmere gebildet worden sind. — Auch die anorganischen Phosphate mit fast phosphorfreiem Myosin verfüttert, bewirkten Phosphoransatz im Organismus, wenn auch in geringerem

Grade als die organischen Phosphorverbb. Da das Myosin geringe Mengen Phosphor und der gleichzeitig mit verfütterte Fleischextrakt organische Phosphorverbb. enthielt, so ist es möglich, dafs der im Organismus zurückgehaltene Phosphor aus diesen Verbb. gebildet ist. Aber auch dann, wenn er aus den Phosphaten stammt, zeigen die Verss., dafs eine Fütterung mit phosphorhaltigen Eiweifskörpern für den Phosphoransatz günstiger ist, als eine solche mit Phosphaten und phosphorfreiem Eiweifs. (PFLÜGER's Arch. **72**. 75—104. Breslau. Chem. Lab. d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Agrikulturchemie.

A. Bornträger u. G. Paris, *Über einige kalireiche Ackererden.* Vier Erdproben, die aus vulkanischem Gebiet stammen, geben an verd. HCl ziemlich viel Substanz darunter 2,7—5,05 g K_2O für 100 g Erde ab. (Staz. sperim. agric. ital. **31**. 78—80.) FROMM.

Tancré, *Über Bodenimpfung.* Vf. bespricht zunächst eingehend die Entw. der Unterss. betreffend die Knöllchenbakterien der Leguminosen. Er stellt dem Nitragin NOBBE's ein gutes Prognostikon, während er dem Alinit CARON's trotz der heftigen Reklame keinerlei Wert beilegt. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **40**. 213—16. 25/5. Kiel.) HAEFCKE.

C. F. A. Tuxen, *Untersuchungen über den Einfluſs der perennierenden Gräser und denjenigen anderer Kulturpflanzen auf den Stickstoffgehalt des Bodens.* Vf. untersuchte in den Jahren 1886 und 1894 den Boden des Versuchsfeldes zu Kopenhagen, auf dem 1863 Düngungsverss. angestellt waren. Die Unterschiede, welche der Stickstoffgehalt der bezüglichen Versuchsparzellen (perennierende Graskultur, perennierende Gerstekultur, Wechselkultur; ungedüngt, allseitiger Kunstdünger, Stalldünger) nach 22-jähriger, bezw. 30-jähriger Kultur aufweist, sind ziemlich erhebliche. Nach 22-jähriger Kultur ist der Stickstoffvorrat des Grasbodens bedeutend gröfser, als der des Gerstenbodens oder des Bodens mit wechselnder Fruchtfolge. Letzterer enthält indessen pro Hektar zu 20 cm Tiefe ca. 900 kg mehr N, als der nur mit Gerste bebaute Boden, u. zwar einerlei, ob der Boden gedüngt war oder nicht. Der ammoniakhaltige Kunstdünger erhöhte den Stickstoffgehalt des Bodens mit nur 1 bis 200 kg N pro Hektar gegenüber ungedüngt. Die entsprechende Erhöhung machte bei Benutzung von Stalldünger ca. 1000 kg pro Hektar aus. Die Unterss. nach 30-jähriger Kultur zeigten, dafs sowohl auf den gedüngten, wie auf den mit Kunstdünger gedüngten Parzellen der Stickstoffgehalt des Gras- und Gerstenbodens in den letzten 8 Jahren zurückgegangen war, dafs dagegen auf den Parzellen mit Stalldünger der Stickstoffgehalt stark zunahm. Bei Stalldüngung war der Grasboden sowohl nach 22-, als auch nach 30-jähriger Kultur dem Wechselfruchtboden überlegen, bei Kunstdüngung und ohne Düngung im letzteren Falle aber nicht. Das Übergewicht des Wechselfruchtbodens über den Gerstenboden ist nach 30-jähriger Kultur bedeutend gröfser, wie nach 22 Jahren. (Mitlg. aus d. agrik.-chem. Lab. d. kgl. Veterinär- und Landbauhochschule zu Kopenhagen **1898**. 1—12; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 436—38. Juli. [Referent: JOHN SEBELIEN.].) HAEFCKE.

Wilfarth, *Die Anwendung des Vegetationsversuches zur Bodenanalyse.* Vf. beschreibt einen eigenen Bohrer zur Entnahme von Bodenproben. Die Bodenproben sollen derart zu Vegetationsverss. verwendet werden, dafs die in dieselben gesetzten Pflanzen (Mohrrüben, Senf, Johannisroggen) sich im Hungerzustand in bezug auf diejenige Substanz befinden, auf welche untersucht werden soll. Dies geschieht in der Annahme, dafs die Pflanzen in diesem Falle jene Substanz der Bodenprobe so weit als möglich entziehen, so dafs man durch Analyse der Pflanze die verwertbare

Menge der zu unters. Substanz erfährt. Da diese Verss. durch die Notwendigkeit bei Wasserzufuhr genau zu regulieren sich sehr verteuern, beschreibt Vf. *eine Methode, den Vegetationsversuch zu vereinfachen*, welche im wesentlichen darin besteht, dafs die Versuchstöpfe auf einer Zeigerwage montiert sind und automatisch vor Regen geschützt werden. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **197**. 108—10. 21/9.* 1897. Braunschweig.) FROMM.

L. F. Nilson, *Das Wiborgphosphat, ein aus dem zu Gellivara vorkommenden Apatit dargestelltes Düngemittel.* Das Magnetiterz von Grangesberg und Gellivara ist stark mit Apatit gemengt. Beim magnetischen Sortieren erhält man 10—15% des sortierfähigen Erzes als Abfallprod. mit bis zu 35% P_2O_5. Daneben enthält dasselbe Feldspat, Quarz, Glimmer u. nicht magnetische Eisenoxyde. WIBORG schlägt vor, dieses Rohphosphat mit Soda bei 900—1000° zu glühen, wobei Umsetzungen im folgenden Sinne stattfinden:

$$CaF_2 \cdot 9CaO \cdot 3P_2O_5 + 3Na_2CO_3 = 2Na_2O \cdot 10CaO \cdot 3P_2O_5 + 2NaF + 3CO_2;$$
$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2Na_2CO_3 = K_2O \cdot 2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2CO_2.$$

Das so erhaltene sogen. *Wiborgphosphat* soll enthalten: 27,01% P_2O_5; 9,99% SiO_2; 0,27% SO_3; 1,54% K_2O; 14,69% Na_2O; 38,12% CaO; 2,88% MgO; 4,50% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$; 1,00% F und Glühverlust. — In HCl l. ohne Rückstand; swl. in W. Der wss. Auszug enthält nur sehr geringe Mengen von P_2O_5, F, K_2O u. Na_2O. Die Citratlöslichkeit der P_2O_5 läfst sich leicht auf 95% bringen. Am ehesten wurde dies erreicht, wenn auf 100 Tle. Apatit 30 Tle. Soda angewendet wurden. Vf. stellte eine Reihe von Kulturverss. mit dem neuen Düngemittel an, welches ergab, dafs seine Wirkung der des Thomasphosphatmehles ebenbürtig ist. Vf. meint, dafs die Hälfte des Phosphorsäurebedarfs der schwedischen Landwirtschaft durch diese einheimische Quelle gedeckt werden könne. (Kongl. landtbrecksakademiens handlingar och tidskrift **1898**. 1; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 385—90. [Referent: JOHN SEBELIEN.].) HAEFCKE.

W. Schneidewind, *Die Erhaltung des Stickstoffes, sowie die Umsetzungen der verschiedenen Stickstoffformen im Stalldünger.* (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1897**. 104—8. — C. **97**. II. 52.) FROMM.

M. Maercker, *Über die Stickstoffwirkung des frischen und älteren Stalldüngers, sowie über den Einfluſs eines längeren oder kürzeren Lagerns des Stalldüngers im Boden auf seine Stickstoffwirkung.* Mit Ackererde gemischter und längere Zeit in derselben gelagerter Stalldünger zeigte im allgemeinen eine bessere Stickstoffwirkung als der unmittelbar vor der Bestellung in den Boden gebrachte. Vf. erklärt dies damit, dafs der Stalldünger beim Lagern im Boden allmählich an seiner salpeterzerstörenden Kraft einbüfst. Eine durch die Wirkung der salpeterzerstörenden Bakterien eintretende ertragserniedrigende Wirkung des Stalldüngers wurde nur bei solchen Verss. beobachtet, wo man den Stalldünger erst kurz vor der Bestellung mit dem Boden mischte. Eine frische Stallmistdüngung kann unter Umständen geradezu giftig wirken. Eine absolute Sicherung der Stickstoffwirkung des Stalldüngers durch das längere Lagern im Boden trat bei Vf.'s Verss. jedoch nicht hervor. Bei einem Vers. wurde sogar durch eine 56-tägige Lagerung im Boden eine Verschlechterung der Stickstoffwirkung beobachtet, und bei $^1/_3$ aller Verss. blieb trotz längeren Lagerns des Stalldüngers im Boden die Stickstoffwirkung eine unbefriedigende. Eine befriedigende Lösung der Stalldüngerfrage erwartet Vf. lediglich durch die bakteriologische Forschung. (Jahrb. d. agrikult.-chem. Vers.-Stat. Halle **2**. 51; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 440—41. Juli. Referent: FALKENBERG.].) HAEFCKE.

M. Maercker, *Über die Nachwirkung eines Stalldüngers, welcher bei der ersten Ernte keine Stickstoffwirkung zeigte.* Vf. stellte 1895 mit einer Stalldüngerprobe aus

Anderbeck Verss. an, welche eine schwache Erniedrigung des Ertrages statt der erwarteten Ertragserhöhung durch die Stickstoffdüngung ergeben hatte. Man hatte nun diese Versuche in Vegetationsgefäfsen angezweifelt und behauptet, dafs in den Gefäfsen unnatürliche Verhältnisse herrschten, durch welche die Stickstoffwirkung des Stalldüngers nicht zur Geltung kommen könnte. Vf. wiederholte deshalb die Verss. in Freilandparzellen, welche 1895 mit Hafer bestellt wurden, dann folgte weifser Senf als Nachfrucht u. 1896 wurden die Parzellen mit Kartoffeln bestellt. In Übereinstimmung mit den Topfversuchen äufserte der Dünger bei der ersten Ernte gar keine Stickstoffwirkung; bei der zweiten und dritten Ernte dagegen zeigte er eine Nachwirkung, offenbar, weil mit der Zeit seine salpeterzerstörenden Bakterien, welche anfangs die Stickstoffwirkung vereitelt hatten, zu Grunde gegangen waren. (Jahrb. d. agrikult.-chem. Vers.-Stat. Halle 2. 78; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 27. 441—42. Juli. [Ref.: Falkenberg.].) Haefcke.

Pagnoul, *Die Assimilierbarkeit des Ammoniak- und Nitratstickstoffs durch die Pflanze.* Vf. stellte Vegetationsverss. in grofsen Kästen mit Sand an. Versuchspflanzen waren Rübe, Leindotter, Klee und Hafer. Die Gefäfse standen im Freien, so dafs der Regen ungehinderten Zutritt hatte. Nachdem am 24. April die Aussaat erfolgte, wurde am 6. Juni geerntet. Der Nitratgehalt der Pflanzen wurde in einem wss. Auszug kolorimetrisch bestimmt. Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs das Ammoniak dem Nitrat bei weitem überlegen ist. Die ungedüngten Pflanzen waren frei von Nitrat; sehr viel davon enthielten die mit Salpeter gedüngten, und immerhin bemerkenswerte Mengen auch die mit Ammonsalz gedüngten Pflanzen. Da in den mit Nitrat gedüngten Pflanzen viel geringere Mengen von organischem N im Vergleich zu noch nicht zum Aufbau des Pflanzenkörpers benutztem Nitratstickstoff vorhanden waren, als in den mit NH_3 gedüngten Pflanzen, so glaubt Vf., dafs der Ammoniakstickstoff direkt assimiliert worden ist, ohne vorher in die Nitratform übergegangen zu sein, u. dafs seine Aufnahme leichter vor sich geht, als die des Nitrats. (Ann. agron. 22. 485; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 27. 438—39. Juli. [Referent: Neubauer.].) Haefcke.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Spring, *Über eisenhaltige Farben, sedimentäre Erdboden und über den wahrscheinlichen Ursprung der roten Felsen.* Vf. hat schon früher gemeinsam mit Lugion Unterss. über die Ursache der Deshydratisierung gewisser Mineralien in W. angestellt u. ist zu der Ansicht gelangt, dafs die im W. vorhandenen Salze in dieser Beziehung einen ähnlichen Einfluſs ausüben, wie eine Temperaturerhöhung. Eisenhydrat in losem Zustande giebt sein W. ab und bildet in Verb. mit anderen farblosen Oxyden gelbbraune oder rot gefärbte MM., je nach der Homogenität des polymerisierten Eisenoxyds. Auch die im W. befindlichen Humussäuren bilden gefärbte Eisenverbb. Bezüglich der verschiedenen Ansichten über die B. der verschiedenartig gefärbten Gesteins- und Bodenarten mufs auf das Original verwiesen werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 202—21. [April.] Lüttich. Inst. de Chimie générale.) Posner.

W. Barlow, *Geometrische Untersuchung über eine mechanische Ursache der Homogenität der Struktur und der Symmetrie; mit besonderer Anwendung auf Krystallisation und chemische Verbindung.* Vf. sieht in der dichtesten Lagerung, der gegenseitigen Abstofsung der Teilchen, der Bindung oder Beschränkung der gegenseitigen Abstofsung die kausalen Momente für die Bildung gesetzmäfsiger Ansammlungen der Teilchen. Er zeigt, dafs Beziehungen zwischen den Teilen denkbar sind, aus denen sich die verschiedenen krystallographischen u. chemischen BB., Zerss. u. Umsetzungen als direkte physikalische Folgen der gedrängtesten Lagerung ergeben,

und schliefst aus den zahlreichen Analogien zwischen wirklichen Erscheinungen und den von ihm erörterten Eigenschaften der künstlichen Systeme, dafs gewisse mechanische Ursachen, analog den von ihm beschriebenen, auch in der Natur wirksam sind. Gang und Einzelergebnisse der namentlich auch für die Stereochemie wichtigen rein theoretischen Unterss. können natürlich an dieser Stelle nicht einmal angedeutet werden. (Z. Krystall **29**. 433—588. London.) HAZARD.

V. Goldschmidt, *Über Grobgoniometer.* Vf. suchte einen App. zu konstruieren, vermittels dessen grobe Krystalle mit möglichster Genauigkeit gemessen werden können, bezw. die dem früher beschriebenen (Z. Krystall. **25**. 322) Anlegegoniometer mit 2 Kreisen anhaftenden Fehler vermieden werden. Zunächst wurde eine Nadel senkrecht auf einem Plättchen angebracht, welch letzteres nach einander auf die Krystallflächen gelegt, bezw. geklebt wurde, so dafs man bei durch eine Linse erzielter Beleuchtung vermittels paralleler Strahlen feststellen konnte, wenn der Nadelschatten verschwindet. Bei weiteren Verss. wurden statt des Nadelplättchens Spiegelplättchen verwendet. Als besten empfiehlt Vf. folgenden bei STOE in Heidelberg für 200 Mark käuflichen App., der in zwei verschiedenen Ausführungen hergestellt wird. Parallel zu einer Fufsplatte aus Glas verläuft die Drehungsaxe für zwei zu einander durch einen Bügel senkrecht gestellte Teilkreise. Der zu messende Krystall kann durch eine Zentriervorrichtung polar zu dem horizontalen Teilkreis, also jede seiner Flächen parallel zu der Glasfufsplatte gestellt werden. Auf letzterer kann ein Diopter mit Fadenkreuz, dessen Axe senkrecht steht, verschoben werden, durch welche Operation es möglich wird, den gespiegelten u. den direkt angeschauten Fadenkreuzpunkt zur Deckung zu bringen u. damit die Messung auszuführen. Auf die Krystallflächen werden Spiegelgläschen aufgelegt. (Z. Krystall. **29**. 589—94.) HAZARD.

E. von Fedorow, *Universalmethode und Feldspatstudien. (III. Die Feldspäte des Bogoslowsk'schen Bergrevieres.)* Vf. hat für die spezielle geologische Aufnahme des BOGOSLOWSK'schen Bergrevieres jährlich weit über 1000 Dünnschliffe zu untersuchen. Diese krystallographisch-optischen Unterss. führen namentlich bei den Feldspäten zu Diagrammen, in denen auf dem stereographischen Netz die Pole der Axen des FRESNEL'schen Ellipsoides u. die der optischen Axen aufgezeichnet werden. Wegen der Methode der Bestimmung, die vor allem thunlichst rasch zum Ziele führen soll, mufs an dieser Stelle auf das Original verwiesen werden. (Z. Krystall. **29**. 604—58. Moskau.) HAZARD.

A. Gonnard und **Adelphe**, *Apatit in aplitischen Einschlüssen.* In den basaltischen Schlacken des Chuquet-Genestoux (Puy-de-Dôme) verstreute Blöcke eines feinkörnigen Granits, u. zwar in deren braun gefärbten Quarzen u. opak gewordenen Feldspäten treten bis 3 mm dicke und 12 mm lange Apatitsäulen mit aufserordentlich scharfen Umrissen auf, welche nicht selten hohl und durch nachträgliche Eisenoxydimprägnation längs der Spaltrisse u. Bruchflächen bräunlich gefärbt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1532—34. [15/3*.].) HAZARD.

J. Friedländer, *Herstellung von Diamanten in Silikaten.* Das Vorkommen von Diamanten im Silikatgestein findet durch die Auffassung von MOISSAN, der Diamant habe sich im glutflüssigen Eisenkern der Erde gebildet, keine hinreichende Erklärung. Vf. ging von der Überlegung aus, dafs die Silikate selbst im geschmolzenen Zustande Kohlenstoff auflösen und beim Erkalten unter Druck als Diamanten abscheiden könnten, und dafs auf diese Weise z. B. das Vorkommen der Kimberley-Diamanten der sogenannten „blue ground" im Olivin herzuleiten sei. Thatsächlich löst ein Schmelzflufs, welcher die Bestandteile des Olivins, $(Fe \cdot Mg)_2SiO_4$, enthält, im Knallgasgebläse oder im elektrischen Ofen Kohlenstoff auf. Mikroskopisch erkennt man

in einem solchen Olivin zahlreiche Einschlüsse von Magneteisen und Diamanten von sehr kleinen Dimensionen, welche in physikalischer und chemischer Beziehung mit natürlichem Diamant identisch sind. (Verh. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbefleifses 1898; Naturw. Rundsch. **13**. 279. 28/5.) MEYER.

W. Lindgren, *Orthoklas in Gangspalten.* Orthoklas ist ein nicht gerade seltenes Gangmineral; Vf. fand denselben nahe bei Silver City unter folgenden interessanten Verhältnissen: Die Black Jack-Trade Dollar-Ader durchsetzt 3 Formationen, einen normalen Muscovitgranit, einen Basalt und einen beide überdeckenden Rhyolit, ist also ziemlich jung. Neben Silber (Argentit) und wenig Gold sind von Erzen Pyrit und Chalkopyrit vorhanden. Die Mächtigkeit der Ader schwankt zwischen wenigen Zoll und 2—3 Fufs, im Granit legt sich ihr ein Basaltgang dicht an. Die Gangmasse besteht aus Orthoklas u. Quarz, von denen der letztere gewöhnlich vorherrscht, oft aber auch von jenem erreicht u. lokal sogar übertroffen wird. Der Orthoklas bildet zunächst unregelmäfsige, milchweifse Körner, welche einfache Krystalle darstellen u. Einschlüsse von Argentit und Pyrit enthalten, ferner tritt derselbe in Form kleiner, mehr oder minder vollkommener, Spältchen des benachbarten Granits auskleidender Krystalle auf, schliefslich bildet er auch Krusten auf Quarzplatten, die ihrerseits Pseudomorphosen (wohl nach Calcit) sind. Der Gang ist während seines Aufsetzens durch Granit reich an Orthoklas, weist denselben auch im Rhyolit reichlich auf, enthält aber den Basalt durchschneidend keinen, wodurch er sich mit Sicherheit als Sekretionsgang zu erkennen giebt. Der Orthoklas ist ein Adular von der Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	nicht best.	Summe	D
66,28	17,93	15,12	0,25	0,42	100,00	2,54

Als Grund, wegen dessen Orthoklas relativ selten in Sekretionsgängen ist, vermutet Vf. die gewöhnliche Ggw. von CO_2-haltigem Thermalwasser, welches dieses Mineral sofort angreift. Ist reichlich CO_2-haltiges W. vorhanden, so entsteht der widerstandsfähigere Muscovit oder Sericit. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **5**. 418—20. 11/6.) HAZARD.

H. W. Turner, *Über californische Mineralien und Gesteine.* 1. *Quarzamphiboldiorit.* Das Gestein tritt in einem Granitdiorit auf, der so zersetzt ist, dafs sich die Gangnatur nicht absolut sicher stellen liefs. Von den Komponenten Amphibol, Plagioklas und Quarz ist der erste am reichlichsten vorhanden und zugleich das älteste Ausscheidungsprodukt, indem er Einschlüsse in den beiden anderen bildet. Accessorisch treten auf: Rutil, Magnetit, Apatit u. vielleicht Zirkon, sekundär sind Epidot, Chlorit und Sericit. Das Gestein hat Zus. 1., der Amphibol 2. — 2. *Amphibol-Pyroxengestein* von Mariposa-County. Gleich grofse Körner von Amphibol und Hornblende sind mit wenig Quarz und Pyrrhotit gemengt. Hornblende bildet auch mit Einschlüssen der übrigen Gemengteile porphyrische Ausscheidungen. — 3. *Quarzalunitgestein.* Augitandesittuffe sind metamorphosiert und quarzitähnlich geworden, sie bestehen u. Mikr. aus Quarz u. Alunit (3.) mit D. 2,78. Einzelne Körner werden als Brookit angesprochen. — 4. *Zirkon* bildete den Hauptbestandteil eines schweren Sandes von Eagle Gulch, nahe Edmanton, und war vergesellschaftet mit schwarzen Körnern (Chromit oder Spinell?) u. Goldflitterchen. — 5. *Molybdänit* fand sich mit Granat, Epidot, Quarz und Calcit vermengt in einer Linse im Gneifs, nahe am Granitkontakt, so dafs vielleicht ein metamorpher Kalkstein vorliegt. Dasselbe Mineral wurde mit Epidot, Granat und Zinkblende in Quarzadern gefunden, welche neben Quarzdioriten Quarzite, Kalke und Gneifse durchsetzen.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	NiO	CaO	SrO	BaO
1.	54,64	0,61	12,09	1,81	5,03	0,13	0,05	7,74	Sp.	0,05
2.	50,08	0,76	8,13	2,69	6,71	0,49	—	11,21	—	—
3.	2,64	0,40	38,05	0,23	Nicht best.	—	—	0,55	—	Nicht best.

	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O (unter 110°)	H_2O (über 110°)	P_2O_5	SO_3	Summe
1.	11,86	1,01	2,35	Sp.	0,12	2,44	Sp.	—	100,01
2.	16,31	0,46	1,22	—	—	1,40	—	—	99,46
3.	Sp.	4,48	2,78	—	—	11,92 (üb. 100°)	Sp.	38,50	99,55.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **5**. 421—28.) HAZARD.

J. H. Pratt, *Anthophyllit, Enstatit und Beryll (Smaragd) von Nordcarolina.* Anthophyllit fand sich nahe bei Bakersville in losen Blöcken und Fragmenten eines Dunits in Form prismatischer, blafs nelkenbrauner bis fleischfarbener, im reinen Zustande durchsichtiger, zumeist geschrammter und zerbrochener Krystalle, welche aufser dem Prisma {110} und dem Brachypinakoid {010} keine Flächen erkennen liefsen. Zus. 1. — Der Enstatit von Corundum Hill, gewöhnlich Anthophyllit genannt, bildet ein aus verfilzten, blätterigen, grauen Krystallen bestehendes, zähes, vollkommen mit dem Dunit verwachsenes Gestein von der Zus. 2., welche auf eine Mischung von 44,5% Enstatit, 35% Serpentin und 20,5% Talk schliefsen läfst. — Der Bronzit im Dunit, nahe bei Webster, ist harzbraun, bronzeglänzend u. bildet, ähnlich dem eben beschriebenen Enstatit, einen zähen, nicht in einzelne Krystalle auflösbaren Felsen von der Zus. 3. — Beryll von lebhaft grüner Farbe (Smaragd) fand sich mit Turmalin und Granat vergesellschaftet in einer aus Quarz und Albit bestehenden und Gneifs, sowie Biotitschiefer durchsetzenden Pegmatitader. Die nur in der Prismenzone wohl entwickelten Krystalle haben die echte Edelsteinfarbe, sind zum Teil durchsichtig und erreichen bis 8 mm Durchmesser. Sie sitzen alle nahe den Salbändern, während die reichlich durch die ganze Gangmasse zerstreuten übrigen Beryllkrystalle grünlich oder gelblich gefärbt sind. (BASKERVILLE, Analytiker.)

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O	Cr_2O_3	Summe
1.	56,40	1,15	11,40	—	28,68	0,50	1,63	—	99,76
2.	51,64	0,12	9,28	0,56	31,93	0,45	5,45	—	99,43
3.	53,62	0,97	9,06	—	33,53	1,75	0,19	0,50	99,62.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **5**. 429—32. North-Carolina Geological Survey.) HAZARD.

A. Lacroix und **P. Gautier**, *Mineralien der basaltischen Fumarolen von Royat.* Mit dünnen Basaltbänken wechsellagernde, aus Aschen, blasigen Lapilli, Granitblöcken, Arkose, Feldspat- u. Quarzfragmenten bestehende Tuffe erwiesen sich von Fumarolen durchsetzt, deren Bahnen auch im festen Basalt durch rosettenförmige Eisenglanzinkrustationen, Augitnädelchen u. Aggregate von einander gegenseitig durchwachsenden Magnetit- u. Eisenglanzkrystallen verfolgbar sind. Ein besonderes Interesse gewinnen diese Neubildungsmineralien durch ihre Abhängigkeit von der Zus. des Gesteins, welchem sie aufsitzen. In den aus Auswürflingen bestehenden Schichten sind Silikate besonders häufig, während der Eisenglanz stark zurücktritt. Die Aschen sind von zahlreichen geldrollenartigen Säulen eines braunen Glimmers, Augitnädelchen u. nach (010) tafeligen, sonst von {001}, {$\bar{1}11$} und {$\bar{1}11$} umgrenzten Labradorlamellen überstäubt, welche letzteren häufig noch von Andesin umgrenzt sind. Unter den auf den Blöcken von Granit u. Arkose oder deren Bruchstücken aufgewachsenen Silikaten sind goldgelbe Nadeln eines natronführenden, durch seine Auslöschung dem Ägirin nahe stehenden Augits besonders erwähnenswert, welche eine Länge von 10 mm erreichen und die angeschmolzenen Bruchstücke netzartig überziehen, während eine andere Augitvarietät im Verein mit Apatit in den Hohlräumen angehäuft ist. Die Feldspatgesteine sind aufserdem von Lamellen eines natronhaltigen Orthoklases mit {010}, {001} u. {101} bedeckt, auf denen wiederum Augitnädelchen aufgewachsen sind. Stellenweise sind schliefslich noch Pseudobrookit, Eisenglanz und Magnetit, stets in

ganz vereinzelten Individuen hier vorhanden. Für die nachträgliche B. dieser auf verglasten fremden Einschlüssen sich weit zahl- u. umfangreicher wie auf den Basaltgemengteilen einstellenden Mineralien spricht die aufserordentliche Zartheit der sowohl auf der Peripherie als in den Blasenräumen der fremden Einschlüsse in Büscheln gruppierten Nädelchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1529—32. [23/5.*].) HAZARD.

Marco T. Lecco, *Ein stark manganhaltiges Mineralwasser* (aus dem Dorfe Miraschevaz bei Raca-Kragujevaz [Serbien]). Das Mineralw. wurde auf Grund einer früheren vom Vf. bemängelten Analyse als Bitterwasser erklärt, ist aber nach den neuen Best. d. Vf.'s als manganhaltiges Eisenw. aufzufassen. Das fragliche Mineralwasser ist von allen seinesgleichen das manganreichste, es enthält nach Vf. in 1000 Teilen:

0,021 g Eisensulfat,	1,462 g Calciumsulfat,
0,315 „ Mangansulfat,	0,590 „ Aluminiumsulfat,
3,246 „ Magnesiumsulfat,	0,002 „ Kupfersulfat,

(Österr. Chemiker-Ztg. **1**. 54—55. 15/5. Belgrad [Serbien]. Chem. Staats-Lab.) FROMM.

H. S. Washington, *Der Jeromemeteorit.* Über den Fall des am Smoky Hill, Gove Co., Kansas, 15 Meilen östlich von Jerome gefundenen Meteoriten ist nichts bekannt geworden. Die bis auf frische Anbrüche ziemlich ebenen Grenzflächen des 30 kg schweren Steines sind von einer dünnen, dunkelbraunen Verwitterungskruste überzogen. Der frische Bruch ist uneben, der Stein förnkörnig, dunkel rothraun, von glitzernden Nickeleisenstreifen durchzogen, augenscheinlich troilitfrei und läfst aufserdem Körner von Olivin und Bronzit, sowie spärliche Chondren erkennen. Absolut frische Substanz konnte bei der weit hinein vorgeschrittenen Oxydation des Eisens nicht gefunden werden. U. Mikr. erkennt man ziemlich zahlreiche Chondren von Bronzit und Olivin mit fragmentären Krystallen von Olivin, Bronzit und wenig Pyroxen in einer breccienartigen, wohl auch glasführenden Grundmasse derselben Mineralien. Das Nickeleisen bildet kleine, sperrige unregelmäfsige Massen. Troilit u. Maskelynit sind nicht nachweisbar, dahingegen sind noch spärliche, kleine Plagioklasfragmente vorhanden. $D^{15,5}$. 3,466. Aus den unten angegebenen Analysen der in HCl l. 63,88% unter 1., der unl. 36,12% unter 2. und der gesamten M. unter 3. ergiebt sich folgende mineralische Zus.: Nickeleisen 4,3, Troilit 5,2 (entgegen der mikroskopischen Unters.), Chromit 0,9, Schreibersit 0,8 (?), Olivin 30,2, Bronzit 23,6, Pyroxen 5,0, Oligoklas (Ab_5An_1) 6,6, Orthoklas 1,6, Limonit 20,2 u. Nickeloxyd 1,6. Die Analyse des Nickeleisens ist unter 4. angegeben. Ist der gesamte Limonit, wie es die mikroskopische Unters. möglich macht, ein Verwitterungsprod. des metallischen Fe, so müssen im frischen Stein für Fe 12, für Ni 1,25, bezw. für das Nickeleisen 17,50% mehr angenommen werden. Nach alledem dürfte der Stein einer weit verbreiteten Gruppe angehören.

	SiO_2	TiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	FeO	Fe	NiO
1.	21,34	—	—	0,27	41,38	—	2,67
2.	56,44	Nicht best.	1,61	4,85	9,16	—	Sp.
3.	33,11	Nicht best.	0,58	1,77	27,97	3,81	1,77

	Ni	CoO	Co	MnO	MgO	CaO	Na_2O
1.	—	Sp.	—	—	22,86	0,46	Nicht bestimmt
2.	—	—	—	Sp.	22,03	2,87	1,79
3.	0,43	Sp.	0,01	Sp.	21,59	1,31	0,65

	K_2O	H_2O	P_2O_5	S	O	Summe	ab O = S	Summe
1.	Nicht best.	5,08	0,62	3,15	2,88	100,71	1,57	99,14
2.	0,77	—	—	—	—	99,52	—	—
3.	0,28	3,03	0,37	1,88	1,76	100,32	0,92	99,40.

	Fe	Ni	Co	Cu	Summe
4.	89,67	10,01	0,32	Nicht best.	100,00.

(Am. J. Science, Silliman [4] **5**. 447—54.) Hazard.

Technische Chemie.

Albert Sauveur, *Die Mikrostruktur des Stahles und die kurrenten Härtungstheorien.* Übersetzt von **Hanns Freiherrn von Jüptner**. (Schluſs von S. 71.) Der Schluſs der Diskussion, welcher Ausführungen von Howe und eine Erwiderung von Seiten Sauveur's enthält, bringt keine neuen Gesichtspunkte, sondern nur den Widerstreit der Meinungen in bezug auf die in der Diskussion angeregten Punkte. Es ergiebt sich, daſs eine Einigung zwischen den Anhängern der verschiedenen Härtungstheorien vorläufig nicht zu erzielen ist, und daſs weitere Experimentaluntersuchungen erforderlich sind, um eine Klärung der schwierigen Frage herbeizuführen. (Österr. Z. Berg-Hütt. **46**. 319—25.) Meyer.

A. Hollard, *Analyse des bei der elektrolytischen Affinage des Kupfers niedergeschlagenen Schlammes.* Das bei der Analyse des sehr wertvollen elektrolytischen Schlamms (Ag = 24,8—46,58%, Cu = 18,475—24,042%, Au = 0,0337—0,1504%) eingeschlagene, trockene Verf. ist nicht genau. Vf. empfiehlt zur Abscheidung des gesamten Goldes, die folgende Methode. Ein Gemenge von 12,5 g getrockn. u. pulv. Schlamm, 50,0 g Bleiglätte, 10,0 g Salpeter, 25,0 g Na_2CO_3 u. 15,0 g gepulv. Borax wird in einem Tiegel eingefüllt, mit Na_2CO_3 bedeckt u. langsam bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, dann ein Gemenge von 20 g Bleiglätte und 0,4 g Kohle zugesetzt und noch einige Minuten geglüht. Die Operation dauert $^3/_4$ Stdn. Man erhält einen Bleiregulus von 15—20 g. Das Gemenge darf während der Operation nicht mit einem Eisenstab umgerührt werden. Durch Kupolieren bestimmt man das Au. — *Silber* und *Kupfer* werden auf nassem Wege in folgender Weise bestimmt: Ein Schiffchen mit 5 g trockenen, pulv. Schlammes wird in einem Glasrohr unter Einleiten von Chlor bis zur Dunkelrotglut erhitzt. Man kann mehrere Schiffchen nebeneinander erhitzen u. auf diese Weise mehrere Analysen zur gleichen Zeit machen. Wenn keine flüchtigen Chloride mehr entweichen, erhält man als Rückstand die Chloride von Au, Ag, Cu u. Pb. Durch Behandeln mit salpetersäurehaltigem W. wird das Cu gel., das Filtrat mit 5 ccm H_2SO_4 eingedampft, der Rückstand in 20 ccm HNO_3 u. W. gel., auf 300—350 ccm verd. u. das Cu elektrolytisch gefällt (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 1003; C. **97**. I. 264). — Das Chlorsilber wird in Cyankaliumlsg. gel. u. die Lsg. so mit W. verd., daſs das Bad 2% Cyanid enthält. Dann wird mittels eines Stromes von 0,5 Amp. 24 Stdn. lang elektrolysiert. Unter diesen Bedingungen erhält man einen reinen u. vollständigen Silberniederschlag. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 470—72. 5/6.) Hesse.

Karl Zulkowski u. **Heinrich Löster**, *Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes.* (Forts. zu **98**. I. 806.) Als Ergebnis ihrer Unterss. formulieren Vff. folgende Punkte:

1. Ein Gemisch von der Zus. $SiO_2 + 2CaO$ kann bei der Weiſsglut eines Seger-Ofens nur bis zur Sinterung gebracht werden. Beim Abkühlen an der Luft zerfällt das Prod. in ein weiſses Pulver ohne hydraulische Eigenschaften. Dieselben werden auch nicht hervorgerufen, wenn man das gesinterte Prod. im hocherhitzten Zustande mit W. abschreckt.

2. Wird obigem Gemische 5% Bors. als Flufsmittel zugesetzt, so erweicht die M. bei Weifsglut und schmilzt zum Teil. Beim Abschrecken mit W. entsteht ein kräftiger Hydraulit, da sich ein basisches Metasilikat gebildet hat.

3. Ein Gemisch der Zus. $2SiO_2 + 3CaO$ kann unter gleichen Verhältnissen nur unvollkommen zum Schmelzen gebracht werden; durch Abschrecken resultiert ein schwächerer Hydraulit.

4. Ein Gemisch der Zus. $2SiO_2 + Al_2O_3 + 4CaO$ liefert nur eine gesinterte M., welche beim Abschrecken nicht zerfällt und nicht hydraulisch ist. Bei Zusatz von 5% Bors. wird das Prod. glasiger; es zeigt jedoch nur mäfsige hydraulische Eigenschaften, weil der Übergang in die hydraulische Form volle Schmelzhitze erfordert.

5. Ein Gemisch der Zus. $2SiO_2 + Al_2O_3 + 3CaO$ liefert keinen Hydraulit, sondern eine emailartige harte M.

6. Ein Gemisch der Zus. $B_2O_3 + 4CaO$ schmilzt nicht gleichmäfsig, liefert aber durch Abschrecken einen Hydraulit.

7. Ein Gemisch der Zus. $B_2O_3 + Al_2O_3 + 4CaO$ schmilzt ebenfalls unvollkommen, liefert aber beim Abschrecken einen kräftigen Hydraulit.

8. Hieraus folgt, dafs nicht nur die Kiesels. und Bors., sondern vielleicht auch noch andere mehrbasische feuerfeste SS. befähigt sind, Hydraulite zu liefern, indem sie durch die Hitze eine innere oder äufsere Kondensation und dadurch eine Verringerung ihrer früheren Basizität erfahren. Aus den normalen Kalksalzen entstehen basische Verbb. von anhydridartigem Charakter, welche W. zu binden vermögen u. dadurch ein hydraulisches Verhalten zeigen.

9. Mit Phosphors. angestellte Versuche lassen noch nicht mit Sicherheit erkennen, ob diese S. zur Bildung von Hydrauliten befähigt ist.

10. Es kann als gewifs angenommen werden, dafs jene Mischungen, welche wegen unvollkommener Schmelzung keine oder nur schwach wirkende Hydraulite geliefert haben, durch Steigerung der Schmelzhitze weit günstigere Resultate ergeben werden.

11. Aus allen Verss. ergiebt sich die Richtigkeit der von ZULKOWSKI über den Grund der Erhärtung der hydraulischen Prodd. aufgestellten Theorie. (Chem. Ind. 21. 225—34. 1/6. Prag. Chem.-technolog. Lab. der k. k. techn. Hochsch.) MEYER.

S. B. Christy, *Die Lösung und Fällung des Goldcyanids.* Es wird die Lösung metallischen Goldes in Cyankalium u. die Wirkung oxydierender Agenzien, namentlich von Sauerstoff, Bromcyan, Brom und Chlor besprochen. Goldsulfid löst sich auch ohne Sauerstoffzutritt leicht in Cyankalium. Goldtellurid und Goldantimonid lösen sich nur schwer. Man kann die Lsgg. des Goldcyankaliums durch Schwefels. zersetzen und den entwickelten Cyanwasserstoff durch Einleiten in Ätzkali oder Ätzkalk bis auf 10—20% Verlust wiedergewinnen. Indessen bleibt selbst bei Goldgehalten bis 0,1% die Lsg. klar, ohne dafs Goldcyanid fällt. Durch Zusatz von Silbernitrat kann man die Fällung des Goldes herbeiführen, während die Nitrate von Blei und Quecksilber nur teilweise Fällungen geben. Durch Holzkohle läfst sich das Gold aus den Cyanidlsgg. nicht vorteilhaft ausfällen; insbesondere bereitet die Gewinnung des Goldes aus der Kohle grofse Schwierigkeiten. Will man mit Mercurichlorid aus der Lsg. des Kaliumgoldcyanids das Gold nach der Gleichung:

$$2KAu(CN)_2 + HgCl_2 = 2Au(CN)_2 + 2KCl \cdot Hg(CN)_2$$

als Cyanür fällen, so mufs man die Lsg. erhitzen, weil der sehr feine Nd. sonst unfiltrierbar ist. Besser gelingt es, das Gold durch Kupfer oder Kupferverbb. z. B. Kupfersulfid, Kupferchlorid und Kupferchlorür zu fällen. Am besten ist es, der Lsg. Schwefels. bis zur sauren Rk. zuzusetzen, den Überschufs von HCN durch einen Luftstrom zu entfernen und zu der Lsg. Cuprochlorid in Kochsalzlsg. zuzusetzen. Es fällt sofort das Gold als gelblich weifser Nd. von Cuproaurocyanid, $CuAu(CN)_2$.

eine Verb., die in W. und verd. SS. unl., in Cyankaliumlsgg. ll. ist. Dieses Verf. eignet sich in vielen Fällen zur praktischen Ausführung. Die Elektrolyse bietet Schwierigkeiten, weil sich Gold nicht nur an der Kathode, sondern auch an der Anode, wohin es als komplexes Ion $Au(CN)_2$ wandert, ausscheidet. — Unbekannt ist bisher noch der Grund, weshalb bei der Ausfällung des Goldes durch Zink aus der Cyanidlsg. ein so grofser Überschufs an Zink erforderlich ist. (Wird fortgesetzt.) (Transact. Am. Inst. of Mining Eng. **26**. (1896); Berg.-Hüttenm.-Ztg. **57**. 228—30. 238—40.) Bodländer.

L. J. Wolpjan, *Untersuchung russischer Trauben-, Frucht- und Beerenweine.* Vf. fand:

	A. (Volumprozente)	D.	Gesamtsäure (Weinsäure)	Flüchtige Säure (Essigs.)	Extrakt in 100 g
Frucht- und Beerenweine	5 —16	0,916—0,994	0,413—1,482	0,04—0,25	2,24—32,7
Honig- und Honigbeerenweine	4,8—10,6	1,101—1,575	1,041—1,198	—	10,7 —37,7
Krimscher weifser Traubenwein	10,7—12,7	0,991—0,995	0,383—0,788	0,06—0,16	1,4 — 3,8
Krimscher roter Traubenwein	10,1—16,24	0,992—0,995	0,36 —0,765	0,06—0,15	1,6 — 2,87
Kaukasischer weifser Traubenwein	11,6—16,12	0,991—0,993	0,503—0,705	0,07—0,18	1,5 — 2,8
Kaukasischer roter Traubenwein	10,6—14,3	0,993—0,995	0,525—0,87	0,05—0,18	1,6 — 2,75

(Farmazeft **5**. 730; Chem.-Ztg. **21**. Rep. 314; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 572—73. Ref. List.) Proskauer.

X. Rocques und **F. Lusson**, *Über die fixen und flüchtigen Säuren in Branntweinen.* Kognakproben der Charante zeigten folgende Säuremenge in Grammen Essigs. auf 100 l 100%ig. A. ausgedrückt:

Alter des Kognaks	Säuren a. Flüchtige	Säuren b. Fixe	Säuren c. Gesamt	Verhältnis von a : 100 Tln. von c.
Unter 1 Jahr	6,8— 29,5	1,2 — 7,05	8,9— 36,5	71 —87
1— 3 Jahre	19,8— 65,1	3,5 — 18,8	22,6— 84,0	72 —90
5—11 „	21,1— 72,3	5,58— 36,2	32,3—100,3	60 —85
16—21 „	47,6—104,2	17,7 — 58,2	70,3—142,0	66 —85
22—39 „	81,3—175,2	18,6 —126,8	110,9—300,0	57 —73
44—80 „	60,0—265,5	51,2 —174,2	126,9—393,0	47,2—67,5

Es findet demnach beim Altern eine Zunahme der fixen und der flüchtigen SS. statt, ferner eine Verminderung des Verhältnisses zwischen flüchtigen und fixen SS. Vff. nennen das Verhältnis der Summe der Aldehyde und flüchtigen SS. zu der Summe der Verunreinigungen den „wirklichen Oxydationskoeffizienten". (Ann. Chim. anal. appl. **1897**. 308; Chem.-Ztg. **21**. Rep. 223; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 581. Ref. Röttger.) Proskauer.

L. Hugounenq, *Über eine neue Weinverfälschung: Weifsweine, dargestellt mit Kaliumpermanganat.* (Rev. intern. falsific. **11**. 78—79. — C. **98**. I. 1039.) v. Soden.

H. Astruc, *Wirkung der Kohlen bei der Entfärbung von Wein.* Die Entfärbung dunkler Weine zu den jetzt sehr beliebten hellen Sorten geschieht entweder durch Oxydationsmittel (Peroxyde, Manganate etc.) oder auf dem Wege der Reduktion (schweflige S. u. ihre Derivate), durch Fällen (Caseïn etc.) oder durch Absorptionsmittel (Kohle). Vf. hat nähere Verss. über die Wirkung der verschiedenen Kohlesorten bei der Entfärbung der dunklen Weine angestellt, die er folgendermafsen zusammenfafst: Rohe Tierkohle unterscheidet sich in organoleptischer u. kolorimetrischer Beziehung fast gar nicht von gereinigter; letztere soll man, wenn man ihr Entfärbungsvermögen völlig ausnutzen will, feucht aufbewahren. Alle Kohlen absorbieren etwas A., S., Glycerin und besonders Tannin. Das Entfärbungsvermögen ist bei der vegetabilischen Kohle weit geringer, man gebraucht zum Entfärben die 2 bis 3fache Menge, als bei der Tierkohle. (Ann. Chim. anal. appl. **3**. 183—191. 15/6.) ROTH.

P. Kulisch, *Die chemische Zusammensetzung der Schaumweine mit besonderer Berücksichtigung der Darstellung derselben.* Vf. wendet sich noch einmal gegen die Charakteristik der Schaumweine, die GRÜNHUT in seinem Buche über die Chemie des Weines giebt, und kommt zu folgendem Schlufs: Die Eigenart der zur Schaumweinbereitung benutzten Weine macht es sehr wahrscheinlich, dafs die Cuvées im allgemeinen einen nicht sehr hohen Extrakt- und niedrigen Aschengehalt haben. Da weiter Extrakt- und Aschengehalte teils durch die Flaschengärung, teils durch den Zusatz des Likörs eine erhebliche Verminderung erfahren können, so ist die Thatsache, dafs die fertigen Schaumweine oft einen nicht sehr hohen Extraktgehalt und relativ häufig niedrige Aschengehalte aufweisen, in dem besonderen Charakter und der eigenartigen Herstellung der Schaumweine vollständig begründet. (Z. angew. Chem. **1898**. 573—79. 21/6. Geisenheim.) ROTH.

P. Kulisch, *Die chemische Zusammensetzung der Schaumweine, mit besonderer Berücksichtigung der Darstellung derselben.* (Schlufs von vorst. Ref.) Vf. wendet sich unter Beibringung neuen Analysenmaterials und der Ergebnisse verschiedener Versuchsreihen gegen die Behauptung GRÜNHUT's, der hohe Zuckerzusatz, den die Schaumweine zur Erzielung des erhöhten Alkoholgehaltes bedürfen, trage durch vermehrte Glycerinproduktion dazu bei, die Extraktwerte so zu erhöhen, dafs sie eine übermäfsige Gallisierung nicht erkennen lassen. Die Extrakterhöhung durch Glycerinbildung hat durchaus nicht die Bedeutung, dafs dadurch die Extraktverminderung durch etwaigen Wasserzusatz kompensiert werden könnte, wie GRÜNHUT annimmt. Vf. geht weiter auf die verschiedenen Behauptungen ein, die GRÜNHUT zur Rechtfertigung seiner Ansicht angeführt hat, besonders auch auf das von GRÜNHUT zitierte Weingesetz, und bringt zum Schlufs einige Analysen deutscher Schaumweine. (Z. angew. Ch. **1898**. 610—13. 28/6. Geisenheim.) ROTH.

Richard Kissling, *Über die Sauerstoffaufnahme trocknender Öle.* Vf. erwidert auf die Ausführungen WEGER's (vgl. S. 150) und meint, aus seinen Verss. keine unrichtigen Schlüsse gezogen zu haben. (Z. angew. Ch. **1898**. 613—14. 28/6.) ROTH.

Max Weger, *Nochmals: Zur Sauerstoffaufnahme trocknender Öle.* Polemische Antwort auf vorst. Referat. (Z. angew. Ch. **1898**. 614—15. 28/6.) ROTH.

A. Bömer, *Über Lessive Phenix.* Die Analyse dieses von der Firma L. MINLOS & Co. in Köln-Ehrenfeld in den Handel gebrachten Waschmittels ergab, dafs das Mittel nichts anderes als eine etwa 2½% Seifenpulver enthaltende Rohkrystallsoda ist, die aufserdem noch 2½% freies Alkali enthält. (Z. Unters. Nahr.- u. Genufsm. **1898**. 401—2. Juni. Münster i. W.) HEFELMANN.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei.* BAYER & Co. bringen folgende neue Farbstoffe für Wolle:

Azofuchsin G N, Bleu corsé, Lazulinblau R; für Baumwolle: *Benzochrombraun 3 R, Benzogrün B B, Direkttiefschwarz E u. E extra, Diazotiefschwarz 3 B, Benzonitrolbraun 2 R, Papiergelb R.* Als Ersatz für Indigo empfehlen sie *Diazoindigblau, Diazoblau 3 R, Diazorotblau 3 R,* sämtlich für Baumwolle. Dieselben werden nach Art der direkten Baumwollfarbstoffe gefärbt, dann auf der Faser diazotiert und mit Entwickler A oder mit β-Naphtol entwickelt. Zum Entwickeln der früher (**98**. I. 867) besprochenen *Benzonitrolfarbstoffe* bringen sie diazotiertes p-Nitranilin unter dem Namen Benzonitrolentwickler in den Handel. — Manufacture Lyonnaise: *Diamintiefblau B und R.* Sind anwendbar für Wolle, Baumwolle und Halbwolle, färben jedoch die Baumwolle tiefer an, als die Wolle. Erstere Marke färbt auch Seide kräftig, letztere dagegen fast gar nicht. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation: *Indolblau R,* ein basischer, als Ersatz für Indigo empfohlener Farbstoff. *Chromanilschwarz 3 BF, 2 BF, BF, RF und 2 RF* sind direkte Baumwollfarbstoffe, welche durch nachheriges Behandeln mit Dichromat u. Kupfervitriol eine vorzügliche Wasch- und Lichtechtheit erhalten. (Mon. scient. [4] **12**. I. 393—96. Juni.) MUHLERT.

Ch. Gassmann, *Zur Geschichte der Gruppe der Safraninazofarbstoffe.* Der Azofarbstoff Safranin—β-Naphtol wurde bereits 1881 von HOLLIDAY entdeckt und in England patentiert. Neuerdings wurde die Darst. dieses Farbstoffes in lösl. Form der Badischen Anilin- und Sodafabrik und einer Reihe deutscher Farbenfabriken patentiert. Vf. bestreitet die patentrechtliche Neuheit dieser Verff., da auch die Löslichkeit dieser Farbstoffe von HORACE KOECHLIN und GALLAND bereits 1890 erkannt wurde, als sie dieselben auf der Faser erzeugten. Aufser der Kombination mit β-Naphtol wird noch die mit Phenol (Diazinschwarz von KALLE; Janusgrau von MEISTER LUCIUS und BRÜNING), mit Dimethylanilin (Diazingrün; Janusgrün), mit Amidonaphtolen (CASSELLA) und mit Dioxynaphtalinen (Gesellschaft für chemische Industrie Basel) in der Technik ausgeführt. (Mon. scient. [4] **12**. I. 397—407. Juni.) MUHLERT.

M. Dennstedt und **M. Schöpff,** *Einiges über die Anwendung der Photographie zur Entdeckung von Urkundenfälschungen.* Vff. geben eine auf eigenen Erfahrungen beruhende Darst. derjenigen photographischen Verff., welche zum Nachweise von Schriftfälschungen dienen. Angaben hierüber finden sich bisher nur spärlich u. unzureichend in der Fachlitteratur zerstreut. Trotzdem die Abhandlung ein hohes Interesse bietet, ist es nicht nicht möglich, dem Gange derselben kurz referierend zu folgen, da eine klare Wiedergabe nur an der Hand der im Original mitgeteilten Reproduktionen photographischer Aufnahmen möglich sein dürfte, und gerade die Details der Ausführungen von Wichtigkeit sind. Der Inhalt bezieht sich auf folgende drei Fragen, welche dem gerichtlichen Sachverständigen in vielen Fällen vorgelegt werden:

1. Sind an einem Schriftstücke Schriftzeichen auf mechanischem oder chemischem Wege entfernt u. sind eventuell über die entfernten Zeichen neue Zeichen geschrieben worden?

2. Sind zwei auf der gleichen Urkunde vorhandene Schriftzeichen mit derselben Tinte geschrieben?

3. Sind Schriftzüge gleichzeitig oder zu verschiedener Zeit geschrieben, resp. welcher der Schriftzüge ist älter?

Wie die Ausführungen der Vff. ergeben, vermag die Photographie in vielen Fällen dem geschickten und wissenschaftlich durchgebildeten Experten wertvolle Anhaltspunkte zur Entdeckung von Urkundenfälschungen zu liefern, sie gestattet sogar in manchen Fällen Schlüsse zu ziehen, wo andere Mittel versagen; immerhin aber ist sowohl in bezug auf das anzuwendende Verf. als auf die praktische Verwertung des Ergebnisses dem subjektiven Ermessen ein gröfserer Spielraum geboten als z. B.

bei rein chemischen Unterss. Vff. erinnern deshalb nachdrücklich daran, wie notwendig es ist, dafs sowohl Sachverständige wie Richter den Ergebnissen derartiger Unterss. mit der gebotenen vorurteilslosen Kritik gegenüberstehen. (Jahrb. d. Hamburgischen wissensch. Anstalten **15**; Sep. v. Vf. Hamburg. Ch. Staatslab.) MEYER.

Lumière Frères und **Seyewetz**, *Einwirkung des Ammoniumpersulfats auf das Silber der Photographien und Anwendung dieser Reaktion.* Vff. haben gefunden, dafs das Ammoniumpersulfat in 5%ig. wss. Lsg. die Eigenschaft besitzt, die Bilder abzuschwächen, indem es vorzugsweise auf die dichtesten Stellen einwirkt, während die Halbtöne der Schatten, welche bei Anwendung der gewöhnlichen Methoden zuerst verschwinden, erhalten bleiben. Sie geben eine Theorie der Rk., sowie eine Arbeitsmethode an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1639—42. [6/6.*].) HESSE.

Arthur Binz, *Die Mercerisation der Baumwolle.* In grofsen Umrissen entwirft Vf. ein Gesamtbild des neuen Industriezweiges, der sein Entstehen den Verss. des Engländers JOHN MERCER aus dem Jahre 1852 verdankt. Vf. verfolgt die historische Entw. der MERCER'schen Erfindung, die jahrelang in Vergessenheit geriet, erst 1884 in einer elsässischen Zeugdruckerei nach einem Verf. von P. u. C. DEPOULLY wieder aufgenommen u. zur Fabrikation des Creppartikels verwandt wurde. Die Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle nach der THOMAS-PREVOST'schen Methode knüpft auch an die MERCER'sche Reaktion an, doch befindet sich diese Industrie noch in der Entw. Zum Schlufs erwähnt Vf. noch die Entdeckung der Engländer CROSS, BEVAN und BEADLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1090), welche durch Behandlung der MERCER'schen Alkalicellulose mit CS_2 eine in W. l. M. erhielten, die sie ihrer Zähfl. halber „Viskose“ nannten und als die Lsg. des Natriumsalzes einer Alkalicellulosexanthogens. erkannten. Durch freiwillige Koagulation, durch Erhitzen, durch SS. und Salze wird die ursprünglich verwandte Cellulose wieder abgeschieden, aber nicht in faserigem Zustande, sondern als plastische, durchscheinende M. Die Viskose wird im Zeugdruck und in der Appretur als Fixationsmittel für Pigmente verwandt und soll auch als Ersatz für Celluloid, zum Leimen des Papiers und zur Darst. von verchiedenen Luxusgegenständen verarbeitet werden. Allerdings hat auch das Verf. des Viskosedrucks u. des Viskoseapprets noch mit Schwierigkeiten mannigfacher Art zu kämpfen. (Z. angew. Ch. **1898**. 595—600. 28/6. [15/5.*].) ROTH.

Hermann Eisenlohr, *Beiträge zur Kenntnis des Vergasungsvorganges bei der Vergasung von Gasölen.* Vf. fafst die aus den von ihm angestellten Laboratoriumsverss. zu ziehenden Schlüsse in folgende Punkte zusammen: 1. Bei den Gasölen wird der Vergasungswert durch den Gehalt derselben an Paraffin bedingt, welches in den Gasölen aus Braunkohlenteer noch in reichlicher Menge vorhanden ist. — 2. Die spezifisch schwersten Öle, welche gegenwärtig zur Darst. von Schmiermitteln etc. Verwendung finden, sind für die Vergasung deshalb unbrauchbar, weil dieselben bedeutende Mengen hochmolekularer, ungesättigter Verbb. enthalten, durch welche der günstige Einfluſs des Paraffins nicht zur Geltung kommt. — 3. Die Vergasungstemperaturen verschiedener Gasöle liegen niemals so weit auseinander, dafs in einem Falle schon weitgehende Zersetzung eingetreten, wo im anderen noch teilweise Dest. herrscht. — 4. Der ungünstige Einfluſs der ungesättigten KW-stoffe allein erklärt die ungünstigen Resultate beim Mischen spezifisch schwerer mit spezifisch leichten Ölen. (Z. angew. Ch. **1898**. 549—53. 14/6. Laboratorien der Sächs.-Thüring. Aktienges. f. Braunkohlenverwertung.) HAEFCKE.

Bibliographie.

Adreſsbuch der chemischen und verwandten Industrien von Österreich-Ungarn. Herausgegeben von der Abteilung f. Chemie u. Physik des Niederösterreichischen Gewerbe-Vereins. Leipzig 1898. gr. 8. Leinenband. Mark 15.

Arnold, C., Anleitung zur qualitativen Analyse, zur toxikologischen und medizinisch-chemischen Analyse. 4., umgearbeitete u. bedeutend vermehrte Auflage. Hannover 1898. gr. 8. IX u. 196 SS. mit 17 Tafeln u. 36 Holzschnitten. Leinenband. M. 5.

Behrens, W., Tabellen zum Gebrauch bei mikroskopischen Arbeiten. 3., neubearbeitete Auflage. Braunschweig 1898. gr. 8. VII. u. 237 SS. Leinenband. M. 6.

Bigoszt, J., Kurzes Handbuch der Chemie u. Technologie des Zuckers. Krakau 1898. 8. 176 SS. mit 20 Tafeln u. 113 Abbildungen. — In Polnischer Sprache. Mark 14.

Carnot, A., Traité d'Analyse des Substances Minérales. Volume I: Méthodes générales d'Analyse quantitative et qualitative. Paris 1898. gr. in-8. Mark 29.

Clerc, L. P., La Chimie du Photographe. (En 5 volumes.) Vol. I: Notions générales de Chimie photographique. Paris 1898. 8. 139 pg. Mark 1,50.

Colson, R., Mémoires originaux des Créateurs de la Photographie Nicéphore Niepce, Daguerre, Bayard, Talbot, Niepce de St. Victor, Poitevin, annotés et commentés. Paris 1898. 8. 186 pg. toile. Mark 5,50.

Dammer, O., Handbuch der chemischen Technologie. Herausgegeben unter Mitwirkung von T. Beckert, Benedict, Börnstein u. a. (In 5 Bänden.) Band IV (Brennstoffe, Steinkohlenteer, Wein- und Citronensäure, Tannin und Farbstoffe). Stuttgart 1898. gr. 8. VIII. u. 668 SS. mit 345 Abbildungen. Mark 17.

Band I—III. 1895—96. 936, 778 u. 781 SS. mit 714 Abbildungen. M. 65.

Dommer, F., Calciumcarbid und Acetylen; ihre Eigenschaften, Herstellung und Verwendung. Übersetzt von W. Landgraf. München 1898. gr. 8. VI u. 120 SS. mit 66 Abbildungen. Mark 3.

Fresenius, H., Geschichte des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden während der zweiten 25 Jahre seines Bestehens. Wiesbaden 1898. 8. mit Tafel (Portraits) u. 2 Grundrissen. Mark 2,40.

Fresenius, R., Geschichte des Laboratoriums während der ersten 25 Jahre seines Bestehens. 1873. 106 SS. mit 1 Portrait u. 2 Tafeln. Mark 2.

Haber, F., Grundriſs der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage. München 1898. gr. 8. XII. u. 573 SS. mit Abbildungen. Leinenband. Mark 10.

Heyne, P., Praktisches Wörterbuch der Elektrotechnik und Chemie in Deutscher, Englischer und Spanischer Sprache. Mit besonderer Berücksichtigung der moderner Maschinentechnik, Gieſserei u. Metallurgie. (3 Bände.) Band I: Deutsch-Englisch-Spanisch. Dresden 1898. 8. Mark 4,80.

Houston, E. J., Dictionary of electrical Words, Terms and Phrases. 4. edition. New York 1898. 8. 990 pg. with illustrations. cloth. Mark 35.

Howe, J. L., Bibliography of the Metals of the Platinum Group: Platinum, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, 1748—1896. Washington 1898. 8. 318 pg. cloth. Mark 6,30.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie u. verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig u. H. Kopp, herausgegeben von F. Fittica. Generalregister zu den Jahrgängen 1877—1886. (3 Teile in 5 Heften.) Heft 1. Braunschweig 1898. gr. 8. SS. 1—448 (v. Teil I). Jedes Heft Mark 20.

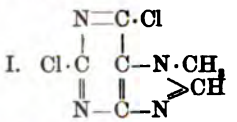
Das vollständige Generalregister (Teil I: Autorenregister. Mark 30. — Teil II: Sachregister, 1. Hälfte. Mark 35. — Teil III: Sachregister, 2. Hälfte. Mark 35) kann auch sogleich auf einmal bezogen werden.

Kayser, E., Die Hefe. Morphologie u. Physiologie; praktische Bedeutung der Hefereinzucht. Deutsch von E. P. Meinecke. München 1898. gr. 8. VII. u. 105 SS. mit Abbildungen. Mark 3.

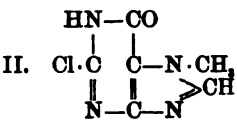
Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

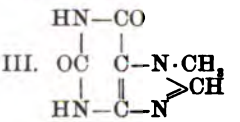
Organische Verbindungen, verschiedene. **C. F. Boehringer & Söhne** Waldhof b. Mannheim. *Verfahren zur Darstellung von Heteroxanthin, Paraxanthin und methylierten Hypoxanthinen aus Theobromin.* Behandelt man Theobromin [(3,7-Dimethylxanthin] mit Phosphoroxychlorid, so entsteht unter Abspaltung einer Methylgruppe das (7)-Methyl-(2,6)-dichlorpurin (I.) und aus diesem durch weitere Behandlung mit verd. Alkali das (7)-Methyl-(6)-oxy-(2)-chlorpurin (II.), das sein Chloratom beim Erhitzen mit Salzs. leicht gegen die Hydroxylgruppe u. bei der Reduktion (mit Jodwasserstoffs. unter Zugabe von Jodphosphonium) gegen Wasserstoff austauscht und auf diese Weise zum Heteroxanthin [(7)-Methylxanthin] (III.), bezw. zum (7)-Methylhypoxanthin (IV.) führt. Nimmt man hierbei vor dem Erhitzen mit Salzs., bezw. vor der Reduktion zunächst noch eine Methylierung vor, so gelangt man zum Paraxanthin [(1,7)-Dimethylxanthin] (V.) bezw. zum (1,7)-Dimethylhypoxanthin (VI.)



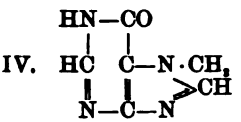
I.



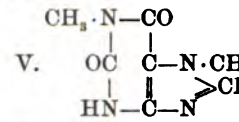
II.



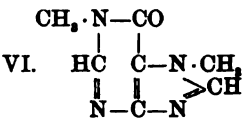
III.



IV.



V.



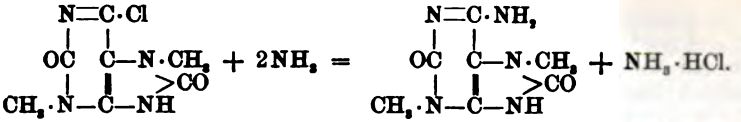
VI.

Das (1,7)-Dimethylhypoxanthin kann auch durch Methylierung des (7)-Methylhypoxanthins gewonnen werden.

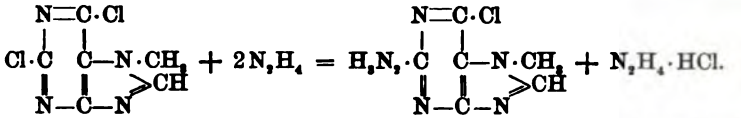
Das so künstlich dargestellte (7)-Methylxanthin zeigt Übereinstimmung mit dem von Krüger und Salomon (Z. physiol. Ch. **21**. 169), sowie Bondzynski und Gottlieb (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1113; Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**. 35) genauer untersuchten Heteroxanthin. Das synthetische (1,7)-Dimethylxanthin ist identisch mit dem aus Harn dargestellten Paraxanthin. Das (7)-Methylhypoxanthin bis jetzt unbekannt, schm. nicht konstant gegen 353° und ist in W. all. Das (1,7)-Dimethylhypoxanthin zeigt die von Krüger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1921) für dieses Prod. angegebenen charakteristischen Eigenschaften. (Patentbl. **19**. 340. DRP 96925. 11/3. 97.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. *Verfahren zur Darstellung von Amino- und Hydrazinoverbindungen des Purins.* Von Purinderivaten, welche als Substituenten Amino- oder Hydrazinogruppen enthalten, sind bis jetzt nur das Aminocaffeïn und Hydrazinocaffeïn bekannt geworden (Liebig's Ann. **215**. 265; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3090). Beide Derivate enthalten die substituierende Gruppe im Parabanringe des Purinmoleküls (vgl. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 553.)

Zu Amino- und Hydrazinoderivaten des Purins, welche die Amino-, bezw. Hydrazinogruppe im Alloxankern enthalten, gelangt man gemäfs vorliegender Erfindung, wenn man auf im Alloxankern durch Halogen substituierte Purinderivate Ammoniak bezw. Hydrazin einwirken läfst. So erhält man z. B. aus (3,7)-Dimethyl-(6)-chlor-(2,8)-dioxypurin beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem wss. Ammoniak im Autoklaven auf 130° das (3,7)-Dimethyl-(6)-amino-(2,8)-dioxypurin:

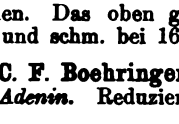


Kocht man eine wss. Lsg. von (7)-Methyl-(2,6)-dichlorpurin mit überschüssigem Hydrazin, so entsteht (neben Methylhydrazochlorpurin) das (7)-Methyl-(2)-hydrazino-(6)-chlorpurin:



Die Aminopurine sind krystallisierte Prod., welche infolge ihrer basischen Eigenschaften meist gut krystallisierte Salze geben; ihre Aminogruppen können ebenso wie beim Guanin durch Behandeln mit salpetriger S. gegen Hydroxyl ausgetauscht werden. Das oben genannte Hydrazinderivat bildet ebenfalls Salze; das Pikrat ist swl. und schm. bei 160—162°. (Patentbl. **19**. 340. DRP. 96926. 12/3. 97.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. *Verfahren zur Darstellung von Adenin.* Reduziert man das nach dem Verfahren des Patents Nr. 96926 (s. vorstehend) aus (2,6,8)-Trichlorpurin erhältliche (6)-Amino-(2,8)-dichlorpurin mit Jodwasserstoffs. (10fachen Menge) unter Zugabe von Jodphosphonium, so erhält man das Jodhydrat einer farblosen Base, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem W. rein ist und alle Eigenschaften des von KOSSEL (Z. physiol. Ch. **10**. 250) entdeckten natürlichen Adenins besitzt. Dem Adenin kommt somit die nebenstehende Formel eines (6)-Aminopurins zu. (Patentbl. **19**. 341. DRP. 96927. 24/3. 97.)



Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. *Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten der stabilen unsymmetrischen Cyclobasen der Acetonalkaminreihe.* In den stabilen Formen der unsymmetrischen Basen der Triacetonalkaminreihe (Benzal-, Valeryl-, Önanthdiacetonalkamin) wird gemäfs dem durch das Patent Nr. 90069 geschützten Verfahren das Hydroxylwasserstoffatom durch anästhesiophore Gruppen, wie die Benzoyl-, Toluyl-, Phenylacet- und Cinnamylgruppe ersetzt. Die stabilen Basen selbst werden entweder nach dem Verf. des Patents Nr. 96539 oder nach dem Verf. des Patents Nr. 95621 (vgl. C. **98**. I. 1048) gewonnen.

Das Benzoylderivat des bei 80—82° schm. stabilen Valeryldiacetonalkamins krystallisiert aus Petroläther in glänzenden Nadeln, die bei 65—66° schm.; das salzsaure Salz ist in W. zwl. und krystallisiert daraus in glasglänzenden, kompakten Kryställchen. Das Benzoylderivat des stabilen Önanthdiacetonalkamins ist ein gelbes Oel; das salzsaure Salz ist in W. swl. und krystallisiert daraus in glänzenden, hygroskopischen Kryställchen. Das Benzoylderivat des stabilen Benzaldiacetonalkamins ist ebenfalls ein Öl. — Das Toluylderivat des stabilen Benzaldiacetonalkamins ist ein Öl, das allmählich fest wird. F. nach der Krystallisation aus Petroläther 78—80°. Die Toluylderivate des Valeryl- und Önanthdiacetonalkamins stellen Öle dar; die salzsauren Salze sind hygroskopisch. — Die Phenylacetderivate der stabilen Formen des Benzal-, Valeryl- und Önanthdiacetonalkamins stellen sämtlich Öle dar. — Das Cinnamylbenzaldiacetonalkamin schm. bei 118—119°. Die entsprechenden Verbb. des Valeryl- und Önanthdiacetonalkamins repräsentieren Öle. (Patentbl. **19**. 341. DRP. 97009. 10/5. 96. — II. Zus.-Pat. zu 90069. 15/6. 95; vgl. I. Zusatz 95620; C. **98**, I. 968.)

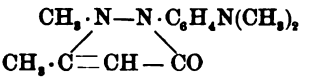
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. *Verfahren zur Darstellung eines Dimethylamidophenyldimethylpyrazolons.* Das 1-p-Amidophenyl-3-methyl-5-pyrazolon oder seine Derivate wie:

1-p-Acetylamidophenyl-3-methyl-5-pyrazolon (I.),
1-p-Acetylamidophenyl-3-methyl-5-acetylpyrazolon (II.),

1-p-Amidophenyl-3-methyl-5-äthylpyrazolon (III.) und
1-p-Amidophenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (IV.)

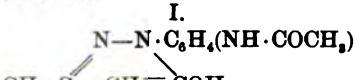
werden mit Methylalkohol und Jodmethyl oder dessen Ersatzmittel erhitzt und die entstandene Dimethylamidobase durch Alkali aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden. Sofern die genannten Sauerstoffäther des Pyrazolons zur Anwendung gelangen, benutzt das vorliegende Verf. dasjenige des Patents Nr. 72824 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 282; C. **94**. I. 847).

Durch Umkrystallisieren aus Lg. (Kp. 100—130°) oder aus Essigäther gewinnt man das Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon:

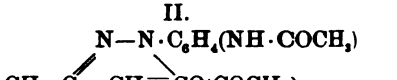


in farblosen Prismen oder Blättchen vom F. 134—135°. Diese Base ist in W., verdd. SS., A., Bzl. ll., swl. in Ä., Lg.; mit salpetriger S. giebt sie grünes p-Dimethylamido-4-nitrosoantipyrin. Die neue Verb. ist durch wertvolle physiologische Wirkungen ausgezeichnet.

I.

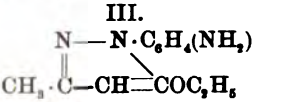


II.

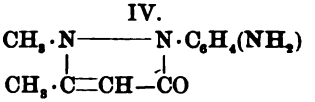


Das 1-p-Amidophenyl-3-methyl-5-pyrazolon kann man aus dessen Chlorhydrat (DRP. 61794; Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 485; C. **92**. II. 104) abscheiden, indem man die konz. Lsg. mit starker Natronlauge bis zur neutralen Rk. versetzt. Die Amidobase krystallisiert dann in der Kälte; sie kann abfiltriert und in W. umkrystallisiert werden. F. 161°.

III.



IV.



Die Derivate I., II. und IV. sind im Patent Nr. 92990 (C. **97**. II. 968) beschrieben. Das Derivat III. gewinnt man durch Verseifung seines Acetylderivates (Patent Nr. 92990); es krystallisiert aus Ä. in glänzenden Täfelchen, F. 94°. (Patentbl. **19**. 341. DRP. 97011. 31/1. 97.)

Chemische Fabrik Griesheim, Frankfurt a. M. *Verfahren zur Darstellung von reinem o-Nitrochlorbenzol aus einem Gemisch von o- und p-Nitrochlorbenzol.* Beilstein und Kurbatow (Liebig's Ann. **176**. 36) halten eine Trennung des o- und p-Nitrochlorbenzols durch direkte Destillation für ausgeschlossen, weil das Paraderivat bei 242°, das Orthoderivat aber nur um einen Grad höher, nämlich bei 243° siede. Es wurde nun gefunden, daſs die Differenz der Siedepunkte beider Körper nicht einen Grad, sondern 6 bis 7° beträgt, indem p-Nitrochlorbenzol unter einem Druck von 753 mm bei 238,5° und unter einem Druck von 8 mm bei 113°, dagegen das o-Nitrochlorbenzol unter den gleichen Drucken bei 245,5°, bezw. 119,0° siedet. Diese Siedepunktsdifferenz ist indessen für eine technische Trennung, bezw. Reindarstellung der beiden Prod. durch fraktionierte Destillation nicht genügend, man gelangt aber zum Ziele, wenn man folgendermaſsen verfährt. Das bei der Fabrikation von p-Nitrochlorbenzol zurückbleibende Gemisch von o- und p-Nitrochlorbenzol wird einer fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck oder im Vakuum unterworfen, wodurch das p-Prod. in den ersten, das o-Prod. in den letzten Fraktionen angereichert wird. Alsdann werden die beiden Isomeren aus diesen Fraktionen durch fraktionierte Krystallisation abgeschieden und von der öligen Mutterlauge getrennt, welche ebenso wie die zuerst erhaltenen Mittelfraktionen durch erneute fraktionierte Destillation und fraktionierte Krystallisation weiter getrennt werden. (Patentbl. **19**. 341. DRP. 97013. 15/5. 97.)

Kautschuk. **Viktor Giraud**, Lion. *Verfahren zur Haltbarmachung von Leinen, welches beim Vulkanisieren von Gummiwaren verwendet werden soll.* Die

Leinwand, welche beim Vulkanisieren oder als Einlage von Gummiwaren verwendet werden soll, wird mit Kalkmilch oder anderen alkalischen Stoffen zu dem Zwecke imprägniert, die bei der Vulkanisation auftretende geringe Menge Schwefels. zu neutralisieren und dadurch eine längere Haltbarkeit des Gewebes zu erreichen. (Patentbl. **19**. 350. DRP. 97056. 27/8. 97.)

Eugen Hornung und **Stefan Hansel**, Wien. *Verfahren zur Verhinderung des Hart- und Brüchigwerdens von Kautschuk und Guttapercha.* Dem Kautschuk oder der Guttapercha wird Leim, welcher durch Gerbs. oder ein anderes Mittel unlöslich gemacht ist, und in Terpentin oder Bzl. aufgequelltes, sogen. vulkanisiertes Öl zugemischt. (Patentbl. **19**. 350. DRP. 97113. 13/4. 97.)

Holz. **Albert Louis Camille Nodon** und **Louis Albert Bretonneau**, Paris. *Verfahren zur elektro-kappillaren Imprägnierung oder Färbung poröser Stoffe, insbesondere von Holz.* Die zu behandelnden Holzblöcke werden zwischen zwei Filzplatten gebracht, auf welchen zwei Bleiplatten ruhen; die untere Bleiplatte ist mit dem positiven, die obere mit dem negativen Strom in Verbindung gebracht. Die Holzblöcke tauchen nur mit ihrem unteren Teil in das Imprägnierbad ein. Der elektrische Strom wird somit durch die Holzblöcke selbst geleitet. Je nach der Art der Imprägnierflüssigkeit wird durch das Verf. ein Färben oder Imprägnieren mit antiseptischen Stoffen erreicht. (Patentbl. **19**. 327. DRP. 96772. 7/3. 97.)

Papier. **Sebastian Wolf**, Triebscheiderhof b. Niederwürzbach, Pfalz. *Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Tuch, -Filz und -Watte.* Abgetropfte und event. abgepreſste Cellulosemasse wird im noch feuchten oder wieder angefeuchteten Zustand einem System von Riffelwalzen oder ähnlich wirkenden Vorrichtungen zum Zwecke des Knetens, Knickens, Reibens und Streckens zugeführt. Dadurch wird die Fasermasse nach dem Trocknen nicht starr und steif, sondern weich und geschmeidig, d. h. tuch- filz- oder watteähnlich. (Patentbl. **19**. 298. DRP. 96398. 18/12. 95.)

Leder. **Alfred George Brookes**, London. *Gerbtrommel.* Der Innenraum der für die Schnellgerbung bestimmten Trommel ist durch eine Anzahl radial angeordneter Scheidewände in zwei oder mehrere gegen einander wasserdicht abgeschlossene Abteilungen geteilt, deren jede eine Einfüllöffnung mit Deckel besitzt und zur Aufnahme von Gerbflüssigkeit und Häuten eingerichtet ist. Infolge der Vermehrung der Abteilungen der Trommel kann eine erheblich gröſsere Menge von Häuten, Fellen u. s. w. in einer und derselben Trommel behandelt werden; dabei ist auch der Umstand von groſser Wichtigkeit, daſs beim Füllen dieser rings um die Drehungsachse der Trommel herumgelagerten Abteilungen, die von der Trommel zu tragende Last, welche sich aus dem Gewicht der Häute und demjenigen der Fl. zusammensetzt, so verteilt werden kann, daſs die Trommel sich stets im wesentlichen im Gleichgewicht befindet, da sowohl ober- als unterhalb ihrer Achse fortwährend Häute und Flüssigkeit vorhanden sind. Vermöge dieser gleichmäſsigen Belastung kann die Trommel mit Aufwand einer geringen Kraft in gleichmäſsiger Drehung erhalten werden. (Patentbl **19**. 309. DRP. 96384. 22/9. 97.)

H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. *Verfahren zur Herstellung einer Bakterienbeize für die Zwecke der Gerberei.* Die Darstellungsweise der neuen Beize für den Gerbprozeſs gestaltet sich folgendermaſsen: Rohe Kartoffeln, Runkelrüben, Rübenschnitzel, Abfälle jeder Art, wofern sie aus stärke-, dextrin-, eiweiſs- und zuckerhaltigen Stoffen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs bestehen, werden in der Weise als Nährboden präpariert, daſs sie zerkleinert, unter Dampfdruck etwa eine halbe Stunde gar gekocht, eventuell, wenn sie nicht von selbst neutral oder alkalisch reagieren, schwach alkalisch gemacht und bei einer Temperatur von 30 bis 40° an feuchter Luft unter gleichzeitiger reichlicher Lüftung exponiert werden. Es entwickelt sich rasch ein intensives Bakterienwachstum, infolge dessen sich der Nährboden mit einem Bakterienrasen überzieht. Daſs auf diese Weise mit Bakterien und ihren Stoffwechselprod. reichlich durchsetzte breiige Präparat wird nun getrocknet und gepulvert. Die Trocknung geschieht am besten bei einer Temperatur von 45 bis 55°; höhere Temperaturen, z. B. 100°, lassen das Prod. an Wirksamkeit Einbuſse erleiden.

Zum Gebrauch wird das Bakterienpulver mit heifsem Wasser angerührt und nach Abkühlung auf 40 bis 35° wie die frühere Kotbeize verwendet. (Patentbl. 19. 347. DRP. 96936. 26/2. 96.)

Gespinnstfasern. **Industrie für Carl Geige's gesetzlich geschützte Torffabrikate, G. m. b. H. in Liquidation**, Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung reiner Fasern aus Torf.* Das Verf. zur Herstellung chemisch reiner Fasern aus Torf besteht darin, dafs man rohe Torffasern mit Alkalien auslaugt, dann trocknet und zerfasert, hierauf die Fasern in ein Säurebad bringt behufs Umwandlung der in den Fasern enthaltenen Stärke in Zucker und Zerstörung der Eiweifsstoffe, dann in ein Gärungsbad, um den Zucker in A. und Kohlens. zu zers., worauf man die Fasern auswäscht, mit einem Entfettungsmittel behandelt, wieder auswäscht, mit verd. SS. oder Alkalien auskocht, abermals wäscht u. gewünschtenfalls bleicht. (Patentbl. 19. 309. DRP. 96540. 20/10. 95.)

Hugo Waldemar Langbeck, Loughton, Essex, England, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Rofshaare.* Elastische, selbst in feuchtem Zustande unverändert und geruchlos bleibende künstliche Rofshaare erhält man aus vegetabilischen Fasern wie z. B. Kokosnufs- oder Agavefasern, wenn man die Fasern mit einer schwachen wässerigen Alkalilsg. erhitzt, nach dem Auswaschen, Färben und Trocknen mit der Lsg. eines Harzes in Spiritus behandelt u. trocknet. (Patenbl. **19**. 309. DRP. 96541. 16/4. 97.)

William Warburton, Stockport, England, *Verfahren zur Aufbereitung von Nesselfasern.* Bei dem bekannten Aufschliefsen der Nesselfasern mit Seife, Soda und Petroleum sollen Kohlens. entwickelnde Carbonate zugesetzt und die Behandlung unter Druck und entsprechend höherer Temperatur vorgenommen werden. Infolge der Entw. von Kohlens. tritt eine Auflockerung der gummi- oder harzartigen Bestandteile der Faser ein, durch welche die Auflösung der fremden Bestandteile der Faser durch die Seife und das Petroleum ganz bedeutend unterstützt und gefördert wird. (Patentbl. **19**. 309. DRP. 96542. 27/4. 97.)

Victor Blümlein, Offenbach a. M., *Vorrichtung zum Eligieren von Safran.* Der Safran wird von einer Presse einer Kammtrommel dargeboten. Die Zuführung findet nur bei geöffneter Presse statt, und ohne dafs die Kämme der Trommel die Fäden durchstreichen. (Patentbl. **19**. 309. DRP. 96698. 22/12. 96.)

Farbstoffe. **Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, *Verfahren zur Herstellung blauvioletter Farbstoffe der Rosanilinreihe.* Ersetzt man bei der Kondensation von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Phenyl-α-naphtylamin gemäfs Patentschrift 27789 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. Ref. 339) letzteres durch sein isomeres β-Derivat, so erhält man nur äufserst geringe Quantitäten eines blauen Farbstoffes; der Hauptsache nach wird ein rotvioletter Körper der Auramingruppe gebildet; die Alkylderivate des Phenyl-β-naphtylamins dagegen zeigen das normale Verhalten einer tertiären Base u. liefern in guter Ausbeute blauviolette Farbstoffe. Es wurde nun festgestellt, dafs alle Farbstoffe dieser Reihe, welche einen β-Naphtylrest enthalten, sehr geeignet sind zur Darst. wertvoller Farbstoffsulfoss., während die entsprechenden α-Naphtylderivate unter denselben Bedingungen Farbstoffe von rötere und trüberer Nüance liefern. So läfst sich ein Farbstoff aus Methylphenyl-β-naphtylamin und Tetramethyldiamidobenzophenon nach dem Verf. des Patentes 27789 gewinnen.

Durch Sulfurieren mit rauchender Schwefels. oder Schwefelsäurechlorhydrin entsteht daraus ein wertvolles Säureviolett; dieser Farbstoff zeichnet sich durch seine bedeutende Alkaliechtheit aus, welche derjenigen der Farbstoffe des Patentes 62153 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 658 u. C. **92**. II. 432) gleich kommt, u. ist letzteren bezüglich Nüance und Lichtechtheit überlegen. (Patentbl. **19**. 307. DRP. 96412. 25/6. 96.)

Schlufs der Redaktion: den 4. Juli 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. . Nr. 4. 27. Juli.

Apparate.

H. K. Miller, *Elektrische Störung beim Wägen.* Vf. warnt davor, gläserne Gefäfse kurz vor dem Wägen mit einem Tuch abzuwischen, weil die Gläser durch das Reiben elektrisch werden und dadurch nicht unbedeutende Störungen beim Wägen verursachen können. Er beobachtete beim Abreiben eines 100 ccm Glases mit einem leinenen Tuche eine Gewichtszunahme von 0,08 g, die in trockener Luft lange erhalten bleibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 428—29. Juni. [28/2.].) DÜSTERB.

Hjalmar Löndahl, *Anordnung von dem Schwefelwasserstoffapparat mit mehreren Hähnen.* Vf. hat gegen früher (Chem.-Ztg. **16**. 1690; Centr.-Bl. f. klin. Med. **93**. I. 2) die Änderung getroffen, dafs die verschiedenen Hähne von dem Sammelballon losgelöst und an einem Brett befestigt sind. Der Sammelballon mufs sehr gut gedichtet sein. Am besten bewährte sich, den Korkstopfen mit Gips zu übergiefsen und nach dem Trocknen mit Leinöl zu überstreichen. (Chem.-Ztg. **22**. 442. 1/6.) MUHLERT.

Egon Müller, *Eine neue Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe.* Um auch dann schnell evakuieren zu können, wenn keine automatische Vorrichtung das Quecksilber wieder auf die ursprüngliche Höhe hebt, versieht der Vf. die Pumpe mit zwei Fallröhren, einer weiteren und einer engeren. Man pumpt zuerst bis auf etwa 40 mm mit Hilfe der weiteren Fallröhre aus. Hierbei mufs man allerdings das Quecksilber oft heben, wird aber diese Arbeit meist in 20 Minuten beendet haben. Die weitere Evakuierung erfolgt mit Hilfe des engeren Fallrohres, in welchem das Quecksilber tropfenweise fällt. Ein Nachfüllen des oberen Reservoirs ist erst nach 50—60 Min. notwendig. Ein Läutewerk zeigt die Notwendigkeit des Nachfüllens an. Unterläfst man dieses, so arbeitet die Pumpe nicht weiter, das Vakuum bleibt aber bestehen. Die Pumpe enthält Vorrichtungen für die Einführung getrockneter Gase in den evakuierten App., sowie für die Aufsammlung der evakuierten Gase und zur Herstellung eines zirkulierenden Gasstromes in einem Röhrensystem. (WIEDEMANN's Ann. **65**. 476—78. Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) BODLÄNDER.

Bourcet u. Berlemont, *Über eine neue Gebläsetrommel* Eine einfache Wasserluftpumpe wird auf eine Öffnung einer WOULFF'schen Flasche mit 3 Tuben montiert, der zweite Tubus der Flasche trägt einen Heber, dessen Ablauf durch einen Gummischlauch mit Quetschhahn reguliert wird. In dem dritten Tubus ist das Rohr für den Austritt der komprimierten Luft angebracht. Die Saugpumpe trägt einen Stutzen zum Ansaugen der Luft. Der Ablauf des Hebers (300 l in der Stunde) wird so geregelt, dafs das W. das untere Drittel der Flasche anfüllt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 479. 5/6.) HESSE.

Johann Walter, *Rühreinrichtung.* Vf. beschreibt eine Rührvorrichtung, bei welcher die Reibung, welche bei den üblichen Zusammenstellungen einen so erheblichen Kraftverlust verursacht, eine wesentliche Reduktion erfährt. Wie die Fig. 7 zeigt, wird die RABE'sche Turbine so eingespannt, dafs ihre Axe horizontal liegt; über das Schnurlaufrädchen ist ein Stückchen Gummischlauch gezogen. Auf ihm

sitzt die Unterseite des Schnurlaufes und damit der ganze Rührer, wel
Friktion in Bewegung gesetzt wird. Beim Kochen unter Rückfluſs u. gle
Rühren würden die Dämpfe durch die in den Verschlusstopfen gesteckte
gedichtete Führungshülse austreten; um dies zu vermeiden, saugt man s
oberen Ende des Kühlers, so daſs Luft durch die Führungshülse eintrit
Dämpfe auf diesem Wege nicht entweichen können. Der Unterteil des
in Fig. 8 dargestellt. Er besteht in einer hohlen, hochgängigen Spirale
an der Axe *A* befestigt ist. Die Enden des gebogenen Röhrchens sind er
so gestellt, daſs bei der Drehung in der einen Richtung sich der eine di
Trichter gegen die Fl. bewegt; bei entgegengesetzter Richtung das andere
Fl. tritt durch die eine Öffnung ein und durch die andere aus. Die W
ganzen Vorrichtung ist, wie Vf. an Beispielen ausführt, eine sehr energ
zugsquelle: MEYER, PETRI und HOLLAND, Ilmenau i. Th. (Chem.-Z
bis 424. 25/5.)

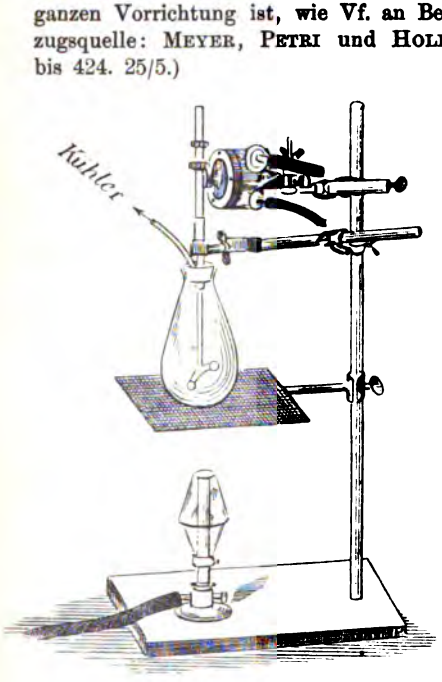


Fig. 7.

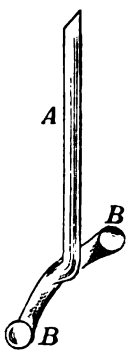


Fig. 8.

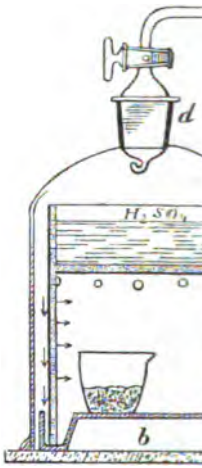


Fig. 9.

Gustav Müller, *Über einige neue Laboratoriumsapparate.* Fig. 9
neuen *Exsikkator* dar. *a* ist eine poröse Thonzelle, welche im oberen D
einen Boden geteilt ist. Die Zelle wird zuerst mit konz. Schwefels. voll
netzt und dann auf den Boden Schwefels. aufgefüllt. Die trocknende
ist dadurch, daſs eine Zirkulation der S. durch alle Wandungen der Zelle
auſserordentlich vergröſsert. Die Zelle ruht auf einem Glasuntersatz *b*, desse
abtropfende Fl. aufnimmt. Die Glocke *d* ist auf einer Spiegelglasplatte *C* au

Fig. 10 zeigt einen *Gaswasch-* u. *Trockenapparat*, speziell für die Eleme
Derselbe besteht aus vier Flaschen nach der von FUCHS (Ztschr. f. angew. C
C. **98**. I. 425) besprochenen Konstruktion. Am Gaseintrittsröhrchen ist ein D
angeschmolzen.

Schlieſslich beschreibt Vf. ein *Differentialaräometer* in neuer For
mittelung von DD. 0,700—1,842. Ein Satz besteht aus zwei Spindeln,

Einheiten der dritten Dezimale geteilt sind. Zur Erweiterung des auf den el aufgetragenen Meßbereiches werden gläserne Zusatzmassen beigegeben.

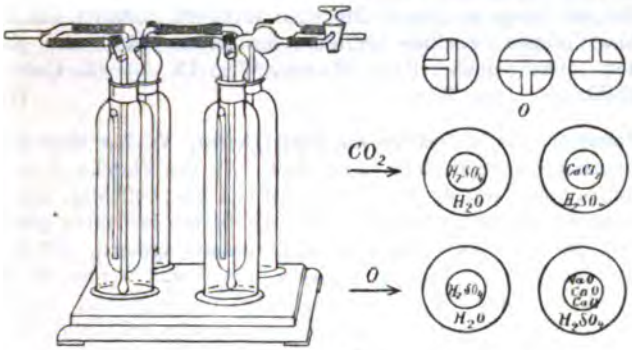


Fig. 10.

tet man mit diesen Belastungen, so entnimmt man einer beigelegten Tafel den der wahren Dichte. Die Apparate werden im glastechnischen Institute von ÜLLER in Ilmenau in Th. angefertigt. (Chem.-Ztg. **22**. 450—51. 4/6.) MEYER.

Fig. 11.

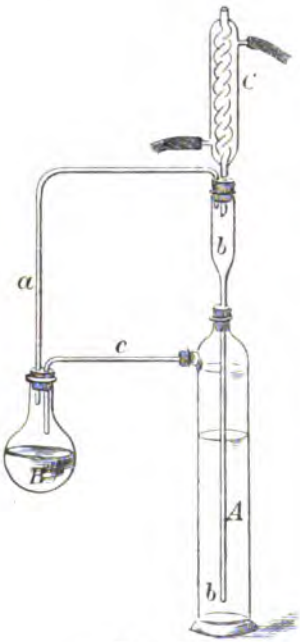


Fig. 12.

Richard Reik, *Scheidetrichter für forensisch-chemische und andere Zwecke.* Der (Fig. 11) dient denselben Zwecken wie derjenige von E. SPÄTH (**98**. I. 761)

Das zweite engere Ansatzrohr bildet durch den zweiten Hahn eine Vorkehrun subtilen Trennung beider Schichten in der Kapillare, kann aber auch einfa Abflufsröhre für die untere Schicht verwendet werden. Der hohle durchlochte S (Fig. 11), der sich schon an älteren Modellen vorfindet, gestattet die Aufhebun Druckes ohne Verluste. Endlich befördern die steilen Wände das glatte Ab der Schichten. (Bezugsquelle: Paul Haack, Wien IX, 2.) (Z. Unters., Nahr Genufsm. **1898**. 400. Juni. Wien.) Hefelma

Otto Foerster, *Zur Extraktion von Flüssigkeiten.* Vf. hat einen Extraktio für die Extraktion von Seifenlsgg. konstruiert. In der Flasche *A* (s. Fig. 12 die durch Eindampfen von A. gröfstenteils befreite wss. Seifenlsg. mit etwa 30 Ä. kräftig durchgeschüttelt. Nachdem sich die beiden Schichten geschieden h wird der App., wie die Figur veranschaulicht, zusammengesetzt. In dem Siedek *B* wird Ä. verdampft. Die Dämpfe passieren *a* u. *b* und werden im Kühler c dichtet. Der Ä. wird durch *b* bis auf den Boden von *A* geführt, durchstreicht die wss. Schicht und vermehrt die Ätherschicht, welche schliefslich durch *c* n abgehebert wird, und so fort. Die äth. Lsg. enthält, noch Seife gel. u. mufs viermaliges Ausschütteln mit W. davon befreit werden. Durch Verdunstun Äthers erhält man die unverseifbaren Bestandteile der Fette in reinem, kry sationsfähigem Zustande. (Chem.-Ztg. **22**. 421—22. 25/5. Dahme. Landwirts Versuchsstation.) Mey

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Luther, *Berichtigung.* Der Vf. hat früher gezeigt, dafs die *elektromot Kraft der Bestandteile eines Salzes* gegen die gesättigte Lsg. des Salzes die ist, in welchem Lösungsmittel auch das Salz gelöst ist. Der Vf. nahm an, da ebensowohl für Anhydride, wie für Hydrate gilt. Inzwischen hat sich der Vf. überzeugt, dafs der Satz nur für Anhydride Geltung besitzt. Bei der B. oder der Hydrate wird die freie Energie des Systems bei verschiedenen Lösungsmitt verschiedener Weise durch die Änderung der Wasserdampfspannung beeinflufs physik. Ch. **26**. 170—72. 27/5.) Bodländ

E. H. Archibald, *Über die Berechnung der Leitfähigkeit wässeriger Lö von Natriumchlorid und Kaliumsulfat.* Es werden die Einzelheiten der Mess mitgeteilt, über deren Ergebnis bereits von Mac Gregor und dem Vf. (Philos [5] **45**. 151; C. **98**. I. 547) berichtet worden ist. (Transact of the R. Soc. of C **3**. 69—77. Sep. v. Vf.) Bodländ

T. C. Mac Kay, *Über die Berechnung der Leitfähigkeit wässeriger Lös welche die Chloride von Natrium u. Barium enthalten.* Nach der von Mac G (vgl. Philos. Mag. [5] **45**. 151; C. **98**. I. 547) angegebenen graphischen Method sich die Leitfähigkeit gemischter Elektrolyten bestimmen. Der Vf. prüft di wendbarkeit der Methode auf Mischungen wss. Lsgg. von Chlornatrium und barium. Es wurden die Leitfähigkeiten der Lsgg. der einzelnen Salze und Mischungen zwischen 0,0066 und 5,013 bestimmt. Für die Mischungen stimme berechneten mit den beobachteten Werten bis auf Abweichungen von +0,6 bis überein. Die Abweichungen sind unregelmäfsig verteilt und liegen meist inn der Grenzen der Beobachtungsfehler. (Transactions of the Nowa Section Inst. **9**. 321—34. Halifax. Sep. v. Vf.) Bodländ

Ph. Kohnstamm u. Ernst Cohen, *Physikalisch-chemische Studien am No element von Weston.* Das Element besteht aus Hg | Hg_2SO_4 | $CdSO_4$ gesättigt

nach JÄGER und WACHSMUTH bei 20° die elektromotorische Kraft 1,019 und ehr geringen Temperaturkoeffizienten. Der Temperaturkoeffizient ist unterhalb was gröſser als oberhalb. Die Ursache hiervon liegt darin, daſs bei etwa 15° ste Kadmiumsulfat, $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$, eine Umlagerung in eine Modifikation n Wassergehaltes erfährt. Die Zus. des Hydrats wurde genau bestimmt. Die ETGERS angenommene Formel $CdSO_4 \cdot 3H_2O$ ist falsch. 100 g W. l. bei:

0	5	7	9	11,5	13°
75,52	75,65	75,73	75,85	75,94	76,04 g $CdSO_4$
15	16	17	18	19	25°
76,11	76,16	76,13	76,14	76,18	76,79 g $CdSO_4$.

r Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ändert sich aber ebenso wie der der motorischen Kraft des Elementes bei 15°. Dilatometrisch wurde gleichfalls die eines Umwandlungspunktes zwischen 12 und 16° festgestellt. Es ist zweck-, das Element nur oberhalb 15° zu verwenden. (WIEDEMANN's Ann. **65**. 344 '. Amsterdam.) BODLÄNDER.

lexander v. Hemptinne, *Über die Wirkung der X-Strahlen auf die Luminesr Gase.* Unter dem Einfluſs elektrischer Schwingungen leuchtet ein Gas bei gewissen, von der Natur des Gases und äuſseren Bedingungen abhängigen aldruck. Unterwirft man das Gas der Einw. von X-Strahlen, so fängt das en schon bei einem höheren Druck an. Vf. fand folgende Maximaldrucke mit ne Einw. der Strahlen:

	Mit Einwirkung der Strahlen	Ohne	Prozentische Zunahme
	Milligramme Hg		
serstoff	71	94	32,4
rstoff	51	68	33,3
ylalkohol	17,5	27,5	57,1
lalkohol	16,5	26	57,5
r	14	24	64,3
roform	10	18	80

r Vf. nimmt an, daſs durch den Einfluſs der X-Strahlen dem Lichtäther eine Beweglichkeit erteilt wird, durch welche die intermolekularen Schwingungen me begünstigt, die Dissociation einiger Moleküle bewirkt und, unter dem Einner elektrischen Spannung, das Auftreten von Milliarden Fünkchen von Molekül veranlaſst wird. Der Haupteinfluſs beruht nicht auf der Vermehrung en im Gase, sondern auf der Erleichterung des Zustandekommens von Funken. chirmwirkung gegenüber der Wirkung der X-Strahlen auf eine photographische übt ein leuchtendes Rohr nicht aus. (Z. physik. Ch. **26**. 165—69. 27/5. Gent.) BODLÄNDER.

J. Ferreira da Silva, *Über die Atomrefraktion der Metalle in den Metallylen und die Konstitutionsformeln dieser Derivate.* (Vgl. NASINI, Gaz. chim. . **6**. 556; C. **98**. I. 430.) Die Molekularrefraktion des Nickeltetracarbonyls ist als die Summe der Atomrefraktionen von Nickel- u. Kohlenoxyd. Man muſs schlieſsen, daſs entweder das Metall oder das Kohlenoxyd in der Verb. eine Refraktion besitzt, als Salz, resp. im freien Zustande. An sich ist es wahrich, daſs gebundenes Kohlenoxyd eine höhere Refraktion besitzt als freies, weil

in den Carbonylen der Kohlenstoff vierwertig ist, im Kohlenoxyd zweiwertig, allgemein die Refraktion eines Elementes in verschiedenen Verbb. mit seiner W keit zunimmt. In der That ergeben die Berechnungen der Refraktion der CO-G im Chinon, Diacetyl, Dipropionyl, Tetrachlortetracetohexamethylen u. Dibromd tetracetohexamethylen eine Refraktion von 8,29—9,13, die also gröfser ist Refraktion 7,50 des Kohlenoxyds. Die Refraktion der Gruppe CO im Nick carbonyl ist 11,95, im Kaliumkobaltcarbonat 18,39. Diese sehr hohen Werte deut rauf, dafs nicht die Änderung der Wertigkeit die hohe Refraktion erklärt, s dafs die Refraktion bei den Metallcarbonylen keine additive Eigenschaft ist. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 441—45. 5/6.) BODLÄN

J. M. Eder und **E. Valenta**, *Die Spektren des Schwefels.* Schwefel zeig PLÜCKER u. HITTORF ein Banden- u. ein Linienspektrum. In Vakuumröhre unter dem Einfluſs der Entladung des RUHMKORFF'schen Induktoriums ohne L Flaschen das Bandenspektrum, bei Einschaltung von Leydener Flaschen das spektrum auf. Die Vff. untersuchten beide Spektren u. geben Tabellen der W längen und Intensitäten aller Linien und Reproduktionen der photographisch nahmen in drei groſsen Tafeln. Im Linienspektrum treten Verschiebungen ei Liniengruppen bei verändertem Druck auf. Bei weiter gesteigertem Druck verl sich die meisten Linien sehr stark, andere fast gar nicht. Die Vff. vermute diese Erscheinungen auf intramolekularen Bewegungen beruhen und vielleic die Existenz von Komponenten verschiedener Beständigkeit in dem Dampf des Sc deuten. Im Bandenspektrum treten die Linien des Linienspektrums nicht auf. vielleicht wirkliche Coïnzidenzen auftreten, so spielen markante Linien de Spektrums jedenfalls im anderen keine Rolle. Richtet man eine Wasserstoff gegen Gläser, welche Schwefelverbb. enthalten, so färbt sich die Flamme b Das Spektrum der Flamme ist wahrscheinlich als ein unvollkommen entw Bandenspektrum des Schwefels aufzufassen. Das von RUNGE u. PASCHEN b tete „Kompoundspektrum" des Schwefels hat mit den Spektren des elem Schwefels nichts gemeinsam und kommt höchstwahrscheinlich einer Sauerst des Schwefels zu. Funken, die zwischen Schwefelsilber übersprangen, gel Spektrum, das im wesentlichen mit dem Linienspektrum des Schwefels überein (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **67**. 97—151. Wien. Sep. v. Vf.) BODLÄ

H. Traube, *Über das optische Drehungsvermögen von Körpern im krystall und amorphen Zustande.* Vf. beschreibt im Anschluſs an seine frühere Arbeit f. Mineral. **10**. Beilageband 789—800) zwei weitere Substanzen, bei den in den Krystallen zu beobachtende Drehungsvermögen gegenüber dem mole an Stärke zunimmt, und gleichzeitig die Richtung dieses letzteren dieselbe *Weinsaures Antimonoxydcinchonin mit 5 aq.*, $(C_{18}H_{22}N_2O)_2(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 +$ Im Gegensatz zu HESSE (LIEBIG's Ann. **122**. 240; **135**. 338; ferner Z. Kryst erhalten, indem zu heiſser ungesättigter Lösung von Kalibrechweinstein r Überschuſs chlorwasserstoff- oder salpetersaures Cinchonin gebracht wurde, s hatte zu gelten, dafs beim Erkalten sich aus der konzentrierten Lsg. kein weinstein abschied. D^{20}. 1,567. Hexagonal, trapezoëdrisch-hemiëdrisch, a : c 4,6726. Wasserhelle oder schwach gelbliche, nach der Basis tafelförmige Kr Negative Doppelbrechung. Die Krystalle sind wie ihre Lsg. rechtsdrehend. E gefunden bei der amorphen Substanz für 1 mm $[\alpha]_D = +4{,}14°$, bei der krystal $[\alpha]_D = +9{,}79$. Die in den Krystallen zu beobachtende Drehung ist also ca. so stark, wie die molekulare, während der Wert für die reine Krystalldreh 1 m $[\alpha]_D = 5{,}65°$ sein würde. — *Saures äpfelsaures Zink*, $Zn(C_4H_5O_5)_2 +$ D^{20}. 1,701, tetragonal, trapezoëdrisch-hemiëdrisch, a : c = 1 : 2,0410, was langpyramidale Krystalle mit positiver Doppelbrechung und basaler Spalt

he Krystalle, wie ihre Lsg. sind linksdrehend. Es wurde gefunden für 1 mm bei der amorphen Substanz $[\alpha]_D = -0{,}55°$, bei der krystallisierten $[\alpha]_D =$ Die dem Zinkbimalat isomorphen Bimalate von Mg, Cu, Co, Ni und Mn noch nicht in für die Drehungsunters. geeigneten Krystallen erhalten werden. f. Mineral. **11.** Beilageband. 623—30. Berlin.) HAZARD.

S. Kurnakow, *Über die Beziehungen zwischen der Farbe und der Konstitution loïddoppelsalze.* (Z. anorg. Ch. **17.** 205—36. — C. **98.** I. 1159.)

Mijers, *Untersuchungen über die Natur semipermeabler Scheidewände.* OST- hatte die Ansicht ausgesprochen, dafs die aus Kupfereisencyanür bestehende meable Membran den elektrischen Strom in ähnlicher Weise leitet, wie dies thun, und zugleich gewissermafsen ein Sieb für die Ionen bildet, da sich seiner Oberfläche ein elektrolytischer Kupfernd. hervorrufen läfst. Vf. kommt eren Anschauungen bezüglich des Phänomens. Zuerst zeigt er durch ver- ne Verss., dafs die Membran doch für Kupferionen durchlässig ist. Auch die gkeit der Membranen ist derjenigen von Metallen nicht gleichartig. Bringt ne solche Membran zusammen mit einer Platinscheibe in eine Kupfersulfatlsg. n Anode und Kathode, so zeigt sich ein Kupfernd. nur auf dem Platin, nicht uf dem Membran. Bringt man in geeigneter Weise eine Kupfereisencyanür- n u. eine solche von Zinksulfid, welche beide in eine Lsg. von Kaliumnitrat , in leitende Verb., so erhält man einen galvanischen Strom; beide Membranen, gleiche Fl. tauchend, bilden also eine galvanische Kette. Die genannten Mem- können nach diesen Verss. in ihrer Leitfähigkeit nicht mit den Metallen ver- werden, weil das Kation bei Berührung oder Durchdringung derselben seine che Ladung nicht verliert, andererseits leiten dieselben den Strom auch nicht Transport ihrer eigenen Ionen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17.** 177—81. .] Hoorn.) POSNER.

thur A. Noyes und **E. Harold Woodworth**, *Prüfung der Theorie der Löss- beeinflussung bei dreiionigen Salzen.* (Z. physik. Ch. **26.** 152—58. 27/5. Inst. of Technology. — C. **98.** I. 877.) BODLÄNDER.

niel Berthelot, *Über die Molekulargewichte der leicht zu verflüssigenden Gase* C. r. d. l'Acad. des sciences **126.** 954. 1030; C. **98.** I. 1012. 1013). Der Vf. eigt, dafs die Dichte eines Gases im idealen Zustande gleich dem Prod. aus hte bei 0° und einer Atmosphäre mit dem Faktor $1-\varepsilon$ ist. ε bedeutet die nung der Elastizität des Gases von dem MARIOTTE'schen Gesetz. Um sie zu nen, mufs man den mittleren Koeffizienten der Kompressibilität zwischen 0 Atmosphäre kennen. Der Vf. entwickelt eine Formel, nach welcher diese nung aus den Gröfsen α und β der Formel von VAN DER WAALS berechnet kann. Es beträgt die Abweichung:

$$A^1_0 = \frac{\alpha(1-\beta)-\beta}{1-\alpha(1-\beta)}.$$

e Werte von α und β ergeben sich aus den Zahlen für die Kompressibilität se zwischen 1 und 2 Atmosphären u. aus der Theorie von VAN DER WAALS, die Beziehung liefert:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{27}{8}\,\frac{273{,}22+\theta}{273{,}22}.$$

s Molekulargewicht des Gases ist proportional $(1-A^1_0)\,d$, wo d die Dichte bei härendruck ist.

r Berechnung wurden die Zahlen von LEDUC und von AMAGAT zu Grunde Es bedeutet in der folgenden Tabelle d die Dichte, bezogen auf Sauerstoff

$= 1$, A^2_1 die Kompressibilitäten der Gase zwischen 1 und 2 Atmosphären kritischen Temperaturen, α, β u. A^1_0 die oben definierten Größen, v_m die Molekularvolume der Gase und M ihre auf Sauerstoff = 32 bezogenen M gewichte.

	O	CO_2	N_2O	HCl	C_2H_2	PH_3	
d	1	1,383 24	1,384 50	1,148 36	0,819 38	1,071 72	
A^2_1	0,000 760	0,006 916	0,007 828	0,008 132	0,008 664	0,009 707	
θ	—118°	31,35°	36,0°	52,0°	37,0°	52,8°	
α	0,001 588	0,009 131	0,010 244	0,010 442	0,011 278	0,012 359	
β	0,000 828	0,002 427	0,002 682	0,002 599	0,002 943	0,003 069	
A^1_0	0,000 76	0,006 74	0,007 61	0,007 90	0,008 40	0,009 37	
v_m	0,999 24	0,993 26	0,992 39	0,992 10	0,991 60	0,990 63	
M	32	44,000	44,000	36,486	26,020	34,001	6

(C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1415—18. [16/5.*].) BODL

Daniel Berthelot, *Rekapitulation der nach der Methode der Grenzd rechneten Atomgewichte.* Es läfst sich aus den nach der Methode des Vf. neten Dichten bei unendlicher Verdünnung ein Schlufs auf das Atomge gröfserer Sicherheit ziehen, als aus vielen chemischen Methoden. Durch des Sauerstoffs in dem von STAS für seine Bestimmungen verwendeten Si zwar das Resultat der Analysen von STAS nicht modifiziert, wohl aber das einiger Synthesen. Den einwandsfreien auf direkter Synthese beruhenden ungen kommt die auf Berechnung der Grenzdichten beruhende Methode an keit gleich. Die Genauigkeit ist um gröfser, je gröfser der Gehalt des unt Gases an dem zu bestimmenden Bestandteil ist, am gröfsten also bei den stoffverbb. Legt man für den Wasserstoff die vom Vf. (C. r. d. l'Acad. de **126**. 1030; **98**. I. 1013) berechnete Zahl 1,0074 zu Grunde, so erhält man auf O = 16, folgende Atomgewichte aus den Grenzdichten:

C = 12,005, N = 14,005, Cl = 35,479, A = 39,882, S = 32,0

(C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1501—4. [23/5.*].) BODL

Albert Colson, *Über die Reaktionszonen.* Der Vf. giebt in der V peraturebene eine graphische schematische Darst. der Zustände von Stoffen o gemischen, die einer umkehrbaren Reaktion oder Zers. fähig sind. Es werd Kurven in dieser Ebene geschieden die Zone der vollständigen Zers., de gewichte, der vollständigen Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes Passivität. Durch rasche Abkühlung kann man die Prodd. der vollständi in die Zone der Passivität bringen, ohne dafs sie sich bei dem Durchgang Zone der Gleichgewichte und der Regenerierung in merklicher Menge wi einigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1505—8. [23/5.*].) BODL

T. Tommasi, *Bemerkungen über das Prinzip der gröfsten Arbeit.* Au elektrolytischen Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Wird ein Körper zw Einww. unterworfen, so entsteht vorzugsweise diejenige Rk., welche die gröfste menge entwickelt. 2. Von zwei chemischen Rkk. ensteht stets diejenige vorz welche zu ihrem Beginn die kleinste Menge Wärme oder Energie gebrauch wenn sie weniger Wärme entwickelt, als die andere Rk. Das Prinzip der Arbeit ist also falsch u. mufs durch das neue thermochemische Prinzip, we als das *„Prinzip der kleinsten Arbeit"* bezeichnet, ersetzt werden: Diejen welche zu ihrem Beginn der geringsten Menge Energie bedarf, entsteht vorz welches die Wärmemenge auch sei, welche die einmal begonnene Rk. entwic absorbiert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 439—41. 5/6.)

hard Abegg, *Ein einfacher Apparat zur Demonstration des Ludwig'schen ens* (Fig. 13). LUDWIG, später SORET haben beobachtet, daſs in einer ho- Lsg. Konzentrationsverschiebungen auftreten, wenn man einen Teil der Fl. ere Temperatur bringt als den VAN'T HOFF führte diese Erschei- f den höheren osmotischen Druck ärmeren Lsg. zurück, der eine n in die kältere Lsg. bewirkt. hierdurch auch die qualitative er Erscheinung richtig gedeutet cheint sich nach ARRHENIUS noch ese Ursache der Konzentrations- g als zweite Ursache der Umstand rponieren, daſs das Lösungsver- des warmen W. größer ist als das en W., und daſs deshalb das Ver- verhältnis zwischen warmem und on 1 verschieden ist. — Zur De- tion der Erscheinung verwendet den App. Fig. 13. Der Mantel rch eine horizontale Wand in eine leine Klammer geteilt, durch die k. W. flieſst, u. in eine obere, durch welche ampf strömt. In den inneren Raum bringt man eine bei der Temperatur V. gesättigte Lsg. eines Salzes, am besten Chlornatrium, Jodkalium, Kupfer- oder Natriumthiosulfat. Infolge der Konzentrationsverschiebung wird der Teil der Lsg. übersättigt und scheidet Krystalle aus, die beim Kupfersulfat ar beträchtliche Gröſse erreichten. (Z. Physik. Chem. **26**. 161—64. 27/5. en. Inst. f. physik. Chemie.) BODLÄNDER.

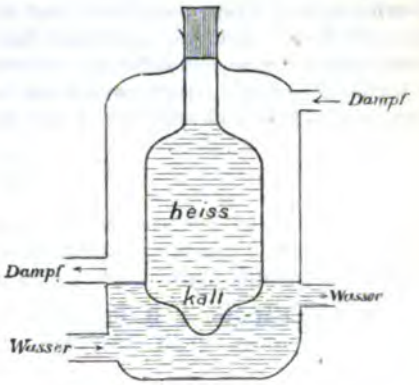


Fig. 13.

dig, *Über elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht von Knüpffer.* VAN'T HOFF gefundene Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft k. und ihrer chemischen Gleichgewichtskonstante:

$$\dot{E} \cdot F \cdot w = RT\left[lnk - ln\frac{c^{n}_{\text{entst.}} \cdot c'^{n'}_{\text{entst.}} \cdots\cdots}{c^{m}_{\text{verschw.}} \cdot c'^{m'}_{\text{verschw.}} \cdots\cdot}\right]$$

aus rein chemischen Daten die elektromotorische Kraft einer Rk. bei be- Konzentrationen und bekannter Gleichgewichtskonstante zu berechnen und rt aus der Messung der elektromotorischen Kraft einer umkehrbaren Zelle nischen Gleichgewichtsbedingungen der in ihr stattfindenden umkehrbaren Rk. tiv vorauszubestimmen. Nach dieser Richtung ist die Gleichung von OST- . von GOODWIN experimentell verifiziert worden. Vf. prüft diese Beziehung zen Male mit Erfolg bei einer doppelten chemischen Umsetzung, nämlich für gang:

$$TlCl_{\text{fest}} + KSCN_{\text{Lösung}} \rightleftarrows TlSCN_{\text{fest}} + KCl_{\text{Lösung}}.$$

Gleichgewichtskonstante dieser Rk. wurde analytisch-chemisch bestimmt, so- elektromotorische Kraft von umkehrbaren Ketten nach dem Schema:

$$Tl_{\text{amalgam}} \mid TlCl_{\text{fest}}\ KCl_{\text{Lösung}} \mid KSCN_{\text{Lösung}}\ TlSCN_{\text{fest}} \mid Tl_{\text{amalgam}}$$

für k analytisch-chemisch gefundenen Werte stimmen bei den Versuchstem- n (0,8°, 20° u. 39,9°) mit den elektromotorisch berechneten überein. Die

Verss. zeigen ferner, daſs man aus den in der Kette angewandten Konzentrationen und der Gleichgewichtskonstante auch die Temperatur des Polwechsels vorausberechnen kann. Das chemische Gleichgewicht muſs nämlich, wie aus obiger Gleichung ebenfalls hervorgeht, mit dem elektrolytischen zusammenfallen, ein Schluſs, der bereits in zwei Fällen von COHEN und von LUTHER experimentell bestätigt worden ist. Die Kette erhält im gegebenen Falle den Wert $E = 0$ bei einer Temperatur, bei welcher die in der Zelle angewandten Konzentrationen von Chlor und Rhodan auch im chemischen Gleichgewichte sind. — Schlieſslich wurde die Wärmetönung q der Rk. gemessen und hieraus nach VAN'T HOFF's Gleichung:

$$ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

das Verhältnis der k-Werte bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Werte stimmen mit den aus den elektromotorischen Kräften berechneten sowie mit den analytisch bestimmten überein. (Z. f. Elektrochemie **4**. 544—46. 5/6.) MEYER.

H. Le Chatelier u. **O. Boudouard**, *Über die Grenzen der Entflammbarkeit gasförmiger Gemische.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 483—88. 20/6. — C. **98**. II. 6.) HESSE.

J. H. Kastle, *Über Geschmack und Affinität von Säuren.* Vf. läſst 19 SS. in $^1/_{50}$-Normallsg. von 16 verschiedenen Personen, die im Original namhaft gemacht sind, auf ihren mehr oder weniger sauren Geschmack prüfen, und schlieſst aus den so erhaltenen 403 Beobachtungen, daſs zwischen dem sauren Geschmack und der Affinität der SS. eine bestimmte Beziehung existiert. (Amer. Chem. J. **20**. 466—71. Februar. State College of Kentucky. Lexington.) POSNER.

Theodore William Richards, *Notiz über die Geschwindigkeit der Entwässerung krystallisierter Salze.* (Vgl. LESCOEUR: Ann. Chim. Phys. [6] **19**. 533; **21**. 511; [7] **2**. 78; C. **90**. I. 306; **91**. I. 122; **94**. I. 991 und ROOZEBOOM: Z. physik. Ch. **5**. 198—216; C. **90**. I. 990). Die Geschwindigkeit, mit der das W. durch ein trocknendes Agens der Substanz entzogen wird, ist bei verschiedenen Salzen, ebenso, wie bei verschiedenen Hydraten desselben Salzes sehr verschieden. Beim Trocknen von $BaCl_2 + 2H_2O$ über P_2O_5 im Exsikkator, der seinerseits wieder im Thermostaten von 30° steht, fällt es auf, daſs das Salz zuerst mit groſser Geschwindigkeit verwittert, um dann, nachdem es $1H_2O$ verloren hat, diese plötzlich zu ändern u. den Rest des W. in viel langsamerem Tempo abzugeben, was bei einer graphischen Darst. besonders gut zum Ausdruck kommt. Dieses Verhalten ist nicht auffällig, wenn man bedenkt, daſs die Geschwindigkeit der Entwässerung annähernd proportional der Tension des Wasserdampfes im Salz sein muſs, vorausgesetzt, daſs der Wasserdampf gleichmäſsig aus der umgebenden Atmosphäre entfernt wird. Salze, die viel Krystallwasser enthalten, gaben unter denselben Verhältnissen nur wenig winklige Kurven in denen die verschiedenen Hydrate nur wenig oder garnicht zum Ausdruck kamen Wendet man aber für jedes gegebene Salz derart wasserentziehende Mittel an, daſs das W. von der Oberfläche nicht schneller entfernt wird, als es durch Diffusion von innen ersetzt werden kann, so für Na_2CO_3 verd. H_2SO_4, so erhält man auch hier scharfe Geschwindigkeitsänderungen. Zum Schluſs empfiehlt Vf., das Trocknen krystallisierter Oxals. zu maſsanalytischen Zwecken über H_2SO_4 von der D. 1,20—1,50 vorzunehmen, weil das krystallisierte Salz in einer Atmosphäre, die Wasserdampf von 4 mm Spannung enthält, keine merkbare Menge W. abgiebt. (Z. anorg. Ch. **17**. 165—69. 24/6. [Mai 1897.] Cambridge, Maſs.) DÜSTERBEHN.

Douglas Mac Intosh, *Die Überführungszahl des Wasserstoffs.* Man kann die Überführungszahlen nach der Methode von HELMHOLTZ aus dem Verhältnis der

elektromotorischen Kraft zweier Konzentrationszellen bestimmen, deren eine vom Typus Zn | $^1/_{10}$ $ZnSO_4$ | $^1/_{100}$ $ZnSO_4$ | Zn als Zelle mit Diffusion bezeichnet wird, während die andere Zelle vom Typus Zn | $^1/_{10}$ $ZnSO_4$ | Hg_2SO_4 | Hg | Hg | Hg_2SO_4 | $^1/_{100}$ $ZnSO_4$ | Zn ohne Diffusion ist. Es wurde versucht, ob man auf diese Weise auch unter Anwendung von Gaselektroden die Überführungszahl des Anions bestimmen kann. Es wurden Wasserstoffelektroden in Chlor-, Brom- u. Jodwasserstoff, Schwefels. u. Oxals. mit und ohne Diffusion untersucht. Die Überführungszahlen ändern sich wenig mit der Konzentration zwischen 1 und 1000 Liter. Die gefundenen Zahlen sind bedeutend niedriger als die Werte von Hittorf und von Kohlrausch. Der Vf. glaubt, daſs die Flüchtigkeit der gelösten Elektrolyte nicht die Ursache der Abweichungen sei, weil sie von 0 kaum verschieden ist. Nur die Flüchtigkeit u. Löslichkeit des Wasserstoffs in W. unterscheidet die untersuchten Zellen wesentlich von den Zellen, für welche die Theorie von Helmholtz streng gilt.

Die elektromotorischen Kräfte der Zellen mit Diffusion sind meist etwas zu niedrig als die nach der Theorie von Nernst berechneten Kräfte, während bei den Zellen ohne Diffusion das umgekehrte der Fall ist. Als als Gaselektroden solche mit Chlor, Brom und Jod angewandt wurden, um die Überführungszahl des Wasserstoffs zu bestimmen, wurden Werte erhalten, die unter einander u. von den berechneten Werten weit abwichen. (The Journ. of Physical Chem. **2**. 273—88. Mai. Cornell University.)

Bodländer.

Giuseppe Bruni, *Über feste Lösungen von Benzol im Phenol.* Die kryoskopische Unters. der Lgg. von Phenol in Benzol ergab zu hohe Molekulargewichte für das gelöste Bzl. Dies beruht zum Teil darauf, daſs das Phenol im festen Bzl. gel. ist. Die Menge des in fester Lg. befindlichen Benzols ist von Ciamician und Garelli (*Z. physik. Ch.* **21**. 113; *C.* **96**. II. 883. 892) bestimmt worden. Zieht man die durch B. der festen Lgg. bewirkte Änderungen des Gefrierpunktes nach der Formel von Beckmann in Betracht, so erhält man trotzdem inkonstante mit der Konzentration steigende Werte für das Molekulargewicht des Phenols. Die korrigierten Zahlen stimmen angenähert mit denjenigen überein, die sich für das Molekulargewicht des Phenols in Bzl. nach der Siedepunktsmethode und kryoskopisch für die Lgg. von Phenol in p-Xylol bei gleichen Konzentrationen ergeben. Bodländer (*Z. physik. Ch.* **21**. 378; *C.* **97**. I. 151) hat darauf aufmerksam gemacht, daſs die Beobachtungen von Garelli sich am besten durch die Annahme deuten lassen, daſs das Phenol in der flüssigen Lg. teils in einfachen, teils in Doppelmolekülen vorhanden sei, u. daſs nur die ersteren sich auch im festen Bzl. lösen. Der Vf. hält diese Annahme für wahrscheinlich, glaubt aber, daſs in den Berechnungen von Bodländer ein Irrtum enthalten sei.

Es wurde experimentell geprüft, ob auch Lgg. von Bzl. in Phenol ein abnormes kryoskopisches Verhalten zeigen. Es ergab sich das Molekulargewicht des gelösten Bzl. statt 78 zu 87,7—86,0—91,3. Auch diese Abnormität beruht auf B. einer festen Lg. Unter Anwendung von Benzil als dritter Substanz wurde nach der Methode von Bijlert festgestellt, daſs die Krystalle eine kleine Menge Bzl. enthalten. Das Verteilungsverhältnis von Bzl. zwischen Fl. u. Krystall variiert zwischen 0,24—0,33. Nach der Gefrierpunktserniedrigung wären kleinere Werte zu erwarten gewesen. Die Abweichung beruht auf Ungenauigkeit in der Bestimmung der Zus. der festen Lg. (*Gaz. chim. ital.* **28**. 249—58. 6/6. Bologna, Lab. f. allgem. Chem.) Bodländer.

Giuseppe Bruni, *Über feste Lösungen von Pyridin und Piperidin in Benzol.* Bei der kryoskopischen Unters. beider Basen in Bzl. ergab sich ein anfänglich mit steigender Konzentration sinkendes und bei weiterer Zunahme der Konzentration wachsendes Molekulargewicht. Immer sind die gefundenen Molekulargewichte gröſser als die theoretischen. Es wurde nach der Methode von Bijlert geprüft, ob dies Ver-

halten auf B. fester Lsgg. zurückzuführen sei. Hierbei diente Benzil als dritter Stoff. Es ergab sich, dafs beim Piperidin, für welches allein die B. fester Lsgg. experimentell, geprüft werden konnte, das Verteilungsverhältnis zwischen fl. und fester Phase bei steigender Konzentration von 0,130 auf 0,086 sinkt und dann bis auf 0,160 steigt. Das Verhalten ist also dasselbe, wie das der Molekulargewichte. Das nach dem Verteilungsverhältnis korrigierte Molekulargewicht schwankt unregelmäfsig zwischen 81,7 und 84,8, ist also dem theoretischen Wert 85 sehr nahe. Es ist somit der sichere Beweis erbracht, dafs die abnormen Gefrierpunktserniedrigungen auch in diesem Falle auf B. fester Lsgg. zurückzuführen sind. (Gaz. chim. ital. **28**. 259—68. 6/6. Bologna, Lab. f. allgem. Chem.) BODLÄNDER.

Giuseppe Bruni, *Feste Lösungen von Verbindungen mit offener Kette.* (Gaz. chim. ital. **28**. 277—83. 6/6. Bologna, Lab. f. allgem. Chem. — C. **98**. I. 1010.) BODL.

A. Jakowkin, *Über Einwände gegen die chemische Theorie der Lösungen.* Vf. begegnet die Kritik TANATAR's (Journ. russ. phys. chem. Ges. **29**. 466; C. **98**. I. 491). Der gröfste Teil der Erwiderungen ist bereits indirekt in Vf.'s „Über die Abhängigkeit des osmotischen Druckes etc." (Journ. russ. phys. chem. Ges. **29**. 649. — C. **98**. I. 876) niedergelegt. — Vf. giebt dem Standpunkte der von ihm vertretenen Theorie folgenden Ausdruck: „Eine Lsg. von Zucker in W. enthält: Zucker (in sehr geringer Menge), Hydrat des Zuckers (fast die gesamte M. des gelösten) u. Wasser" ein Punkt, der die Basis der Mifsdeutung seitens TANATAR ist. Vf. weist als auf die grundlegenden Prinzipien seiner Theorie auf MENDELEJEFF's „Untersuchungen von wässerigen Lösungen nach deren spezifischen Gewichte", und auf NERNST's dbzgl. Prinzip, dafs „die aktive Masse des Lösungsmittels proportional ist zu dessen Dampfspannung." — Geht man von einer zweifellos dissociierenden Substanz aus, wie von KJ_3 in wss. Lsg. und abstrahiert von dem Komplex (H_2O—J—KJ) konsekutiv W., so erhält man schliefslich bei entspr. Temperatur eine verd. Lsg. von KJ in fl. Jod, wobei die aktive M. des letzteren proportional der Spannung sein wird. Während somit die mechanische Theorie den Druck seitens der Molekeln der gel. Substanz als causa efficiens darstellen möchte, bezieht sich nach der chem. — in PV = RT die Konstante R auf das Molekül des Lösungsmittels; wenn nämlich, dem Gesetz der aktiven M zufolge, ein Molekül der gelösten sich mit je einem Moleküle der lösenden Substanz verb., so wird die Spannung durch die nicht gebundenen Moleküle des letzteren hervorgerufen, weshalb auch die Spannungsdepression unter Umständen der Anzahl der Moleküle des gel. Körpers prop. sein kann. — Vf. habe nicht eine neue Hydrattheorie aufzustellen, sondern lediglich die MENDELJEFF-BETHELOT'sche Associationstheorie durchzuführen beabsichtigt. — (Journ. russ. phys. chem. Ges. **30**. 28—44. [25/12. 97.].) PINKUS.

W. Vaubel, *Über die Molekularassociation flüssiger Körper.* Unter Hinweis auf I. TRAUBE's Zusammenstellung der Methoden, die zur Bestimmung der Molekulargröfse homogener Fll. dienen (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 265; C. **97**. I. 731) führt Vf. aus, wie sich die Gröfse der Molekularassociation leicht in der Weise bestimmen läfst, dafs man mit der im direkten Verhältnis zum Atom- oder Molekulargewicht stehenden Zerlegungswärme in die eigentliche Verdampfungswärme dividiert. Die so erhaltene Zahl giebt an, wie viele Moleküle, bezw. Atome von einem anderen getrennt worden sind beim Übergang in den Dampfzustand. Man erhält also die eigentliche Gröfse der durchschnittlichen Anzahl der Moleküle, indem man zu dem betreffenden Quotienten eins hinzufügt. (Die Molekulargröfse fester Körper läfst sich auf Grund der Schmelzwärme nicht ermitteln, da die Gröfse der für Überwindung der Kohäsionskraft oder für molekulare Dissociation zu leistenden Arbeit unbekannt ist.) Die vom Vf. ermittelten Werte sind in 3 Tabellen zusammengestellt, die in 9 Reihen Formel, Molekulargewicht (für Dampfzustand), Kp., molekulare Verdampfungs-

wärme, Abzug für äufsere Arbeit, Restbetrag für innere Arbeit, Molekulargewicht multipliziert mit 1,122, Quotient aus den Zahlen in Reihen VI und VII u. schliefslich die durchschnittliche Anzahl der Atome in den betreffenden Molekülen für den flüssigen Zustand in der Nähe des Kp. angeben.

Tabelle I. Elemente. Die Tabelle enthält Zahlen für H_2, O_2, N_2, Cl_2, Br_2, J_2, S_8, P_4, As_4, Sb_4, Na, Hg, Zn, Mg, Pb, Sn und Bi. Die vom Vf. berechneten Werte sprechen für die Mehrwertigkeit von As, Sb und Pb, sowie für die Vierwertigkeit des Zinns. Auch für Hg erhielt Vf. einmal Werte (Lsg. in Cd), die für Mehratomigkeit des Moleküls sprechen; auffallend hoch sind die Zahlen für Na und Mg.

Tabelle II. Anorganische Verbb. Vf. giebt Zahlen für H_2O, NH_3, SO_2, CO_2, CS_2, $(CN)_2$, HCN, N_2O, N_2O_4, N_2O_5, HNO_3, SO_3, H_2SO_4, S_2Cl_2, PCl_3, $AsCl_3$, $SiCl_4$ und $SnCl_4$. Für das W. hat Vf. nach seiner Methode den hohen Wert 5,5, abgerundet = 6, gefunden, wofür gewissermafsen auch die Zugehörigkeit der Eiskrystalle zum hexagonalen System spricht, obwohl natürlich hier auch $(H_2O)_2$, bezw. $(H_2O)_3$ in Betracht kommen können. Die N-Verbb., N_2O, N_2O_4, N_2O_5, HNO_3 und HCN enthalten nach der Berechnung des Vf.'s im flüssigen Zustand beim Kp. annähernd 2 Moleküle vereinigt.

Tabelle III. Organische Verbb. Die vom Vf. für 34 Körper berechneten Werte zeigen im allgemeinen keine alzu grofse Übereinstimmung mit den von Eötvös, Ramsay und Traube gefundenen, doch tretagen die Differenzen nur in einzelnen Fällen mehr als eine Einheit. Entsprechend sonstigen Beobachtungen wurden bei den AA. und SS. der Fettreihe sehr hohe Molekulargewichte gefunden.

Vf. glaubt mit dem beigebrachten Thatsachenmaterial die Verwendbarkeit seiner Methode bewiesen zu haben, da seine mit Hilfe der Dissociationswärmen der Elementarmoleküle gemachten Bestimmungen der Associationsfaktoren mit früheren Beobachtungen hinlänglich übereinstimmen. (J. pr. Chem. [2] **57**. 337—56. 4/6.) Roth.

August Klages, *Vorlesungsversuche.* 1. Verbrennung von Sauerstoff in Ammoniak. Die Demonstration wird nicht, wie üblich, mit konz. Ammoniaklsg., sondern mit Ammoniakgas vorgenommen, indem man einen Cylinder mit dem Gase füllt, ihn umkehrt, durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, welches an der Mündung mit Platinblech umwickelt ist, Sauerstoff einführt u. denselben verbrennt. Die Oxydationsprodukte sammeln sich an den Gefäfswänden. Umgekehrt läfst sich die Verbrennung von NH_3 in O zeigen. — 2. Oxydation von Ammoniak durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Platin. In einen Cylinder mit NH_3-Gas wird von unten an einem Glasstabe eine glühende Platinspirale eingeführt. Die Spirale bleibt an der Berührungsstelle von Luft und Ammoniak glühend. — 3. Gewinnung von Stickstoff aus Ammoniak. In konz. NH_3-Lsg. wird eine konz. Lsg. von Brom in Bromkalium eingetropft. — 4. Zersetzung von Jodwasserstoffgas durch hohe Temperatur. Man bringt in einem mit Jodwasserstoffgas gefüllten Cylinder mittels des elektrischen Stromes eine Platinspirale zum Glühen, wodurch Jod frei wird. — 5. Zersetzung des Jodwasserstoffes durch Sauerstoff. Durch ein rechtwinklig gebogenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase wird ein langsamer Sauerstoffstrom geleitet, und die Mündung des Rohres mit der Gebläseflamme zum lebhaften Glühen erhitzt. Der h. Sauerstoffstrom wird in einem Cylinder mit Jodwasserstoffgas von oben her eingeführt. Es scheiden sich violette Jodwolken ab, und aus dem Cylinder schlägt eine lange dunkelrote Flamme. — 6. Reduktion der selenigen Säure durch Wasserstoff. Man erhitzt in einem ca. 15 cm langen Reagensrohre etwas selenige S. und führt einen Strom trockenen Wasserstoffes ein. Unter lebhafter Lichterscheinung erfolgt die Abscheidung des Selens. (Chem.-Ztg. **22**. 449—50. 4/6.) Meyer.

Anorganische Chemie.

L. Troost, *Über die Siedetemperatur des flüssigen Ozons.* Nach Olszewski ist der Kp. des flüssigen Ozons —106°, Vf. ermittelte durch genauere Verss., welche er beschreibt, daſs der Kp. des Ozons —119° beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1751—53. [20/6.*].) Hesse.

Albert Lévy u. **H. Henriet**, *Über die Kohlensäure der Atmosphäre.* Die Beobachtungen von Gautier, daſs die CO_2 durch Baryt besser als durch KOH absorbiert wird, haben Vff. bestätigt. Sie machen bei ihren Bestimmungen des CO_2-Gehaltes der Luft in Montsouris vergleichende Analysen mit KOH u. mit Barytw. Im Süden der Stadt, auf dem Lande, ergeben sich mit beiden Lösungsmitteln identische Resultate während im Zentrum der Stadt häufig voneinander abweichende Resultate gewonnen werden. Aus verschiedenen Verss., welche später ausführlich beschrieben werden sollen, folgern die Vff., daſs die Alkalien auf die atmosphärische Luft eine doppelte Einw, haben. Die CO_2 wird von ihnen in gleicher Weise absorbiert, aber in Ggw. des O der Luft, verwandeln sie mit verschiedener Schnelligkeit den C von gasförmigen, in der Luft befindlichen Substanzen in CO_2. Befreit man z. B. Luft, welche mit KOH u. Barytw. verschiedene Mengen CO_2 ergeben hat, mittels Durchleiten derselben durch eine auf Rotglut erhitzte u. mit CuO beschickte Porzellanröhre von den organischen Substanzen, so erhält man alsdann mit KOH und Baryt identische Resultate, welche etwas höher sind, als die vorher gewonnenen Resultate. Bestimmungen, welche am Erdboden gemacht wurden, scheinen darauf hinzudeuten, daſs die gasförmigen organ. Substanzen aus der Erde kommen. Vff. nehmen an, daſs dieselben durch das Ozon der Luft oxydiert werden. Hieraus würde die geringe Menge des Ozons u. die Abwesenheit desselben in der Stadtluft erklärlich. Vff. haben bereits festgestellt, daſs in der Luft von Montsouris an bestimmten Stunden des Tages das Ozon plötzlich verschwindet und nachher wieder erscheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1651—53. [6/6*.].) Hesse.

d'Arsonval, *Die flüssige Luft.* Vf. legt das Prinzip, auf welchem die Linde'sche Maschine zur Darst. flüssiger Luft beruht, dar u. beschreibt die Maschinen genauer. Im Anhang bemerkt der Vf., daſs das Prinzip des evakuierten Doppelmantels, auf welchem die bekannten Dewar'schen Kolben beruhen, von ihm bereits am 11. Februar 1888 in den Comptes rendus de la Société de Biologie angegeben worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1683—89. [13/6*.].) Hesse.

Theodor Gross, *Über die Zerlegung des Schwefels durch Elektrolyse.* (Vergl. C. **97**. II. 537.) Beim Durchleiten eines Stromes von 15 Volt und 5 Amp. durch ein schm. Gemisch von 1 Teil Ag_2SO_4 u. $^1/_5$—$^1/_3$ Teil AgCl zwischen starken Platindrähten, während zugleich den im Original beschriebenen App. ein CO_2 freier Luftstrom passierte, beobachtete Vf. ein Erglühen der M. an der Anode unter starker Gasentw. und Auftreten schwerer, weiſser Dämpfe, die nicht SO_3 waren, da sie von W. und KOH nicht absorbiert wurden; auch SO_2 war wenig wahrnehmbar. Unter gleichzeitiger Beendigung der Gasentw. hatte sich ein Körper gebildet, welcher ohne sichtliche Zers. den Strom gut leitete, aber kein Ag war. Der Prozeſs wiederholte sich beim Vorrücken der Anode so lange, bis die M. bei einer Temperatur, bei der sie vorher flüssig war, fest geworden war. Wurde die elektromotorische Kraft des Stromes etwa doppelt so groſs genommen, so trat nach dem vorher geschilderten Festwerden der M. an der Anode ein grünes Licht auf, das ähnlich wie die Gasentw. beim Hin- u. Herschieben der Anode von neuem sich zeigte. Nach dem Aufhören dieser Erscheinung leitete die M. wiederum gut metallisch.

Die Reaktionsmasse wurde zur Ermittlung des noch vorhandenen S und zur Gewinnung von Bythium mit schm. KOH unter Zusatz von KNO_3 behandelt. Der in W. l. Teil der Schmelze ergab nach dem Ansäuern durch Fällung mit $BaCl_2$ einen Nd., der durchaus kein reines $BaSO_4$ war, was durch dessen Verhalten gegen schm. KOH hervorging, und dessen Menge aufserdem geringer war, als das berechnete Gewicht des $BaSO_4$. Der in W. unl. Teil der Schmelze wurde durch HNO_3 in der Hitze gel., aus der Lsg. das Ag durch HCl gefällt, der Überschufs an SS. durch Abdampfen entfernt, die Fl. verd., filtriert und so weit mit NH_3 versetzt, dafs sie noch schwach sauer reagierte. Durch Einleiten von viel H_2S in der Wärme fällt das *Bythium* als brauner Nd. aus, fast unl. in Ammonsulfit. Zur Entfernung des beigemengten Pt wurde es mit NaCl in feuchtem Cl geglüht u. lieferte dabei eine weifse Chlorverb., unl. in SS. und NH_3, unschmelzbar beim Glühen an der Luft. Das Gewicht der mit Königsw. und NH_3 behandelten u. an der Luft geglühten Chlorverb. betrug bei Anwendung von Strömen schwacher elektromotorischer Kraft 14% des in dem verwendeten Ag_2SO_4 enthaltenen Schwefels. War der H_2S Nd. vorher an der Luft geglüht, so wirkte Cl nur wenig ein. (Elektrochem. Ztschr. **5**. 48—52. 1/6.)
DÜSTERBEHN.

A. Longi und **L. Bonavia**, *Einwirkung von Kaliumpermanganat und von Natriumsuperoxyd auf die Säuren des Schwefels und des Jods.* Kaliumpermanganat oxydiert alle niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels mit Ausnahme der Dithions. in alkal. Lsg. zu H_2SO_4. Alle Jodide werden in alkal. Lsg. durch Kaliumpermanganat in jodsaure Salze verwandelt. Natriumsuperoxyd oxydiert alle niederen Oxydationsstufen des Schwefels zu H_2SO_4, nur Dithionsäure wird langsam und unvollkommen angegriffen. Jodide und Jodate werden von Natriumsuperoxyd nicht verändert. Jod durch verd. Lsgg. in Jodnatrium durch konz. Lsgg. auch in sauerstoffhaltige Verbb. verwandelt. (Gaz. chim. ital. **28**. 1. 325—35. 25/6. [April.] Rom.)
FROMM.

R. Metzner, *Über das Atomgewicht des Tellurs.* Zum Ausgangsmaterial diente reines, nach dem Verf. von DITTE (Annales scientifiques de l'Ecole Normale [2] **1**. 293) aus Tellurwasserstoff dargestelltes Tellur. Die Bestimmungen erfolgten nach zwei Methoden: 1. Synthese des Tellursulfats, 2. Reduktion der tellurigen S. mittels CO. Beide Verff. ergeben ziemlich übereinstimmende Resultate, im Mittel 127,9 für das Atomgewicht des Tellurs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1716—19. [13/6*.] Sorbonne. Labor.)
HESSE.

Ludwik Bruner, *Über die Löslichkeit des Jods in gemischten Lösungsmitteln.* Es wurde die Löslichkeit in Gemischen aus Bzl. u. Chlf., CS_2 u. Chlf., Bzl. u. Tetrachlorkohlenstoff, CS_2 u. Tetrachlorkohlenstoff, Äthylalkohol u. Chlf., Normalpropylalkohol u. Chlf., A. u. W. u. norm.-Propylalkohol u. W. bestimmt. Die gefundenen Zahlen wurden mit denen verglichen, die sich aus der Löslichkeit in den Komponenten nach der Mischungsregel ergeben. Immer ist die berechnete Löslichkeit gröfser als die gefundene, nur eine Mischung aus 90% Bzl. und 10% Chlf. l. ca. 1% mehr Jod, als der Mischungsregel entspricht. Die Abweichungen der berechneten von den gefundenen Werten sind bei Mischungen aus A. und W., wo sie 80% des berechneten, ca. 400% des gefundenen Wertes erreichen, besonders grofs.. Aus gesättigten Lsgg. von Jod in Jodkaliumlsgg. fällt Jod auf Zusatz von W. Die Zurückführung dieser Erscheinung auf die Dissociation des Jodjodkaliums in Jod und Jodkaliums ist vom Vf. nicht versucht worden. (Z. physik. Ch. **26**. 145—51. 27/5. Krakau. II. chem. Lab. der Univ.)
BODLÄNDER.

Winifred Judson und **James Wallace Walker**, *Die Reduktion der Bromsäure und das Gesetz der Massenwirkung.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. **98**.

I. 914.) Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Reduktion von Bromsäure durch Bromwasserstoff wurde den Lgg. zunächst ein Überschufs von Thiosulfat zugesetzt, durch dessen Zurückmessung der Verlauf der Rk. bestimmt werden sollte. Es ergab sich aber, dafs das Thiosulfat nicht nur durch das Brom, sondern auch durch die Broms. oxydiert wurde. In späteren Verss. wurde daher nur mit Thiosulfat das ausgeschiedene Brom titriert. Die Rk. ist bei Ggw. von viel Schwefels. bimolekular, bei Abwesenheit freier Schwefels. tetramolekular. Ein solcher Verlauf der Rk. ist verständlich, wenn man annimmt, dafs nur die Umsetzung:

$$2\overset{+}{H} + \overset{-}{Br} + \overset{-}{BrO_3} = HBrO + HBrO_2$$

eine endliche Zeit erfordert. Die unterbromige u. die bromige S. sind sehr schwach, so dafs bei ihrer B. Wasserstoffionen verschwinden. Ist deren Menge infolge der Ggw. freier Schwefels. sehr grofs im Vergleich zur Menge der Br- u. BrO_3-Ionen, so kann sie als konstant betrachtet werden, und die Rk. wird bimolekular. (J. Chem. Soc. London **73**. 410—22. Juni. London, Univ. College.) BODLÄNDER.

L. M. Dennis u. **C. H. Benedict**, *Über die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure mit krystallographischen Notizen von* **A. C. Gill**. *1. Mitteilung.* Vff. stellen einige neue Salze der Stickstoffwasserstoffsäure dar. *Lithiumtrinitrid*, $LiN_3 \cdot H_2O$. Durch Neutralisieren von Lithiumhydroxyd mit N_3H erhält man eine Lsg., welche farblose, glänzende Nadeln abscheidet. Ll. in W., l. in A. Bei gelindem Erwärmen wird das Krystallwasser abgegeben, bei weiterem Erwärmen tritt mäfsig heftige Zers. ein. — *Natriumtrinitrid*, NaN_3 (bereits von CURTIUS beschrieben), aus NaOH und N_3H. Farblose Krystalle. Die wss. Lsg. wird beim Stehen alkalisch. Das Salz kann längere Zeit im Schmelzen erhalten werden, ohne sich zu zersetzen. — *Kaliumtrinitrid*, KN_3 aus KOH und N_3H. Die Lsg. wird beim Eindunsten alkalisch. Gut krystallisiert. In A. wl. Zers. sich erst bei hoher Temperatur, — *Rubidiumtrinitrid*, RbN_3. Feine Nadeln. In W. sll., in A. wl. Wird bei hoher Temperatur unter Detonation und Lichterscheinung zers. — *Cäsiumtrinitrid*, CsN_3. Farblose, büschelförmig angeordnete Nadeln. In W. sll. In A. unl. Die Lsg. wird alkalisch. Zers. sich bei starkem Erhitzen.

Die Alkalisalze sind demnach alle ziemlich beständig und in ihren Löslichkeitsverhältnissen den Alkalichloriden ähnlich. Die Löslichkeit im A. steht im umgekehrten Verhältnis zu der im W.

Calciumtrinitrid, CaN_6 aus CaO und N_3H. Kleine, weifse, halbkugelförmige Komplexe. Das Salz explodiert beim Erhitzen mit ziemlicher Heftigkeit. Die wss. Lsg. zers. sich beim Eindampfen. — *Strontiumtrinitrid*, SrN_6, dem Ca-Salz ähnlich, doch etwas leichter l. — *Bariumtrinitrid*, $BaN_6 \cdot H_2O$, von CURTIUS als wasserfrei beschrieben. Glitzernde Nadeln. In W. ll. Explodiert beim Erhitzen. Die Heftigkeit der Explosion nimmt bei den Erdalkalisalzen mit der Stärke der Basis zu.

$LiN_3 \cdot H_2O$. Hexagonal. Starke Doppelbrechung. NaN_3. Hexagonal. Stark doppelbrechend. KN_3. Tetragonal, ebenso RbN_3 und CsN_3. CaN_6, wahrscheinlich orthorhomisch, ebenso wie SrN_6. $BaN_6 + H_2O$. Triklin. Sechsseitig prismatischer Habitus, stark doppeltbrechend. (Z. anorg. Chem. **17**. 18—25. 28/5. [1/2.] Ithaka. N. Y. Cornell Univ.) MEYER.

M. Vèzes, *Über das Atomgewicht des Stickstoffs.* Nach den Bestimmungsmethoden von BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 954. 1030. 1415 und 1501; C. **98**. I. 1012. 1013; **98**. II. 248) ergiebt sich für N das Atomgewicht 14,005, während STAS 14,044 erhielt. BERTHELOT erklärt, dafs dieser Unterschied von einem systematischen Fehler bei der Unters. von STAS herrühre. LEDUC nimmt (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 299; C. **97**. II. 609) ebenfalls einen solchen Fehler an,

welcher nach DUMAS (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 289) daher stammt, dafs das von STAS angewandte Ag Sauerstoff enthalten soll. Vf. legt dar, dafs nach STAS (Memoir de l'Academ. de Bruxelles **49**. **1893**) dieser Sauerstoffgehalt nur $^1/_{55\,800}$ des Gewichtes des Ag beträgt. Berechnet man auf Grund dieser Angaben das Atomgewicht des N, so ergiebt sich 14,040, während STAS die sehr ähnliche Zahl 14,044 angiebt. Diese Differenz ist zehnmal kleiner, als diejenige, welche sich bei den Bestimmungen von BERTHELOT und LEDUC ergiebt. Der von DUMAS angegebene systematische Irrtum von STAS kann zur Erklärung dieser Unterschiede also nicht herangezogen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1714—16. [13/6.*].) HESSE.

Edgar Philip Perman, *Geschwindigkeit des Entweichens von Ammoniak aus wässeriger Lösung.* (J. Chem. Soc. London **73**. 511—27. Juni. — C. **98**. I. 656.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Spektrochemie des Stickstoffs.* VI. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1350—70. 13/6. — C. **98**. I. 1155.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Spektrochemie des Stickstoffs VII. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs im gelösten Zustande.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1465—77. 27/6. Heidelberg. — C. **98**. II. 168.) BODLÄNDER.

C. Hugot, *Einwirkung von Natriumammonium auf roten Phosphor.* Bei dieser Rk. entsteht nach der Gleichung:

$$6NH_2Na + 2P = P_2Na_2H_2 + 3NH_2Na + 3NH_3$$

die in gelben Krystallen krystallisierende *Verbindung* $P_2H_2Na_2$, welche bei Einw. von SS. und von W. nach den Gleichungen:

$$P_2H_2Na_2 + 3HCl = 3NaCl + 2PH_3$$
$$P_2H_2Na_2 + 3H_2O = 3NaOH + 2PH_3$$

zers. wird und beim Erhitzen im Vakuum auf 100° Phosphoswasserstoff und H entwickelt. Bei weiterem Erhitzen auf 150—200° vermindert sich der Gehalt an PH_3, bei 200—300° wird nur H entwickelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1719—22. [13/6*.] Bordeaux, Fakultät der Wiss.) HESSE.

S. Tanatar, *Zur Kenntnis der Metaphosphorsäuren.* Das *trimetaphosphorsaure Na* wird nach FLEITMANN durch Erhitzen von $Na(NH_4)HPO_4$ bis zur neutralen Rk. dargestellt (LIEBIG's Ann. **65**. 304). Die Ausbeuten werden beträchtlich vergröfsert, wenn man die Schmelze möglichst langsam abkühlen läfst. Die Lösungswärme des Salzes in W. ist —0,547 Cal. — Die Lösungswärme $NaPO_3$ in HCl = 0 Cal.; ebenso in $^1/_2H_2SO_4$. — Die Lösungswärme $(AgPO_3 + {}^1/_2H_2O)$ = —1,683 Cal., $(AgPO_3 + {}^1/_2H_2O) + HCl$ = +13,893 Cal. — Neutralisationswärme der Trimetaphosphorsäure mit NaOH = +15,55I. — Bei längerem Stehen in Lsg. geht die Metaphosphorsäure in Pyrophosphors. über. — *Äthylester der Trimetaphosphorsäure.* Darst. durch Erhitzen des Silbersalzes mit C_2H_5J in absol. A. od. C_2H_5J; nicht in ätherischer Lsg. Der Ester ist nicht ohne Zers. flüchtig; in Bzl. unl. — Äthylester der *Dimetaphosphorsäure D. 1,230* ebenfalls nicht flüchtig ohne Zers.: in Bzl. unl. — Die Na- und Ag-Salze der Dimetaphosphors. werden kalt durch SS. nicht angegriffen. — (Journ. der russ. phys. chem. Ges. **30**. 99—103. (4/11. 97.) Lab. der Neurussischen Univ.) PINKUS.

Berthelot, *Über die chemischen Gleichgewichte zwischen den Oxyden des Kohlenstoffs und dem Wasserstoff.* Man mufs bei der Beschreibung der Gleichgewichtszustände nicht von einer direkten Einw. des einen Gases auf das andere ausgehen, sondern von dem Verhalten jedes Gases bei der herrschenden Temperatur und dem

Druck. Das Kohlendioxyd ist teilweise in Kohlenoxyd u. Sauerstoff gespalten. Der Sauerstoff bildet mit dem Wasserstoff Wasser. Letzteres ist gleichfalls teilweise in seine Bestandteile gespalten. So lange das Dissociationsgleichgewicht des Wasserdampfes noch nicht erreicht ist, spaltet das Kohlendioxyd immer von neuem Sauerstoff ab. Es besteht nicht die Gleichung: $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$, sondern, $(n-\alpha)\,CO_2 + \alpha(CO + O) = (m-\gamma)H_2O + \gamma(H_2 + O)$. Die Erscheinungen werden dadurch kompliziert, daſs mehrere Moleküle Kohlenoxyd zusammentreten u. dann nach dem Schema:

$$nCO = (n-2)CO + CO_2 + C$$

teilweise zerfallen. Bei 500° bildet sich im Kohlenoxyd Kohlendioxyd, ohne daſs freier Kohlenstoff auftritt. Es erfolgt wahrscheinlich die Bildung eines Suboxyds von Kohlenstoff, welches durch Zerfall eines Polymerisationsprodd. von Kohlenoxyd entsteht. Noch gröſsere Komplikationen treten auf, wenn man ein Gasgemisch durch ein erhitztes Rohr leitet. Die Zus. entspricht keinem Gleichgewicht, sondern hängt ab von der Geschwindigkeit der einzelnen Rkk. u. der Durchströmung. Auſserdem behalten aber manche Gase auch nach plötzlicher Abkühlung die molekularen Zustände, die sie sonst nur bei höherer Temperatur haben. Dadurch bleiben sie reaktionsfähiger, als sie sonst bei der niedrigen Temperatur sind. Es ist aussichtslos solche Gasgemenge einem theoretischen Kalkül zu unterwerfen. (Ann. Chim. Phys. [7] **14**. 170—75. Juni.) BODLÄNDER.

L. Staudenmaier, *Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure.* Die Darst. gröſserer Mengen *Graphitsäure*, $C_{11}H_4O_5$ oder $C_{11}H_4O_6$, war nach den bisher bekannt gewordenen Verff. durch Behandlung von Ceylongraphit mit $KClO_3$ + rauchender Salpeters. eine sehr langwierige u. wegen der hierbei häufig vorkommenden Explosionen von Chlors. nicht ganz ungefährliche Operation; auch die relativ am schnellsten zum Ziel führende Methode von MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 976; **121**. 538; C. **95**. I. 355. II. 1014), welche auf der Anwendung von wasserfreier Salpeters. und aufgeblähtem Graphit (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 608; C. **93**. I. 852) beruht, ist nicht frei von diesen Übelständen. — Vf. hat u. a. das folgende Verfahren ausgearbeitet, welche auch die Anwendung gröſserer Mengen Graphit gestattet, ohne daſs eine Explosion des ClO_2 zu befürchten wäre. In eine auf Zimmertemperatur abgekühlte, in einer flachen Porzellanschale befindliche Mischung von 1 l roher konz. Schwefels. mit $^1/_2$ l konz. Salpeters. der D. 1,4 rührt man 25 g aufgeblähten Graphit und dann allmählich 450 g $KClO_3$ ein; hat nach wiederholtem Durchrühren die Gasentw. nachgelassen, und färbt sich eine Probe des Prod. mit $KMnO_4$ rein gelb, so gieſst man das Ganze in viel W., läſst absitzen u. wäscht durch Dekantieren mit W. aus; den wieder in eine Porzellanschale gebrachten grünen Rückstand erhitzt man alsdann auf dem Wasserbade mit einer Lsg. von 7 g $KMnO_4$ in 120 ccm mit verd. Schwefels. versetztem W. bis zum Verschwinden der Rotfärbung; hierauf giebt man etwas H_2O_2 oder Salzs. hinzu und läſst noch einige Zeit stehen; schlieſslich wird die Graphits. nach GOTTSCHALK (J. pr. Chem. **95**. 321) mit Salpeters. der D. 1,28, dann mit A. und Ä. ausgewaschen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1481—87. 27/6. [7/6.] Chem. Lab. d. kgl. Lyceums: Freising bei München.) STELZNER.

M. Glasenapp, *Über die Wirkungsweise der Holzkohle bei der Reinigung des Spiritus.* Trotz der schon etwa ein Jahrhundert alten Anwendung der Holzkohle in der Spritraffinerie bestehen über die eigentliche Wirkungsweise derselben nur Vermutungen. Die jetzt herrschende Ansicht, wie sie auch in den Handbüchern zum Ausdruck kommt, nimmt nur eine physikalisch-absorbierende Wirkung der Holzkohle an und hält die chemische Wirkung der Kohle infolge von Aldehydb. durch den von ihr absorbierten Sauerstoff für ungünstig. Ausgehend von den An-

forderungen, die in der Praxis der Spiritusraffinererie gestellt werden — (die für Filtrationszwecke bestimmte Kohle soll möglichst leicht sein, d. h. wenig Kohlesubstanz mit einem möglichst grofsen Porenvolum enthalten — kommt Vf. auf Grund noch weiterer Argumente zu der Ansicht, dafs bei der Filtration von Spiritus neben der physikalisch-absorbierenden Wirkung der Kohle, falls eine solche überhaupt stattfindet, auch chemische Wirkungen verlaufen, die auf die Feinheit des erzielten Prod. von wesentlich günstigem Einfluſs sind. Zum Beweise seiner Ansicht hat Vf. Verss. mit verschiedenen Branntweinen angestellt und bei der chem. Unters. derselben gefunden, dafs durch die Filtration des Branntweins über Kohle die B. von Stoffen bewirkt wird, welche, ähnlich den Fuselölen, von dem Chlf. aufgenommen werden; gleichzeitig erscheint der Geschmack und Geruch aller Proben nach der Filtration auffallend feiner und milder, als vor derselben, offenbar durch B. von Geruchs- u. Geschmacksstoffen, von Estern, die von den durch Oxydationswirkung der Kohle entstehenden SS. herrühren. Mitteilungen über die Absorptionswirkung der Kohle bei der Filtration sollen folgen. (Ztschr. f. angew. Ch. **1898**. 617—21. 5/7. Chem.-technisches Labor. Polytechnikum. Riga.) ROTH.

James Dewar, *Der Siedepunkt und die Dichte von flüssigem Wasserstoff.* Zur Bestimmung des Kp. diente ein Platinwiderstandthermometer. Dessen Widerstand fiel von 5,3 Ohm bei 0° auf 0,1 Ohm in fl. Wasserstoff, woraus sich die Temperatur —237 bis 238,9° je nach der Berechnung ergiebt. Der absolute Kp. 35° ist also um 5° höher, als der von OLSZEWSKI durch adiabatische Ausdehnung des Gases erhaltene Wert u. 8° höher als die von WROBLEWSKI aus der Zustandsgleichung abgeleitete Zahl. Die absolute kritische Temperatur des Wasserstoffs ist wahrscheinlich 50°, der kritische Druck nicht höher als 15 Atmosphären. Die latente Wärme des fl. Wasserstoffs ist vermutlich $^3/_5$ von der des fl. Sauerstoffs, da die molekularen latenten Wärmen dem absoluten Kp. proportional sind. Die durch Verdampfung von fl. Wasserstoff unter wenigen Millimetern Druck zu erreichende Temperaturerniedrigung wird demnach nicht mehr als 10° betragen, so dafs wir kein Mittel kennen, um näher als 20—25° an den absoluten Nullpunkt zu kommen. Das Platinwiderstandthermometer hatte einen Nullpunkt von —263,2 Platingraden u. zeigte in sd., fl. Wasserstoff eine Temperatur von —256,8 Platingraden. Der Kp. des Wasserstoffs liegt also nur 6,4° höher als die Temperatur, bei welcher das Metall ein vollkommener Leiter wird. Bei der Abkühlung vom Kp. des Sauerstoffs auf den Kp des Wasserstoffs sinkt der Widerstand auf $^1/_{11}$.

Durch Messung des bei Verdunstung von 10 ccm fl. Wasserstoffs erhaltenen Gases wurde D. des fl. Wasserstoffs zu wenig höher als 0,07 festgestellt. Die nächst leichte Fl. ist Methan, welches beim Kp. D. 0,41 besitzt. Es ist bemerkenswert, dafs fl. Wasserstoff bei der geringen D. so leicht sichtbar wird, einen so scharfen Meniskus besitzt u. so leicht in Vakuumgefäfsen gesammelt werden kann. Da der im Palladium okkludierte Wasserstoff D. 0,62 besitzt, mufs er sich in dem Metall in anderem Zustande befinden, als im fl. Zustande. Das Atomvolum des fl. Wasserstoffs beim Kp. ist etwa 14,3, das vom fl. Sauerstoff und Stickstoff bei ihrem Kp. ist 13,7 und 16,6. D. des Gases ist beim Kp. 0,55 bezogen auf Luft = 1, also 8 mal so grofs als D. des Gases bei gewöhnlicher Temperatur. Das Verhältnis der D. des fl. u. gasförmigen Wasserstoffs beim Kp. ist 100 : 1, während beim Sauerstoff das Verhältnis 255 = 1 ist. Die spezifische Wärme des Wasserstoffs als Gas u. im Palladium ist 3,4; sie ist für fl. Wasserstoff 6,4. Eine Fl. von so hoher spezifischer Wärme ist bisher nicht bekannt. Wegen der grofsen Leichtigkeit der Fl. beträgt aber die spezifische Wärme für die Volumeinheit nur 0,5, als etwa ebenso viel wie bei fl. Luft. (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. No. 196. 146—47. [2/6*.].) BODLÄNDER.

Charles H. La Wall, *Wasserstoffsuperoxyd als ein Faktor bei spontaner Ver-*

brennung. Das Wasserstoffsuperoxyd erleidet bei längerem Aufbewahren unter Freiwerden von Sauerstoff leicht Zers. u. bietet daher eine gewisse Explosionsgefahr. Vf. macht auf eine bisher nicht beobachtete Erscheinung aufmerksam, daſs nämlich H_2O_2 unter gewissen günstigen Bedingungen eine spontane Verbrennung verursachen kann. Vf. machte die Beobachtung, als sein Assistent beim Botanisieren sich durch Rhus venenata eine Vergiftung am Handgelenk zugezogen u. einen Verband mit H_2O_2 getragen hatte. Es trat ein Brandgeruch auf, der Verband war an mehreren Stellen verkohlt, das Handgelenk zeigte Brandwunden. Vf. stellte mehrere derartige Verss. mit H_2O_2 an, immer trat Verkohlung ein, und schreibt Vf. die Ursache dieser Erscheinung der Ggw. von freier H_2SO_4 zu, die man einer Lsg. von H_2O_2 zum Zweck ihrer Erhaltung zuzusetzen pflegt. H_2O_2, das vorher neutralisiert war, brachte keine oder nur geringe Verkohlung hervor. (Amer. J. Pharm. **70**. 291—93. Juni. Philadelphia.) ROTH.

Vl. Stanek, *Über einige Schwefelsalze.* I. Über die Einw. des Schwefelammoniums auf einige Metallsulfide und über zwei neue Ammoniumsulfantimonite. Bei der Einw. von weiſsem Schwefelammonium auf *Silbersulfid* im Rohr bei 150—200° wurden stark glänzende, schwarze Krystalle des Sulfids erhalten; *Thalliumsulfid* krystallisiert unter denselben Bedingungen in zwei Formen, in langen, schwarzen Nadeln mit blauem Reflex u. in dünnen, sechsseitigen Blättchen; *Kupfersulfid* veränderte sich nur zum geringsten Teil in violette, glänzende, sechsseitige Blättchen; *Kadmium-* u. *Zinksulfid* werden in feinkrystallinische Pulver umgewandelt; *Quecksilbersulfid* geht in Zinnober über, die Sulfide von Co, Ni, Fe, Bi und Pb werden nicht verändert.

Wird Antimonit mit Schwefelammonium übergossen, so bilden sich dünne, gelbe, vierseitige, violett fluoreszierende Nadeln oder Blättchen eines *Ammoniummetasulfantimonits*, $NH_4SbS_2 \cdot 2H_2O$, welches sich an der Luft zers., beim Erhitzen auf 105° in ein wasserfreies Ammoniumsulfantimonit, $(NH_4)_3Sb_4S_7$, übergeht. Dasselbe Salz entsteht beim direkten Erhitzen von Antimonsulfid mit weiſsem Schwefelammonium auf 150°. Rote, mkr. Nadeln, an der Luft beständig.

II. Ammoniumsulfantimonate und Sulfostannate. Bei der Einw. von rotem Schwefelammonium auf ein Gemisch von Antimonit und Schwefel erhält man eine Lsg., welche auf Zusatz von A. einen krystallinischen Nd. ausscheidet, welcher aus sd. weiſsem Schwefelammonium umkrystallisiert wird und das *Orthoammoniumsulfantimonat*, $(NH_4)_3SbS_4$, darstellt. Fast weiſse, undurchsichtige, glänzende kleine Krystalle. Zersetzen sich schnell an der Luft u. mit W. — Wurde eine Lsg. dieses Salzes mit Antimonpentasulfid auf 150° erhitzt, so bildete sich das oben beschriebene Antimonit, $(NH_4)_3Sb_4S_7$. Ein Orthoantimonat, $(NH_4)_3SbS_4 + 4H_2O$, bildet sich, wenn man weiſses Schwefelammonium mit Antimonpentasulfid sättigt, mit demselben Volum Schwefelammonium verd., A. zusetzt, bis eine geringe Fällung entsteht, dann abfiltriert und das Filtrat mit A. überschichtet. Aggregate farbloser, nadelförmiger Krystalle.

Ein *Ammoniumsulfostannat*, $(NH_4)_2SnS_3 \cdot 3H_2O$, bildet sich, wenn weiſses Schwefelammonium mit SnS_2 gesättigt, die Lsg. mit dem gleichen Volum Schwefelammonium verd. u. mit A. vermischt wird. Dünne, gelbe Täfelchen. Dasselbe Salz mit 7 Mol. Krystallw. wird auf analogem Wege erhalten, wie das Antimonat, $(NH_4)_3SbS_4 \cdot 4H_2O$. Lange, perlmutterglänzende Nadeln. (Z. anorg. Ch. **17**. 117—25. 28/5. [27/2.] Prag. Lab. der k. k. böhm. techn. Hochschule.) MEYER.

Berthelot, *Beobachtungen bezüglich der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Metalle.* Es werden nach einer theoretischen auf das Prinzip der gröſsten Arbeit gestützten Erwägung zahlreiche Beobachtungen über die Einwirkung von Metallen und ihren Verbb. u. von Wasserstoff auf konz. Schwefels. bei verschiedenen Temperaturen

beschrieben. Es können hier nur die zur Untersuchung gelangten Rkk. aufgeführt werden. Direkte Einw. von konz. Schwefels. auf Zink unter Entwickelung von Wasserstoff allein und von schwefliger S. Die Einw. von freiem Wasserstoff auf Schwefels., Entstehung von Schwefelwasserstoff auf Zink u. Schwefels., Reduktion der schwefligen S. durch Zink, Einw. von Schwefels. aus künstliches u. natürliches Zinksulfid, Einw. von Schwefelwasserstoff auf Schwefels. Ähnliche aber weniger ausgedehnte Untersuchungen, wurden mit Eisen, Nickelblech u. Kadmium ausgeführt. Vom Blei wird die Entstehung von Wasserstoff durch Einw. von konz. Schwefels. beschrieben, ferner die B. von schwefliger S. u. von Schwefel, die Einw. von Schwefels. auf Bleisulfid, u. von schwefliger S. auf Blei.

Keinen Wasserstoff aus konz. Schwefels. entwickeln Quecksilber, Silber u. Kupfer. Die Einw. der drei Metalle auf die S. unter verschiedenen Bedingungen wird beschrieben. Erwärmt man 100 g Kupfer langsam mit einem Gemisch aus 200 g Schwefels. u. 200 g W. im Tiegel auf 160—170° u. kühlt die Fl. ab oder gießt sie in k. W., so fällt ein krystallinischer roter Nd. nebst einem basischen schwarzen Salze, das durch Dekantieren getrennt werden kann. Der rote Nd. enthält ca. 11% Cuprosulfit, welches entweder mit metallischem Kupfer oder mit Kupferoxydul gemischt ist. Die Verb. ist in ihrer Lsg. in Schwefels. nicht beständig u. tritt nicht auf, wenn die warme Lsg. einige Minuten stehen bleibt ohne plötzlich abgekühlt zu sein. Vielleicht ist in dem roten Nd. ein Cuprosulfat, Cu_2SO_4, enthalten, das schnell in Cuprisulfat u. Kupfer zerfällt. Es wurde ferner die Einw. von schwefliger S. und von Salzsäure auf Kupfer untersucht. (Ann. Chim. Phys. [7] **14**. 176 bis 204. Juni.) Bodländer.

Henri Moissan, *Darstellung des krystallisierten Calciums.* Einleitend beschreibt Vf. die bisher unternommenen Verff. zur Reindarst. des Ca in größeren Mengen u. giebt dann folgende zwei Verff. an, welche dazu führten, das Ca rein u. krystallinisch zu gewinnen: 1. Es wird die bisher unbekannte Eigenschaft des Ca benutzt, sich in fl. Na bei Dunkelrotglut aufzulösen u. beim Abkühlen auszukrystallisieren. In einem bedeckten Eisentiegel von 1 l Inhalt wird ein Gemenge von 600 g wasserfreies Jodcalcium und 240 g Na ca. 1 Stunde auf Dunkelrotglut unter zeitweisem Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze in Stücken von ca. 1 ccm in 500 g absol. wasserfreien A., der durch Eis gekühlt wird, eingetragen, dann die Fl. abgegossen, durch neuen A. ersetzt bis durch den A. nichts mehr gel. wird. Das dann erhaltene, glänzende Krystallpulver wird mit wasserfreiem Ä. behandelt, bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlens.- oder Wasserstoffstrom getrocknet und in eine Röhre eingeschmolzen. Ausbeute: 50% des Gewichtes des angewandten Ca. Bei jeder Operation werden ca. 40 g Ca gewonnen. — 2. Das Ca kann auch in Krystallen oder geschmolzenen Kugeln durch Elektrolyse des geschmolzenen Calciumjodids bei Dunkelrotglut gewonnen werden. Die negative Elektrode besteht aus reinem Nickel, die positive Elektrode aus einem Graphitcylinder. Die Analyse des kryst. Ca erfolgte durch Zersetzen einer gewogenen Menge mit W., Lösen des Calciumhydroxyds in HNO_3, Neutralisieren mit NH_3 u. Fällen des Ca als Oxalat. Dieselbe ergab einen Gehalt von 98,9—99,2%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1753—58. [20/6.].) Hesse.

F. P. Treadwell und **M. Reuter,** *Über die Löslichkeit der Dicarbonate des Calciums und Magnesiums.* Auf Grund zahlreicher, sehr exakt ausgeführter Verss., deren Anordnung genau beschrieben und durch Figuren erläutert ist, gelangten Vff. zu folgenden Resultaten. I. Calciumdicarbonat: Dasselbe besteht als solches in wss. Lsgg., und seine Löslichkeit beträgt im Liter bei 15° C. und dem mittleren Barometerstand von Zürich 0,3850 g. Die Art und Weise, wie die Löslichkeit dieses Salzes vom Partialdruck der CO_2 einerseits und der in W. gel. freien CO_2 andererseits abhängt, ist aus der graphischen Darst. zu ersehen. — II. Das Calciumdicar-

bonat in kochsalzhaltigen Lösungen: Die Löslichkeit desselben wird durch verd. Kochsalzlsgg., frei von CO_2, (ca. $^1/_{10}$-normal) nicht wesentlich beeinträchtigt. Sie beträgt pro Liter 0,3320 g. — III. Magnesiumdicarbonat: Dasselbe existiert nicht ohne grofsen Überschufs an freier, in W. gel. CO_2. Der dazu nötige Partialdruck liegt zwischen 4 u. 2% CO_2: sinkt aber der Partialdruck noch weiter, so verliert die Lsg. die ganze Menge der freien, neben einem Teil der halbgebundenen CO_2 und enthält somit ein Gemisch von Carbonat und Dicarbonat. Eine Lsg. enthält bei einem Partialdruck von O, 15° C. u. dem mittleren Barometerstand von Zürich 1,9540 g Dicarbonat und 0,7156 g Carbonat. IV. Das Natriumdicarbonat: Lsgg. desselben zers. sich merklich bei längerem Stehen. (Z. anorg. Ch. **17**. 170 bis 204. 24/6. [1/3.] Zürich. Chem. Labor. des eidg. Polytechnikums, Analyt. Abteilung.)

DÜSTERBEHN.

Bela von Lengyel, *Beiträge zur Chemie des Calciums.* Vorläufige Mitteilung. Die Darst. von reinem Calcium bewirkt Vf. in einem gröfseren Graphittiegel, in dem eine poröse Thonzelle von 3—4 cm Durchmesser derartig eingefügt ist, dafs die Zelle den Boden des Tiegels nicht berührt. Tiegel und Zelle werden mit wasserfreiem $CaCl_2$ gefüllt, der erstere mit dem +- und der Tiegel mit dem —-Pole des elektrischen Stromes verbunden. Die Pole bestehen je nach der Stärke des Stromes aus Eisendraht von verschiedener Dicke (1—2 mm). Eine Thonscheibe, durch welche der Draht in die Zelle geführt ist, bezweckt, die Berührung des geschm. $CaCl_2$ mit der Luft zu verhüten. Vf. arbeitete mit einem Strom von 70, jetzt sogar von 110 Volt und leitete durch den Elektrolyt einen Strom von 10—18 Ampère. Die Elektrolyse wurde 1—$1^1/_2$ Stde. fortgesetzt. Zur endgiltigen Entfernung des $CaCl_2$ vom Ca-Regulus läfst man letzteren in wasserfreiem A. stehen. Ein auf diese Weise dargestellter Regulus enthielt 99,2% Calciummetall. Die physikalischen Eigenschaften stimmen mit den von MATHISSEN bestimmten überein; D^{18}. 1,5540. Das Ca ähnelt in seiner Farbe einer silberreichen Goldlegierung, hält sich an trockener Luft, entzündet sich beim Erhitzen an der Luft bis zur lebhaften Rotglut und verbrennt dabei mit blendendem Lichte. Im Chlorstrome verbrennt es bei Rotglut ebenfalls, nicht aber im Joddampf; letzterer verbindet sich mit Ca ohne auffallende Lichterscheinung. Dagegen brennt es in Schwefeldampf mit blendender Flamme. W. wird vom Ca zers. Konz. Schwefels. oder konz. rauchende Salpeters. haben in der Kälte keine Einw. darauf, l. es aber bei ihrem Kp. auf. Konz. Salzs. wirkt heftig unter Entw. von H; verd. HCl l. es gleichfalls ungestüm. — *Calciumhydrogen*, CaH_2, entsteht durch Vereinigung beider Elemente schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders energisch bei schwachem Rotglühen. Es ist ein graulicher, formloser, erdiger Körper, der das W. heftiger, als Ca selbst, zers., so dafs sich der entwickelnde Wasserstoff manchmal von selbst entzündet. Im O-Strome erhitzt, entzündet es sich beim Rotglühen und brennt mit blendender Flamme. Mit Chlor vereinigt es sich in der Rotglut heftig, im Joddampf erhitzt, wird es glühend (Funkensprühen); im Schwefeldampfe erhitzt, zerfällt es zu dunkelgefärbtem Staube und wird kaum glühend. Gegen konz. Salzs., Schwefels. und Salpeters. verhält sich CaH_2 wie das Ca; verdünnte Schwefels. und Salpeters. greifen es aber heftig an. Die Formel wurde aus dem mittels CaH_2 und W. entwickelten H bestimmt. — CaH_2 zers. auch wasserfreien A. sehr lebhaft; ob sich Calciumalkoholat dabei bildet, wird noch untersucht.

Vf. hat auch die Darst. von Sr und Ba versucht; diejenige von Sr ist schwieriger, wie die Darst. von Ca und gelingt selten. Die Darst. von Ba ist dem Vf. bisher nicht geglückt. (Math. naturw. Ber. Ungarn **14**. 180—88. 27/6. Budapest.)

PROSKAUER.

Fr. Liebetanz, *Zur Geschichte des Calciumcarbids.* Gegenüber den Bemerkungen von H. SCHWEITZER (Ztschr. für angew. Chemie **1898**. 411) in bezug auf die

historische Übersicht des Vf.'s in seinem Buche „Calciumcarbid u. Acetylen" weist dieser nach, daſs MOISSAN in seiner Schrift „Der elektrische Ofen" die WILSON'sche Entdeckung seiner eigenen hintanzusetzen sucht. Die Einreichung des WILSON'schen Patentgesuches geschah am 5. August 1892, MOISSAN's erste Mitteilung datiert vom 12. Dezember 1892, also 4 Monate später. Daraus, sowie aus der Korrespondenz von WILSON mit FRASER, KELVIN, DICKERSON geht hervor, daſs MOISSAN's Prioritätsansprüche auf die erste Darst. von Calciumcarbid unter Einw. höchster Temperaturen zurückzuweisen sind. Demgemäſs ist auch das Patent des Assistenten MOISSAN's, M. L. BULLIER, auf die Fabrikation des Calciumcarbids am 16. Juni vom deutschen Reichspatentamt annulliert worden. (Ztschr. f. angew. Ch. **1898**. 631. 5/7.) ROTH.

Regelsberger, *Aluminiumsulfür*. Beim Zusammenschmelzen von Aluminium u. Schwefel entsteht eine gelblich-graue Masse mit strahlig-krystallinischem Bruch, welche der Analyse nach nicht ganz reines *Aluminiumsulfür*, AlS, ist. Die Substanz giebt an der Luft H_2S ab, wird durch W. heftig zers. u. durch SS. u. Alkalien gel. Beim Behandeln mit W.; SS. oder Alkalien entweicht ein brennbares Gas, wahrscheinlich Wasserstoff:

$$AlS + 3HCl = AlCl_3 + H_2S + H.$$

(Z. f. Elektrochemie **4**. 547—49. 5/6.) MEYER.

O. Boudouard, *Über die in den Monaxitsanden enthaltenen Yttererden*. Vf. hat die Unterss. von SCHÜTZENBERGER und BOUDOUARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 697; C. **96**. I. 1141) über die Ggw. einer neuen durch Oxals. fällbaren Erde mit dem Atomgewicht von ca. 102 festgesetzt und berichtet über eingehende Fraktionierungsverss. zur weiteren Reinigung dieser Erde. Mittels der verschiedenen Fraktionierungsverff. (Überführung in Sulfate, Nitrate, Acetylacetonate, Äthylsulfate) gelang es, eine untere Grenze der Atomgewichte der Spaltungsprodukte von ca. 96 zu erreichen. Weitere Verss. sollen zeigen, ob diese Grenze nur eine anscheinende ist, oder ob eine neue Erde vorliegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1648 bis 1651. [6/6.*].) HESSE.

W. Hittorf, *Über das elektromotorische Verhalten des Chroms*. (WIEDEMANN's Ann. **65**. 320—43. — C. **98**. I. 920.) BODLÄNDER.

G. Baugé, *Einwirkung einiger Carbonate auf Chromoacetat*. Bei der Einw. von K_2CO_3 auf Chromoacetate unter Einleiten von CO_2 entsteht eine gelbe und eine rotbraune Verb. Die gelbe Verb. von der Formel $(K_2CO_3 \cdot CO_3Cr)_2 \cdot 3H_2O$ ist l. in W., wirkt energisch reduzierend, wird beim Erhitzen im Vakuum braun, beim Abkühlen wieder gelb. Bei 280° zers. sich das Salz. Löst man das gelbe Salz in sd. W. und leitet CO_2 ein, so verwandelt es sich in die rote Verb. — Bei Anwendung von Magnesiumcarbonat entsteht eine rotbraune Verb. — Die Carbonate der Erdalkalien wirken nicht ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1566—69. [31/5.*] Lab. von MOISSAN.) HESSE.

W. Spring, *Notiz über ein Eisenoxydtetrahydrat*. Wenn man eine verd. Lsg. von Eisenchlorid oder Sulfat in der Kälte mit Ammoniak fällt u. den Nd. freiwillig trocknen läſst, so erhält man einen glasigen Körper, der in M. schwarz, an den durchscheinenden Rändern rot erscheint, und muscheligen Bruch zeigt. Die Analysen dieser Verb., die selbst in 5 Monaten nichts mehr an Gewicht verlor, ergeben die Formel $Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$. Im Exsikkator verliert das Hydrat W., seine D^{15}. ist 2,436. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 222—23.) POSNER.

Arthur Rosenheim u. **Ivan Koppel**, *Über Kobaltoxydnitrite und einige Kobaltnitrocyanverbindungen*. WERNER hat in seiner Theorie über die Konstitution anorganischer K. darauf hingewiesen, daſs ein enger Zusammenhang besteht zwischen dem

Kaliumkobaltinitrit $K_3Co(NO_2)_6$ u. den ammoniakalischen Kobaltbasen, indem die verschiedenen Reihen der letzteren entstanden zu denken sind durch successiven Ersatz der NO_2-Gruppen durch NH_3. Man gelangt so theoretisch zu der folgenden Reihe:

$$Co(NO_2)_6R^I_3;\quad Co\binom{(NO_2)_5}{(NH_3)}R_2;\quad Co\binom{(NO_2)_4}{(NH_3)_2}R$$

$$Co\binom{(NO_2)_3}{(NH_3)_3};\quad Co\binom{(NO_2)_2}{(NH_3)_4}X;\quad Co\binom{NO_2}{(NH_3)_5}X_2;\quad Co(NH_3)_6X_3$$

wo X einen negativen, R einen positiven einwertigen Rest bedeutet. Das zweite Glied dieser Reihe, das Monammin ist bisher nicht bekannt. Zweck vorliegender Abhandlung ist es, die experimentelle Basis für den durch die WERNER'sche Theorie geforderten Zusammenhang zwischen den komplexen Basen u. SS. des Kobalts zu prüfen u. auch analog die Übergänge zwischen den Kobaltdoppelnitriten u. Kobaltdoppelcyaniden zu studieren.

I. Analytisches. Zur Best. der salpetrigen S. in den zum Teil unl. Kobaltdoppelnitriten wurde die Substanz mit einer angesäuerten Harnstofflsg. behandelt, wodurch sich Stickstoff entwickelt, der im Azotometer gemessen wurde. Hierbei wurde nur ein Bruchteil der vorhandenen salpetrigen S. zu N reduziert, der Rest zu HNO_3 oxydiert, woraus der Schluſs zu ziehen ist, daſs das Kobalt in diesen Verbb. in der Oxydstufe vorhanden ist, was sich auch quantitativ aus dem Verhältnis des zu Salpeters. oxydierten N_2O_3 zum vorhandenen Kobalt nachweisen läſst.

II. Kobaltoxydnitrite. Zur Darst. derselben wurde frisch gefälltes Kobalthydroxyd mit dem Nitrit, Hydroxyd oder Carbonat der betreffenden Basis in W. suspendiert u. mit salpetriger S. bis zur Lsg. behandelt. Auſser dem bereits früher bekannten Typus $3R_2O\cdot Co_2O_3\cdot 6N_2O_3$ wurden noch Verbb. der Typen $2R_2O\cdot Co_2O_3\cdot 4N_2O_3$ u. $2R^{II}O\cdot Co_2O_3\cdot 3N_2O_3$ dargestellt.

1. Typus $3R_2O\cdot Co_2O_3\cdot 6N_2O_3$. (Gelbe Reihe.) Diese Verbb. entstehen, wenn man bei der Darst. salpetrige S. bis zur Sättigung einleitet oder durch doppelte Umsetzung aus dem ll. Na-Salze. Die bereits bekannten K-, Rb-, u. Cs-Salze wurden durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalze (s. u.) erhalten. *Natriumkobaltinitrit*, $3Na_2O\cdot Co_2O_3\cdot 6N_2O_3 + xH_2O$, entsteht wasserfrei aus $NaNO_2$, $Co(OH)_3$ und N_2O_3 durch Fällen der schwarzbraunen Lsg. mit viel A. als gelbes mikrokrystallinisches Pulver. Sl. l. in W. *Ammoniumkobaltinitrit*, $3(NH_4)_2O\cdot Co_2O_3\cdot 6N_2O_3\cdot 1^1/_2H_2O$. Gelbe mikrokrystallinische Rosetten. In H_2O wl. Sehr beständig. — *Bariumkobaltinitrit*, $3BaO\cdot Co_2O_3\cdot 6N_2O_3 + 14H_2O$. Gelbbraunes mikrokrystallinisches Pulver. Unl. in W., zersetzlich. — *Bleikobaltinitrit*, $3PbO\cdot Co_2O_3\cdot 6N_2O_3 + 12H_2O$ entsteht, je nach der Darstellungsweise entweder als gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver (unrein), oder als roter schwerer Nd., mikroskopische, intensiv gelbe Würfel. In W. unl. Ein Silbersalz konnte nicht rein erhalten werden.

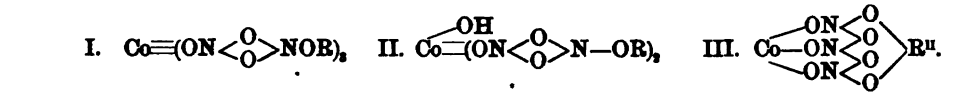
2. Typus $2R_2O\cdot Co_2O_3\cdot 4N_2O_3$. (Rote Reihe.) Diese Verbb. entstehen, wenn man die salpetrige S. nur bis zur Lsg. des Kobalts einleitet u. die tief schwarzbraunen Lsgg. über H_2SO_4 verdunsten läſst. — Natriumsalz, $2Na_2O\cdot Co_2O_3\cdot 4N_2O_3$, wurde nicht rein erhalten. Zers. s. sehr l. In W. sll. Aus der Lsg. fällt mit KCl das gelbbraune K-Salz aus. Bariumsalz, $2BaO\cdot Co_2O_3\cdot 4N_2O_3 + 10H_2O$. Gewöhnlich etwas verunreinigt. Kleine, tief dunkelrote Krystalle, nur in angesäuertem W. l. — *Strontiumkobaltinitrit*, $2SrO\cdot Co_2O_3\cdot 4N_2O_3 + 11H_2O$. Dem Ba-Salz sehr ähnlich u. wie dieses l. zersetzlich.

3. Typus $2R^{II}O\cdot Co_2O_3\cdot 3N_2O_3 + xH_2O$ entstehen wie die Verbb. des vorigen Typus bei Anwendung gewisser Basen. — *Zinkkobaltinitrit*, $2ZnO\cdot Co_2O_3\cdot 3N_2O_3 + 11H_2O$. Gut ausgebildete rote Pyramiden. In angesäuertem W. l. $AgNO_3$ fällt aus der Lsg. ein graubraunes mikrokrystallinisches *Silberkobaltinitrit*, $2Ag_2O\cdot Co_2O_3\cdot$

$3N_2O_3 + 3H_2O$. In W. swl. zers. s. beim Kochen. Ein analoges Pb-Salz konnte nicht erhalten werden.

Kobaltokobaltinitrite entstehen bei der freiwilligen Zers. der roten Ba- und Sr-Salze. Aus Kobalthydroxyd u. salpetriger S. erhält man Lgg., welche ein Kobaltokobaltinitrit, zusammenkrystallisiert mit Kobaltonitrat, $3CoO \cdot Co_2O_3 \cdot 3N_2O_3 + Co(NO_3)_2 + 14H_2O$ auskrystallisieren läßt. Kleine, fast schwarze Krystalle.

Ein Versuch die besprochenen Verbb. der WERNER'schen Theorie unterzuordnen, führt zu Annahmen über ihre Konstitution, welche an sich teilweise unwahrscheinlich, infolge der Zersetzlichkeit dieser Körper, der experimentellen Prüfung unzugänglich sind. Unter der Voraussetzung, daß man die salpetrige S. hier als dreibasisch betrachtet, lassen sich für die drei Typen folgende Konstitutionsformeln aufstellen:



5. Übergänge der Kobaltnitrite in die Kobaltammine. Die Versuche zur Isolierung des Kobaltmonamminnitrits verliefen resultatlos. Vorsichtige Reduktionsversuche mit Kobaltdoppelnitriten führten meist zu Diamminnitrit.

III. Kobaltnitrocyanverbindungen wurden durch Einw. von Alkalicyaniden auf Kobaltdoppelnitrite u. durch Einw. von salpetriger S. auf Kaliumkobaltocyanid erhalten. 1. Aus einer Lg. von $3K_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 6N_2O_3$ in KCN bildet s. zunächst *Kaliumkobalticyanid*, später ein quantitativ nicht untersuchte gelbe Kobaltnitrocyanverb. — Aus der konz. Lg. von $2Na_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 4N_2O_3$ wurden beim Eintragen von NaCN braungraue verfilzte Nadeln erhalten von der Zus. $Na_3Co_4(NO_2)(CN)_{10} + 11H_2O$; explodiert beim Erhitzen. Nähere Angaben über die Konstitution lassen sich nicht machen. Bei Anwendung von KCN statt NaCN konnte kein reines Prod. erhalten werden. — 2. Bei der Einw. von N_2O_3 auf eine stark gekühlte Lg. von Kobaltokaliumcyanid entsteht eine blutrote Lg., aus welcher A. ein tiefrotes Öl ausfällt, welches krystallinisch erstarrt. Zus. $K_4Co_2(CN)_9NO_2 + 3H_2O$. In W. all. In Lg. sehr zersetzlich. Silbernitrat fällt aus der Lg. ein Silbersalz $Ag_6Co_2(CN)_{10}NO_2 + xH_2O$. Der Wassergehalt wechselt in weiten Grenzen je nach der Konz. der Lg. (Ztschr. f. anorg. Ch. **17**. 35—72. 28/5. [19/2.] Berlin N. Wissenschaftl. Chem. Lab.)

MEYER.

Clemens Winkler, *Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt.* Vf. bespricht die neue Bestimmung des Atomgewichts von Nickel und Kobalt von Seiten TH. W. RICHARDS u. A. S. CUSHMAN u. TH. W. RICHARDS u. G. P. BAXTER (Proc. of the Am. Acad. of Arts and Sciences **33**. Nr. 7; C. **98**. I. 311 u. 552), deren Methode er nicht für ganz einwandsfrei hält, ohne jedoch seinen Bestimmungen den Wert von Präzisionsarbeiten im engsten Sinne des Worts beizulegen. Interessant ist es, daß die oben genannten Forscher ebenso, wie Vf., das Atomgewicht des Kobalts höher wie das des Nickels fanden. (Z. anorg. Ch. **17**. 236—40. 24/6. [6/3.] Freiberg. Labor. der Königl. Bergakademie.) DÜSTERBEHN.

P. Melikoff und **L. Pissarjewsky**, *Die Überuransäure und ihre Salze.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 103—14. [6/11. 97.] Odessa. — C. **98**. I. 179.) PINKUS.

Georges Charpy, *Über die Gleichgewichtszustände des ternären Systems Blei—Zinn—Wismut.* Die drei Metalle scheiden sich aus Schmelzen der Gemische rein, aus, ohne miteinander Verbindungen, feste Lgg. oder isomorphe Mischungen zu bilden. Es wurden die Erstarrungspunkte verschiedener Mischungen der drei Metalle untersucht. Die Resultate werden unter Benutzung eines Dreiecksdiagramms als Projektion einer Fläche höherer Ordnung graphisch dargestellt. Jeder Punkt im

Inneren eines gleichseitigen Dreiecks drückt in seinen Abständen von den drei Seiten die Gehalte einer Legierung an den drei Metallen aus; die F. werden als Normale auf die Ebene in den Punkten, die die Zus. repräsentieren, aufgetragen. Von den binären Gemengen enthält die eutektische Legierung Blei-Wismut 45% Pb und hat F. 127°, die eutektische Legierung Blei—Zinn enthält 37,5% Pb u. hat den F. 182°; die eutektische Legierung Wismut—Zinn enthält 58,5% Bi u. hat den F. 133°. Den niedrigsten F. von 96° hat unter den ternären Legierungen die eutektische Mischung aus 32% Pb, 16% Sn, 52% Bi. Die Figur enthält Isothermen in Abständen von je 25°, durch die die Punkte verbunden werden, welche Legierungen von gleichem Anfangsschmelzpunkt darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1569—73. [31/5*.].)
BODLÄNDER.

Georges Charpy, *Über die Konstitution der ternären Legierungen.* Bei den Legierungen aus Blei, Zinn u. Wismut kann man ebenso wie durch den Gang der Schmelzpunktkurven auch direkt mkr. nachweisen, daſs die drei Metalle sich unverbunden nach einander ausscheiden. Es wird das Bild eines Schliffes mitgeteilt, welcher aus einer Legierung mit 74,5% Bi, 5,5% Pb u. 21%(?) Sn erhalten worden war. Die F. waren nach einander 175°, 125° u. 96°. Man erkennt in dem polierten u. durch verd. Salzs. schwach geätzten Schliff, daſs sich zuerst groſse Tafeln von metallischem Wismut bei 175° ausgeschieden haben. Um jeden Krystall liegt eine Zone der eutektischen Mischung Wismut—Zinn, in der man die beiden Metalle in kleinen wirr durch einander liegenden Krystallen erkennt. Die Zinnkrystalle sind angeätzt u. dadurch von den glatten Wismutkrystallen zu unterscheiden. Als Bindemittel dient die zuletzt erstarrende eutektische ternäre Legierung, in der man nur bei starker Vergröſserung alle drei Metalle neben einander wahrnimmt. Die Bleikrystalle sind an einem Überzug von Chlorblei zu erkennen.

In den meisten anderen ternären Legierungen treten auch Verbb. auf, z. B. die Verbb. $SnCu_3$ u. $SbCu_2$. Man kann sich in solchen Fällen von dem Verhalten der Legierungen beim Erstarren Rechenschaft geben, wenn man nicht die reinen Metalle, sondern ihre Verbb. als Bestandteile der Legierung betrachtet. Meist wird man schon vor Aufnahme der Schmelzpunktkurven durch das mkr. Bild Aufschluſs über die Natur der Ausscheidungen erhalten. Ternäre Verbb. konnten bei Unters. von Legierungen Kupfer — Zinn — Antimon, Blei — Kupfer — Antimon, Blei — Zinn — Antimon u. Zink — Zinn — Antimon niemals aufgefunden werden. In den an Zinn reichen Legierungen Kupfer — Zinn — Antimon erkennt man Würfel der Verb., SbSn, die durch Salzs. nicht angegriffen wird und sternförmige Krystalle der Verb. $SnCu_3$. In den Legierungen Zinn — Blei — Antimon bildet Antimon mit der Legierung Antimon — Zinn feste Lagg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1645—1648. [6/6*.].)
BODLÄNDER.

K. A. Hofmann u. W. O. Rabe, *Einwirkung von Halogenalkyl auf Merkaptide.* Im Anschluſs an ihre frühere Mitteilung über denselben Gegenstand (Z. anorg. Ch. **14**. 293; C. **97**. I. 1013) stellen Vff. durch Einw. des Merkaptids auf Jodalkyl bei niedriger Temperatur als erste Einwirkungsprodd. Merkaptoquecksilberjodid u. -bromid dar. Wie das Verhalten dieser Verbb. gegen NH_3 und gegen Lösungsmittel zeigt, handelt es sich nicht um Doppelsalze von Quecksilbermerkaptid und -jodid, sondern um Körper der Konstitution $Hg<^{SR}_{Hal.}$. Das Halogen ist durch den Rest NO_3 der Salpeters. ersetzbar. Erhitzt man die Komponenten bei der Darst. auf 80—100°, so entstehen Doppelsalze, HgJ_2, resp. $HgBr_2$ mit 2 Mol. Sulfinjodid, resp. -bromid, $HgJ_2 \cdot JSR_3$ (vgl. die frühere Mitteilung l. c.). *Merkaptoquecksilberjodid*, $Hg<^{SC_2H_5}_{J}$, entsteht als weiſsgelber, krystallinischer Nd. beim Schütteln und gelinden Erwärmen

von Quecksilbermerkaptid und viel Jodäthyl. Sehr beständig gegen W. u. A. Beim Erhitzen der Komponenten auf 80—100° bildet sich das bereits früher beschriebene gelbe Doppelsalz, $HgJ_2 \cdot JS(C_2H_5)_3$, F. 107,5°, und eine farblose Verbindung, $HgJ_2 \cdot [JS(C_2H_5)_3]_2$, F. 147°.

Ganz analog fährt die Einw. von Bromäthyl auf Quecksilbermerkaptid zum *Merkaptoquecksilberbromid*, $Hg<^{SC_2H_5}_{Br}$. Farblose Täfelchen; sintern bei 202—203° Durch höheres Erhitzen (48 Stdn. in der Druckflasche bei 75°) entsteht auch hier ein Gemisch zweier Sulfinverbb., $HgBr_2 \cdot BrS(C_2H_5)_3$. Glänzende, dünne Plättchen, F. 104°, und $HgBr_2[BrS(C_2H_5)_3]_2$ (nicht ganz rein erhalten), F. 139—145°.

Durch Einw. nitroser Dämpfe auf eine alkoh. Lsg. von Quecksilbermerkaptid oder aus Merkurinitrat und Quecksilbermerkaptidlsgg., schliefslich auch bei der Oxydation von Quecksilbermerkaptid mit konz. Salpeters. entsteht *Quecksilbermerkaptonitrat*, $Hg<^{SC_2H_5}_{NO_3}$, ein pulveriger, weifser, unl. Nd., welcher durch Einwirkung von rauchender HNO_3 zu Äthylsulfons. oxydiert wird. Das Merkaptonitrat hat schon Claëssон bei der Oxydation von Quecksilbermerkaptid mit HNO_3 erhalten, aber irrtümlich für ein basisches Salz der Äthylsulfons. erklärt. — Während Quecksilbermerkaptid nicht mit NH_3 reagiert, bildet das Merkaptobromid die Verb. $[Hg(SC_2H_5)Br]_2(NH_3)$, ein weifses, amorphes Pulver, das Nitrat die Verb. $[Hg(SC_2H_5)NO_3](NH_3)$. Glänzende Plättchen. Das Jodid reagiert nicht mit NH_3. Die Existenz der NH_3-Verbb. ist für die Konstitution $Hg<^{SR}_{Hal.}$ entscheidend, da, falls Doppelverbb. von Quecksilberhalogen, resp. -nitrat mit Quecksilbermerkaptid vorlägen, bei der Einw. von NH_3 Gemische von Merkaptid, welches nicht mit NH_3 reagiert, und den bekannten Verbb. 1. $HgJ_2 \cdot 2NH_3$, 2. $HgNH_2Br$, 3. $N(Hg_2O)H_2 \cdot NO_3$ hätten erhalten werden müssen. (Z. anorg. Ch. **17**. 26—34. 28/5. [9/2.] München. Lab. d. kgl. Akad. der Wissensch.) Meyer.

E. Mulder, *Über Silberperoxynitrat und ein Silberdioxyd.* Man kann die Schnelligkeit der Zers. des Silberperoxynitrats, Ag_7NO_{11}, ziemlich gut regulieren, indem man die Menge des abgegebenen Sauerstoffs bestimmt. Eliminiert man nun aus einem Molekül Silberperoxynitrat ein Atom Sauerstoff und behandelt den Rückstand mit W., so erhält man Silberdioxyd. Die Rk. zerfällt demnach in folgende zwei Phasen:

$$Ag_7NO_{11} = O + 3Ag_2O_2 + AgNO_4,$$
$$AgNO_4 = AgNO_3 + O.$$

Die Strukturformel des Peroxynitrats ist demnach wahrscheinlich $3Ag_2O_2 \cdot AgNO_3$. Das Silberdioxyd ist verhältnismäfsig sehr beständig. Man erhält dasselbe auch, wenn man das Peroxynitrat mit W. erhitzt. Vf. untersucht aufserdem die freiwillige Zers. des Peroxynitrats. Wahrscheinlich bildet sich bei derselben zuerst $AgNO_3$ u. dann Ag_2O_2. Das Silberdioxyd löst sich bei langem Stehen mit W. etwa in demselben Mafse wie Silberoxyd, wenn nicht diese Löslichkeit die Folge einer vorhergegangenen Umwandlung in gewöhnliches Silberoxyd ist:

$$Ag_2O_2 + H_2O = Ag_2O + H_2O_2.$$

(Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 129—76. [24/12. 1897.] Utrecht.) Posner.

Friedr. Bullnheimer, *Über Silberplumbit.* Von Verbb. des Ag_2O mit PbO sind bisher beschrieben worden: $2PbO \cdot Ag_2O$ durch Wöhler (Pogg. Ann. **41**. 344) $2PbO \cdot 7Ag_2O$, $PbO \cdot Ag_2O$, $2PbO \cdot Ag_2O$ durch Rose (Pogg. Ann. **101**. 503) u. $PbO_2 \cdot Ag_2 + 2H_2O$ durch Krutwig (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1264); Aston (Chem. News **64**. 272; C. **92**. I. 152) erhielt durch längere Behandlung von Ag_2O mit

$Pb(OH)_2$ und NaOH keine Substanzen von konstanter Zus. — Ein krystallisiertes *Silberplumbit*, $Pb(O \cdot Ag)_2$, gewann Vf., als er zu einer alkal., mit NH_3 versetzten Ag-Lsg. stark überschüssige alkal. PbO-Lsg. fügte u. langsam anwärmte; nötig ist, daſs die Ag-Lsg. so viel NH_3 enthält, daſs beim Vermischen der Fll. in der Kälte nichts ausfällt. Das mit verd. Ammoniak gewaschene Plumbit bildet hellbraune Nädelchen, oder etwas dunklere, flache, monokline Prismen, die starke Lichtbrechung und lebhafte Polarisationsfarben besitzen, farblosen Diamantglanz haben, gerade Auslöschung zeigen und nicht pleochroitisch sind; beständig gegen Licht; färbt sich bei 140—150° grauschwarz, nimmt auch oberhalb 300° nur wenig an Gewicht ab u. zers. sich beim Schmelzen in $PbO + 2Ag + O$; unl. in W., NH_3, KOH; wird aus der essigsauren Lsg. durch KOH als gelbes Pulver wieder gefällt; ll. in verd. Salpeters., konz. Schwefels., HF, HJ; sehr beständig gegen verd. Salzs. und Schwefels.; D. 8,6; giebt beim Zerreiben ein olivengrünes Pulver mit schwarzem Strich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1287—89. 13/6. [10/5.] Lab. f. angew. Chem. München.) Stelzner.

Chandrabhushan Bhaduri und **Iyotibushan Bhaduri**, *Über Doppelthiosulfate von Kupfer und Natrium.* Durch Einw. von Natriumthiosulfat auf eine Lsg. von $CuSO_4$ erhält man gelbe unbeständige Salze, welche je nach den Konzentrationsverhältnissen der Lsgg. verschiedene Zus. haben. Es sind eine ganze Reihe solcher Salze durch Unterss. von Jochum, Rammelsberg, Vortmann, Lenz, Russel, Siewert und Kessel bekannt. Vff. untersuchen auf das Eingehendste eines dieser Doppelsalze, welches aus Kupfersulfat und Natriumthiosulfat bei Temperaturen zwischen 20 und 34° erhalten wird. Dasselbe bildet gelbe Nadeln, welche sich in Berührung mit der Mutterlauge unter schlieſslicher Abscheidung von Kupfersulfid zers., im Exsikkator aufbewahrt, aber beständig sind. Verhalten u. Analyse führen zu der Formel $7Cu_2S_2O_3 \cdot 5Na_2S_2O_3 + 16H_2O$.

Ein saures Kupferthiosulfat, $Cu_2H_2(S_2O_3)_2$, welches Hauer aus konz. Lsgg. von $Na_2S_2O_3$ und $CuSO_4$ erhalten haben will, konnten Vff. nicht gewinnen. — Aus gesättigten auf 50—60° erwärmten Lsgg. der beiden Salze entsteht ein gelber, krystallinischer Nd. der ungefähren Zus. $4Cu_2S_2O_3 \cdot 3Na_2S_2O_3 + 9H_2O$, dessen Zus. jedoch einigermaſsen schwankt. Vff. beschäftigen sich ferner mit der Unters. der von Kessel und Vortmann beschriebenen gelben Salze. Dieselben sollen entstehen durch Einw. von 2 Mol. $Na_2S_2O_3$ auf 1 Mol. $CuSO_4$. Kessel nimmt dafür die Formel $Cu_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot CuS + 4H_2O$ an, während Vortmann auf diese Weise die Salze $Cu_2S_2O_3 + 3H_2O$ (grüngelb) und $3Cu_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3 + 8H_2O$ erhielt. Vff. konstatieren, daſs gerade nach den obigen Verhältnissen das gelbe Salz nicht erhalten wird. Bei der Einw. von Natronlauge zerfällt es in Cuprohydrat u. Kupfersulfid. Letzteres ist, wie aus den eingehenden Verss. der Vff. hervorgeht, nicht als solches in dem Salz enthalten, wie Kessel annimmt, sondern das Prod. einer sekundären Rk. zwischen $Na_2S_2O_3$ und $Cu_2(OH)_2$. Beim Lösen des gelben Salzes in verd. HCl und Fällen mit konz. HCl bildet sich ein weiſses, krystallinisches Salz, welches auch direkt aus einer konz. Lsg. von Natriumthiosulfat u. einer gleich konzentrierten von $CuCl_2$ erhalten wird. Dasselbe hat die Zus. $9Cu_2S_2O_3 \cdot 5Na_2S_2O_3 \cdot 8NaCl \cdot 12H_2O$. — Mischt man konz. Lsgg. von Kupfersulfat, besser Kupferacetat u. Natriumthiosulfat im Molekularverhältnis 1 : 2 und fügt viel konz. Essigsäure zu, so scheidet sich ein weiſser oder schwach gelblicher Nd., $Cu_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot 2^1/_2H_2O$, aus. (Z. anorg. Ch. **17**. 1—17. 28/5. [13/1.] Calcutta. Presidency College.) Meyer.

G. de Chalmot, *Die Einwirkung von Zink auf Kupfersilicoid.* Zink zersetzt Kupfersilicid und setzt Silicium in Freiheit. Dies zeigt, daſs die Affinität zwischen den beiden Metallen gröſser ist, als die zwischen Kupfer und Silicium. Kupfersilicid ist nun unzweifelhaft eine wahre chemische Verb., denn das Kupfer desselben wird z. B. nicht von Quecksilber gelöst. Man kann also aus der vorher genannten Rk.

schliefsen, dafs Messing bestimmte chemische Verbb. enthält. Aus dem weiteren Studium dieser Rk. ergiebt sich, dafs die kupferreichste dieser Verbb. wahrscheinlich der Formel $ZnCu_2$ entspricht. Zinn und Antimon greifen Kupfersilicid nicht an. Vf. stellt seine Verss. so an, dafs er das Silicid mit wachsenden Mengen Zink schm. und dann die Mengen freien Siliciums bestimmt, die sich gebildet haben. (Amer. Chem. J. **20**. 437—44. Juni. Willson Aluminium Co. Holcombs Rock. Va.) POSNER.

U. Antony u. **G. Gigli**, *Über hydrolytische Zersetzung des Wismutnitrats.* Behandelt man reines Wismutnitrat, $Bi(NO_3)_3$, mit steigenden Mengen W., so nimmt die Menge des in Lsg. gehenden Wismuts ab. Bei Behandlung von einem Teil Wismutnitrat mit 50000 Teilen W. geht gar kein Wismut mehr in Lsg. In einer früheren Mitteilung (Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5] **5**. 197; **96**. I. 1155) hatte ANTONY gezeigt, dafs bei Behandlung von einem Teil Ferrinitrat mit 80 000 Teilen W. gar kein Eisen in Lsg. geht. In molekularem Masse ausgedrückt, kommen in diesen Grenzmischungen auf 1 Molekül Wismutnitrat 19605000 u. auf 1 Mol. Ferrinitrat 19280000 Moleküle W. Da diese Zahlen nahezu gleich sind, schliefsen die Vff., dafs zur vollständigen Zersetzung beider Nitrate dieselbe Menge W. nötig sei. Wenn man W. als eine S. betrachtet, so stehe diese Thatsache damit im Einklang, dafs die Energie einer S. von der Natur der Base, mit der sie verbunden ist, unabhängig sei. (Gaz. chim. ital. **28**. 245—49. 6/6. Pisa. Lab. f. allgem. Chem.) BODLÄNDER.

W. Muthmann u. **W. Nagel**, *Über Permolybdate.* Widersprüche in den analytischen Resultaten und den krystallographischen Angaben von BÄRWALD und PÉCHARD, den Entdeckern der sogenannten übermolybdänsauren Salze, veranlafsten Vff. diese Salze von neuem zu studieren. Nach PÉCHARD sind die Permolybdate einfache Analoge der Persulfate von der Zus. $KMoO_4 \cdot 2H_2O$, resp. $NH_4MoO_4 \cdot 2H_2O$, eine Annahme, welche in alle neueren Lehr- und Handbücher übgegangen ist. Vff. kommen dagegen zu ganz anderen Resultaten. Trägt man Ammoniummolybdat in konz. Wasserstoffsuperoxyd ein, so erhält man orangerote Krystalle der Zus. $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_4 + 12H_2O$, bei Anwendung von verd. H_2O_2 dagegen citronengelbe Krystalle: $3(NH_4)_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 2MoO_4 + 6H_2O$. — Zur Darst. von Kaliumverbb. wurde zunächst von dem Salz $3K_2O \cdot 7MoO_3$, ausgegangen, ohne dafs bei der Behandlung mit H_2O_2 ein einheitliches Prod. erhalten werden konnte. Aus dem Trimolybdat, $K_2O \cdot 3MoO_3$, wurden dagegen mit 20%igem H_2O_2 hellgelbe, stark glänzende, monokline Krystalle der Zus., $K_2O \cdot 2MoO_3 \cdot MoO_4 + 3H_2O$, gewonnen.

In diesen Salzen ist das Verhältnis von Molybdän zu addiertem Sauerstoff, welcher durch Titration mit Permanganat bestimmt wurde, wechselnd, nämlich im NH_4-Salz I = 1 : 1, im NH_4-Salz II = 2 : 7, im K-Salz = 1 : 3, während bei Annahme von PÉCHARD's Permolybdäns. das Sauerstoffverhältnis stets 1 : 2 sein müfste. Bezüglich der Konstitution dieser Verbb. könnte man mit BÄRWALD annehmen, dafs sie H_2O_2 krystallwasserähnlich gebunden enthalten, zumal dieselben in wss. Lsg. sämtliche Rkk. des Wasserstoffsuperoxyds zeigen; gegen diese Annahme spricht jedoch die gelbe Farbe der Lsgg., welche wahrscheinlich macht, dafs auch in Lsg. der Sauerstoff an Molybdäns. gebunden ist; beweisend hierfür ist das Verhalten des Ammoniumsalzes I über Phosphorpentoxyd im Vakuum. Das Verhältnis von Mo : O war noch nach 3 Wochen konstant, während ein Teil des Krystallwassers und Ammoniaks fortgegangen waren. Vff. sind der Ansicht, dafs die beschriebenen Verbb. zu stande kommen, indem in der Molybdäns. Sauerstoffatome ersetzt werden durch labile Sauerstoffdoppelatome etwa im Sinne des Schemas:

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix} + O{=}MoO_2 = \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\!\!>\!MoO_2 + H_2O.$$

In verd. mit HNO_3 angesäuerter Lsg. geben die beschriebenen Salze keinen Nd.

mit Natriumphosphat; in konz. saurer Lsg. giebt nur das sauerstoffärmere Ammonsalz Phosphormolybdat, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Lsg. ist; im Filtrat befindet sich der gesamte aktive Sauerstoff; die Fähigkeit, zur Bildung von komplexen SS. geht demnach mit dem Eintritt der Sauerstoffdoppelatome verloren. Die von den Vff. gemachten Beobachtungen stehen im Einklang mit der von PICCINI festgestellten Thatsache, daſs auch die Fluooxymolybdate beim Behandeln mit H_2O_2 unter Gelbfärbung Sauerstoff aufnehmen, und zwar auf 1 Atom Mo 1 Atom O. (Z. anorg. Chem. **17**. 73—81. 28/5. [21/2.] München. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) MEYER.

P. Williams, *Über die Darstellung und die Eigenschaften eines neuen Wolframcarbids.* Ein inniges Gemenge von 120 g Wolframs., 20 g Petroleumkoks und 150 g Eisen wird im Kohletiegel mittels eines Schmiedefeuers 1 Stde. lang oder 5—6 Min. im elektrischen Ofen (900 Amp. und 45 Volt) erhitzt; nach dieser Zeit erhält man einen geschmolzenen Metallregulus, welcher neben Fe etc. ein neues *Wolframcarbid*, WoC, enthält, ein eisengraues Pulver von kubischen, undurchsichtigen Krystallen, D_{18}. 15,7, sehr hart, ritzt Quarz, schmilzt sehr schwer. Beim Erhitzen im H-Strom auf Rotglut wird das Carbid nicht verändert, in Ggw. von O erhitzt, verwandelt es sich in Wolframs. u. CO_2, Fluor greift es in der Kälte unter Erglühen an, Cl, Br u. J sind bei Rotglut ohne Einw., gasförmige Hydracide und deren Lsgg. wirken nicht, HNO_3 und H_2SO_4 sehr langsam auf das Carbid ein. Das obige Carbid entsteht bei Ggw. von Eisen; bei Anwendung von Wolframs. u. C allein erhält man das früher von MOISSAN beschriebene Carbid Wo_2C. (C. r. d. l'Acad. des Sciences **126**. 1722 bis 24. [13/6.*] Lab. v. MOISSAN.) HESSE.

Zsigmondi, *Über lösliches Gold.* Eine rote wss. Lsg. von Gold erhielt Vf. als er eine sehr verd. wss. Goldchloridlsg. schwach alkalisch machte u. mit Formaldehyd behandelte. Konzentriert man die Fl. im Dialysator, so diffundieren die Salze, während das Gold gel. bleibt. Bei sehr weitgehender Konzentration schlägt sich das Gold an der Membran nieder. Beim Versetzen der roten Lsg. mit Kochsalz oder S. wird dieselbe blau und scheidet bei weiterem Zusatz Gold pulverförmig ab. Bei der Elektrolyse scheidet sich das Gold an der positiven Elektrode als schwarzes Pulver ab, das nach dem Trocknen Metallglanz annimmt. Trennt man die positive Elektrode von der Fl. durch eine Membran, so fällt das Gold auf dieser als blauschwarzes Pulver nieder. Läſst man die Goldlsg. offen stehen, so bilden sich auf ihr Schimmelpilze, welche das Gold aus der Fl. aufnehmen.

Mischt man eine Zinnsäurehydratlsg., welche man erhält, wenn man das aus stark verd. Zinnchloridlsg. spontan abgeschiedene gallertartige Zinnsäurehydrat in wenig NH_3 l., mit einer Lsg. von kolloidalem Gold und fällt mit Salzen oder SS., so fällt Gold äuſserst fein verteilt mit der Zinnsäure aus. Der erhaltene Nd. ist in jeder Beziehung identisch mit dem CASSIUS'schen *Goldpurpur*, welcher demnach aus colloidaler Zinns. u. kolloidalem Gold besteht. Quecksilber scheint auf die Goldlsg. nicht einzuwirken. (Z. f. Elektrochemie **4**. 546—47. 5/6.) MEYER.

Organische Chemie.

Arthur Lapworth, *Eine mögliche Grundlage der Theorie intramolekularer Umlagerungen in organischen Verbindungen.* (J. Chem. Soc. London **73**. 445—59. Juni. — C. **98**. I. 303.) BODLÄNDER.

P. J. Stroesco, *Untersuchungen über die Krystallformen von Thymochinon- und Toluhydrochinonderivaten. Jodthymochinonoxim*, $C_6HO\cdot(CH_3)^1(NOH)^2(C_3H_7)^4(J)^6$, F. 130°, krystallisiert aus A., rhombisch, 0,9067 : 1 : 0,3905; {010}, {100}, {110}, {011}.

Citrongelbe, deutlich pleochroitische Krystalle. Vollkommene Spaltbarkeit nach {001} u. {010}. — *Benzoylbromthymochinonoxim*, $C_6HO\cdot(CH_3)^1\cdot(Br)^3\cdot(C_3H_7)^4\cdot(NOCO)(C_6H_5)^6$, krystallisiert aus Lg.-Bzl., F. 119—120°, monoklin, 1,6861 : 1 : 1,1873, ac = 97°26′. {001}, {100}, {101}, {121}, {12$\bar{1}$}, {110}. Citrongelbe, schwach pleochroitische Krystalle, Spaltbarkeit nach {100} u. {010}. — *Chlorthymochinon*, $C_6HO_2\cdot(CH_3)^1\cdot(C_3H_7)^4\cdot(Cl)^6$, krystallisiert aus A., Lg. u. Eg., F. 39—40°, isomorph der Br-Verb., 2,2533 : 1 : 2,5796, ac = 95°22′. {100}, {001}, {102}, {10$\bar{2}$}, {011}, {111}, {11$\bar{1}$}. Gelbe, stark pleochroitische Krystalle, vollkommene Spaltbarkeit nach {001} u. {100}, deutliche nach {010}. — *Chlorthymochinonoxim*, $C_6HO\cdot(C_6H_5)^1\cdot(NOH)^2\cdot(C_3H_7)^4\cdot(Cl)^6$, krystallisiert aus A., F. 152°, monoklin, 2,1203 : 1 : 0,8713, ac = 99°36′. {100}, {010}, {001}, {11$\bar{1}$}, {111}, {166}. Zwillinge nach {100}, vollkommene Spaltbarkeit nach {001}, positive Doppelbrechung, Pleochroismus. — *Acetylchlorthymochinonoxim*, $C_6HO\cdot(CH_3)^1\cdot(NOCOCH_3)^2\cdot(C_3H_7)^4\cdot(Cl)^6$, krystallisiert aus Lg., F. 76—77°, rhombisch, vollkommen isomorph der Br-Verb. Vollkommene Spaltbarkeit nach {001} und {110}, negative Doppelbrechung, sehr schwacher Pleochroismus. — *Benzoylchlorthymochinonoxim*, $C_6HO\cdot(CH_3)^1\cdot(NOCOC_6H_5)^2\cdot(C_3H_7)^4\cdot(Cl)^6$, krystallisiert aus Lg.-Bzl., F. 126—127°. Isomorph der Br-Verb., 1,6793 : 1 : 1,1808, ac = 97°6′. {001}, {100}, {101}, {121}, {12$\bar{1}$}, 110}. Pleochroismus. Vollkommene Spaltbarkeit nach {001}, unvollkommene noch {010}. — *Jodthimochinon*, $C_6HO_2\cdot(CH_3)^1\cdot(J)^3\cdot(C_3H_7)^4$, krystallisiert aus Lg., F. 65—66°, monoklin, 2,5257 : 1 : 1,1396, ac = 95°20′. {100}, {001}, {11$\bar{1}$}, {110}, Pleochroismus, vollkommene Spaltbarkeit nach {100}, unvollkommene nach {110}. — *Jodthimochinonoxim*, $C_6HO\cdot(CH_3)^1\cdot(J)^3\cdot(C_3H_7)^4\cdot(NOH)^5$, krystallisiert aus Lg., F. 141 bis 142°, monoklin, 2,7031 : 1 : 3,7010, ac = 96°2′. {001}, {100}, {101}, {10$\bar{1}$}, {11$\bar{1}$}, {113}, {21$\bar{2}$}. Pleochroismus, vollkommene Spaltbarkeit nach {10$\bar{1}$}, ziemlich vollkommene nach {010} und {11$\bar{1}$}. — *Acetyljodthymochinonoxim*, $C_6HO\cdot(CH_3)^1\cdot(J)^3\cdot(C_3H_7)^4\cdot(NOCOCH_3)^5$, krystallisiert aus Lg., F. 99—100°, rhombisch, 0,7752:1:0,4980, {110}, {120}, {101}. Negative Doppelbrechung. — *Bromthymochinon*, $C_6HO_2\cdot(CH_3)^1\cdot(Br)^3\cdot(C_3H_7)^4$, krystallisiert aus Lg., F. 53—54°, monoklin, 2,7130 : 1 : 1,1396, ac = 91°51′. {100} vorherrschend, {001}, {110}, {11$\bar{1}$}, {$\bar{1}$07}, Pleochroismus, vollkommene Spaltbarkeit nach {100}, unvollkommene nach {110}. — *Bromthymochinonoxim*, $C_6HO\cdot(CH_3)^1\cdot(Br)^3\cdot(C_3H_7)^4\cdot(NOH)^5$, krystallisiert aus A., F. 157—158°, isomorph der J-Verb., 2,6233 : 1 : 3,9232, ac = 97°4′. {001}, {$\bar{1}$11}, {113}, {100}, {21$\bar{2}$}, {101}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {$\bar{1}$01} u. {010}. — *Chlorthymochinon*, $C_6HO_2\cdot(CH_3)^1\cdot(Cl)^3\cdot(C_3H_7)^4$, krystallisiert aus Lg., F. 41,5°, rhombisch, 0,3515 : 1 : 0,4004. {010} vorherrschend, {110}, {111}, {113}. Unvollkommene Spaltbarkeit nach {100} und {111}, negative Doppelbrechung. — *Chlorthymochinonoxim*, $C_6HO\cdot(CH_3)^1\cdot(Cl)^3\cdot(C_3H_7)^4\cdot(NHO)^5$, krystallisiert aus A., Zersetzungstemperatur 158°, monoklin, 1,5108:1:2,4362, ac = 118°20′, {001}, {100}, {10$\bar{1}$}, {111}, {11$\bar{2}$}, {011}, {010}. Häufige Zwillinge nach {100}, Pleochroismus, vollkommene Spaltbarkeit nach {100}, deutliche nach {010}. — *Diacetyltoluhydrochinon*, $C_6H_2\cdot(CH_3)^1\cdot(O\cdot CO\cdot CH_3)_2^{2,5}$, F. 52°. Farblose, an der Luft milchweifs werdende Krystalle aus Lg., rhombisch, 0,5717 : 1 : 0,7433. {001}, {111}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {001}, deutliche nach {111}, unvollkommene nach {010}. Starke negative Doppelbrechung. — *Dinitrotoluhydrochinon*, $C_6H(OH)_2\cdot(CH_3)^1\cdot(NO_2)_2^{3,6}$, krystallisiert aus Chlf., F. 149—153°, monoklin, 0,2667 : 1 : 0,7818, ac = 90°34′. {010}, {110}, {100}, {011}, {013}. Keine deutliche Spaltbarkeit, starke positive Doppelbrechung, Pleochroismus. — *Diacetyldinitrotoluhydrochinon*, $C_6H\cdot(CH_3)^1\cdot(O\cdot CO\cdot CH_3)_2^{2,5}\cdot(NO_2)_2^{3,6}$, krystallisiert aus Bzl., F. 154—157°, monoklin, 0,8606:1:0,3295, ac = 97°20′. {110}, {100}, {021}, {22$\bar{1}$}, {101}, {10$\bar{1}$}, {001}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100} u. {110}, unvollkommene nach {001}. (Inaugural-Dissertation Genf 1896; Z. Krystall **30**. 75—82. Ref. GROTH.) HAZARD.

G. Denigès, *Allgemeine Reaktionen der Äthylenkohlenwasserstoffe. Die ent-*

sprechenden Quecksilberverbindungen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 494—97. 20/6. — C. **98**. I. 1166.) HESSE.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Brom auf Äthylbromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Darstellung des Äthylenbromids.* Zu einem Gemenge von 220 g trockenem Bromäthyl mit 260 g trockenem Brom läfst man 90 g einer Lsg. von 1 Tl. $AlBr_3$ in 2 Tln. Br fliefsen u. erhitzt auf 65—70°, bis die Entw. von HBr aufhört. Das entstandene Prod. besteht fast nur aus *Äthylenbromid*, $CH_2Br \cdot CH_2Br$, F. 9°, Kp. 131°. Läfst man auf Äthylenbromid noch weiter Br in Ggw. von $AlBr_3$ unter Erhitzen auf 105—110° einwirken, so entsteht *Acetylentetrabromid*, $CHBr_2 \cdot CHBr_2$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 497—99. 20/6.) HESSE.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetylentetrachlorid.* In der Absicht, die Verbb. $CCl \equiv CCl$ darzustellen, erhitzte Vf. 168 g Acetylentetrachlorid, $CHCl_2—CHCl_2$ mit 25 g $AlCl_3$ auf 110°, bis 73—74 g HCl entwickelt waren. Das Reaktionsprod. ergab beim Destillieren zwei Fraktionen, Kp. 130—135° und Kp. 147°. Erstere war *as-Tetrachloräthan*, $CH_2Cl—CCl_3$, Letztere unverändertes s-Tetrachloräthan. Die Verbb. $CCl \equiv CCl$ wurde nicht erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 499—500. 20/6.) HESSE.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Brom auf Acetylentetrachlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Beim Erhitzen von 188 g Acetylentetrachlorid mit 320 g Br und 25 g $AlCl_3$ auf 105° bis zum Verschwinden des Broms entsteht *s-Dibromdichloräthan*, $CHClBr—CHClBr$, Kp_{75}. 140°, Kp_{760}. 194—195°, flüchtig mit Wasserdämpfen. — Der gröfste Teil des Reaktionsprod. ist krystallinisch u. bleibt im Kolben zurück. Durch Lösen in Bzl., Entfärben mit Tierkohle und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man prächtige Krystalle von campherartigem Geruch, das *Trichlortribromäthan*, $CBr_2Cl \cdot CCl_2Br$. Erhitzt man das Prod. zur Best. des F. in Kapillaren, so verliert es bei 200° Brom, bei 235° ist es vollständig verschwunden. Ausbeute: 45—50% der Gewichts des angewandten $CHCl_2—CHCl_2$. Die Verb. entsteht nach folgenden Gleichungen:

$$CHCl_2—CHCl_2 = HCl + CHCl—CCl_2.$$
$$CHCl \equiv CCl_2 + Br_2 = CHClBr—CCl_2Br.$$
$$CHClBr \cdot CCl_2Br + Br_2 = CBr_2Cl—CCl_2Br.$$

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 500—502. 20/6.) HESSE.

Friedrich Bullnheimer, *Über Kupferalkaliglycerinverbindungen.* Ein leicht zers. u. nicht frei von $Ca_3(OH)_2$ erhaltenes Kupferkaliumglycerat hat Vf. bereits Forschungsber. **4**. 12 (C. **97**. I. 522) beschrieben; jetzt teilt er genaue Vorschriften zur Darst. der beiden *Kupfernatriumglycerate*, $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + C_3H_5 \cdot OH + 9H_2O$ und $C_3H_5O_3CuNa + 3H_2O$, sowie eines *Kupferlithiumglycerates*, $C_3H_5O_3CuLi + 6H_2O$, mit. — Das erste Salz bildet hellblaue, doppeltbrechende, wahrscheinlich hexagonale Prismen oder Nadeln, die bei längerem Aufbewahren über NaOH den gröfsten Teil des W. und A. abgeben und in eine seidenglänzende, etwas violettstichig hellblaue M. übergehen; ll. in W.; unl. in verd. A.; zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen zu einem graublauen Pulver, zers. sich bei höherer Temperatur; zieht aus der Luft CO_2 an, wobei Zers. und B. von Cu-Carbonat eintritt; l. in w. Schwefels. unter Zers.; geht im Vakuum bei 100° in ein Salz, $(C_3H_5O_3CuNa)_2 \cdot 3H_2O$, über. — Das Kupfernatriumglycerat, $C_3H_5O_3CuNa + 3H_2O$, krystallisiert in sechsseitigen, wahrscheinlich hexagonalen Täfelchen, die sich an der Luft, unter Anziehung von CO_2 und H_2O, verändern; die wss. Lsg. zers. sich beim Kochen unter Abscheidung von CuO; beim Erhitzen giebt das Salz zunächst W. ab und zerfällt dann unter schwacher Verpuffung. Dieses in Täfelchen krystallisierende Salz liefs sich nur bei Ggw. von etwas $NaNO_3$ erhalten, welches anscheinend zur Einleitung der Krystallisation nötig ist. — Das Li-

Salz, blaue, langgestreckte, sechseitige Blättchen, stellt nach dem Trocknen ein ultramarinblaues Krystallpulver dar, welches im W. nur wl. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1453—57. 27/6. [7/6.] Lab. f. angew. Chem. d. Univ. München.) STELZNER.

Louis Henry, *Über die Ester der Monochlorderivate der normalen Buttersäure und die Flüchtigkeit der Chlor- und Sauerstoffverbindungen im allgemeinen.* Die Chlorbuttersäurenitrile, welche Vf. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 35. 360; C. 98. II. 22) beschrieben hat, liefern, mit Alkoholen und HCl behandelt, die Ester der zugehörigen SS. Von allen Verbb. wird die DD. bestimmt. Die übrigen Daten finden sich in den folgenden Tabellen:

	α $CH_3—CH_2—CHCl—CO(OCH_3)$	β $CH_3—CHCl—CH_2—CO(OCH_3)$	γ $CH_2Cl—(CH_2)_2—CO(OCH_3)$
Kp.	145—146° p. 756 mm	155—156° p. 750 mm	175—176° p. 764 mm
D^{14}	1,0979	1,0916	1,1268
Refraktionsindex	1,42526	1,42729	1,43729

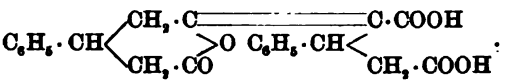
	α $CH_3—CH_2—CHCl—CO(OC_2H_5)$	β $CH_3—CHCl—CH_2—CO(OC_2H_5)$	γ $CH_2Cl—(CH_2)_2—CO(OC_2H_5)$
Kp.	163—164° p. 760 mm	168—169	186° p. 760 mm
D^{19}	1,056	1,060	1,114
Refraktionsindex	1,42430	1,42925	1,43731

	α $CH_3—CH_2—CHCl—CO(OC_3H_7)$	β $CH_3—CHCl—CH_2—CO(OC_3H_7)$	γ $CH_2Cl—(CH_2)_2—CO(OC_3H_7)$
Kp_{754}	182—184°	182—183°	197—198°
D^{15}	1,036	0,989	1,088
Refraktionsindex	1,42925	1,42727	1,44929

Aus der Betrachtung der KpKp. ergiebt sich, daſs die Nachbarschaft von Chlor und Sauerstoff im Molekül stark auf die Flüchtigkeit der Verbb. einwirkt. Je weiter sich die Gruppen :CO und CCl voneinander entfernen, um so geringer wird der Einfluſs auf die Flüchtigkeit. Steht das Chlor in γ-Stellung, so ist der Einfluſs bereits ganz verschwunden. Vf. vergleicht noch die Flüchtigkeit der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbb. mit der der entsprechenden Nitrile. Die β-Chlorderivate können auch aus den entsprechenden Crotonsäureestern und HCl erzeugt werden. Endlich kann das β-Chlorderivat auch durch direkte Chlorierung des Buttersäureesters dargestellt werden. (Bull. Acad. roy. Belgique [3]. 35. 507—20. Sep. vom Vf.) FROMM.

R. Lubarski, *Untersuchung der flüssigen Säuren des Robbenfettes.* Das Robbenfett besteht zu 17% aus gesättigter Fetts., hauptsächlich — *Palmitinsäure*; der fl. Anteil enthält *Olein-* u. *Physetolsäure* (Hypogäsäure), wie aus der Unters. der Dioxyss., erhalten durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lsg.) hervorgeht. Die Dioxypalmitin- und die Dioxystearins. bilden sehr leicht eine molekulare Verb. die vollkommen individuelle, von dem Charakter der Konstituenten abweichende Eigenschaften besitzt. — Während beide erwähnten Dioxyss. in reinem Zustande in W. unl. sind, ist die Molekularverb. in h. W. l. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30. 45 bis 52. Kasan. 8/1.].) PINKUS.

S. Avery und **Rosa Bouton**, *Über Phenylglutarsäure und ihre Derivate.* Die von MICHAEL (J. pr. Chem. [2] **35**. 352) erhaltene Phenylglutars. war nicht vollkommen rein. Die Vff. stellen die S. nun auf folgendem Wege rein dar. Man fügt Benzalmalonester zu einer alkoh. Lsg. von gleichen Molekülen Natriummalonester und behandelt die erhaltene M. mit verd. Schwefels. Das so erhaltene Öl läfst sich nicht durch Dest. reinigen, sondern wird sogleich mit dem zehnfachen Vol. starker HBr-S. verseift, und zwar durch 24-stünd. Kochen. Es entweicht Kohlensäure und Bromäthyl. Die Lsg. wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit sd. W. extrahiert. Diese Lsg. giebt beim Eindampfen weifse Krystalle von Phenylglutars. F. nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus h. verd. Salzs. 140°. Glänzende Platten, l. in W., A., Ä., Chlf., wl. in Bzl., unl. in PAe. Silbersalz, $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$, wl. in W. Bariumsalz, $C_{11}H_{10}O_4Ba \cdot 2H_2O$. Man neutralisiert eine Lsg. der S. mit Bariumhydrat und fällt mit A. Glänzend weifser Nd., ll. in W. Kupfersalz, $C_{11}H_{20}O_4Cu \cdot 2H_2O$. Analog erhalten. Grüner, krystallinischer Nd., wl. in W. *Phenylglutarsäureanhydrid*, $C_{11}H_{10}O_3$. Aus der S. durch Erhitzen über den F. oder mit Acetylchlorid. Glänzend weifse Platten aus einem Gemisch von Bzl. und PAe., F. 105°, l. in Bzl., Chlf., Ä., unl. in PAe. *Phenylglutaranilidosäure.* Aus dem Anhydrid und Anilin in Benzollsg. Aus verd. A. umkrystallisiert. F. 168°. Silbersalz, $C_{17}H_{16}O_3NAg$. *Phenylglutaramil*, entsteht beim Erhitzen der vorigen S. Glänzend weifse Krystalle aus A. F. 223°. *Phenylglutar-p-toluidosäure*, $C_{19}H_{19}O_3N$. Aus dem Anhydrid u. p-Toluidin. F. 154—155°. Silbersalz, $C_{19}H_{18}O_3NAg$. Erhitzt man Phenylglutarsäureanhydrid kurze Zeit mit rauchender Schwefels. auf 100° u. gieſst in Eiswasser, so erhält man ein krystallinisches Prod. vom F. 153°, das keinen Schwefel enthält. Die Analyse des Silbersalzes ergab die Formel $C_{22}H_{18}O_6Ag_2$, so daſs sich vielleicht 2 Mol. des Anhydrids in folgender Weise kondensiert haben:



Bei der Einw. von β-Jodpropionester auf Natriumphenylmalonester entsteht nur Akrylsäureester. (Amer. Chem. J **20**. 509—15. Juni. Chem. Lab. d. Univ. Nebraska.) POSNER.

S. Avery u. **Mary L. Fossler**, *Über α-Methyl-β-phenylglutarsäure.* Die Darst. dieser S. macht groſse Schwierigkeiten. Die Vff. erhielten eine kleine Menge auf folgende Weise. α-Methylzimmtsäureester wird mit Natriummalonester kondensiert, das Prod. mit KOH verseift u. aus der so erhaltenen unreinen Methylphenylpropantricarbons. durch Dest. Kohlens. abgespalten. Das erhaltene Öl wurde in Ammoniak gel. und das auf Zusatz von Kupfersulfat ausfallende Salz mit Schwefelwasserstoff zers. Beim Verdampfen der wss. Lsg. verbleiben Krystalle. F. 122° nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. Weifse Platten, l. in A., Ä., Chlf. und h. Bzl., unl. in PAe. Silbersalz, $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$. (Amer. Chem. J. **20**. 516—18. Juni. Chem. Lab. d. Univ. Nebraska.) POSNER.

J. H. Aberson, *Die Äpfelsäure der Crassulaceen.* Die in den Crassulaceen vorkommende S. wurde von ihrem Entdecker BRACONNOT (Ann. Chim. Phys. [2] **8**. 149), sowie von AUBERT (Revue générale de botanique **1890**. 369) für identisch mit der gewöhnlichen Äpfels., von E. SCHMIDT (Archiv f. Pharm. [3] **24**. 535) u. AD. MEYER (Landw. Vers.-St. **1878**. 298) für verschieden von dieser gehalten. Letztere Ansicht ist die richtige; die Crassulaceensäure, die man nach den Angaben des Vf.'s am vorteilhaftesten aus Echeveria secunda glauca oder Sedum purpurescens darstellt, zeigt folgende Unterschiede von der gewöhnlichen Äpfelsäure:

Gewöhnliche Äpfelsäure:	Crassulaceensäure:
Kann krystallisiert erhalten werden.	Krystallisiert nicht.
Giebt leicht ein saures Ca-Salz.	Giebt schwer ein saures Ca-Salz.
Giebt sehr leicht ein krystallisiertes saures NH_4-Salz.	Giebt kein saures NH_4-Salz.
Bildet bei der Esterifizierung nach Anschütz leicht Fumarsäureester.	Giebt leicht Ester, jedoch keinen Fumarsäureester.
Polarisiert in verd. wss. oder Acetonlsg. nach links.	Polarisiert in verd. wss. Lsg. nach rechts, nach den Trocknen u. Lösen in Aceton nach links.
Die meisten Salze drehen rechts.	Die Salze drehen links.
Bildet keine laktonartige Anhydride.	Bildet laktonartige Anhydride wie die Milchsäure.
Durch trockene Dest. entstehen nur Fumars. und Maleïnsäure.	Liefert bei der Dest. nur kleine Mengen Fumars. und Maleïns., etwas CO_2, CO und Aldehyd; geht im wesentlichen als Anhydrid über.
Giebt bei der Reduktion mit HJ Bernsteinsäure.	Wird von HJ ebenfalls zu Bernsteins. reduziert.
Das normale Ca-Salz scheidet sich beim Kochen krystallinisch ab, bei der Abkühlung l. es sich nicht.	Das normale Ca-Salz fällt beim Kochen amorph aus und l. sich beim Erkalten leicht.

Die Crassulaceenäpfels. besitzt wie die Vogelbeerenäpfels. die Zus. $C_4H_6O_5$ und ist, der elektrischen Leitfähigkeit des Na-Salzes gemäfs, wie diese zweibasisch; sie bildet einen farblosen Sirup, der bei 110° in das Anhydrid, $C_8H_8O_8$ (s. u.), übergeht. — *Salze:* Saures Ca-Salz, $(C_4H_5O_5)_2Ca + 6H_2O$, optisch isotrope, reguläre Oktaëder.

I. $\begin{matrix} & & OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH \\ & O< & \quad >O \\ HOOC\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO & & \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} & & HOOC\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH \\ & & \quad >O \\ HOOC\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO & & \end{matrix}$

— Ba-Salz, $C_4H_4O_5Ba$, Nädelchen. — Ag-Salz, $C_4H_4O_5Ag_2$, amorph. — Pb-Salz, $C_4H_4O_5Pb + 3H_2O$, seidenglänzende Blättchen und Nadeln. — *Dimethylester*, $C_4H_4O_5(CH_3)_2$, nach Anschütz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1176; C. **80**. 487) dar-

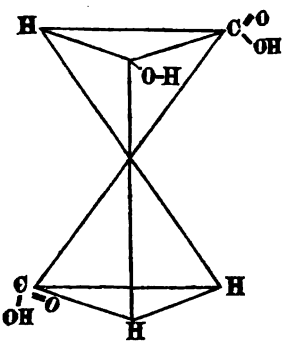


Fig. 14.

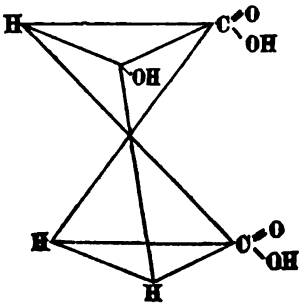


Fig. 15.

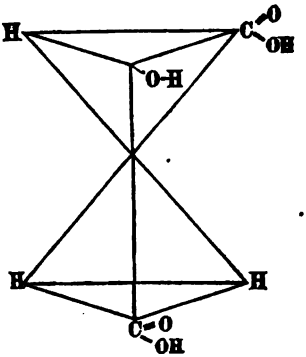


Fig. 16.

gestellt, gelbes Öl, Kp_{24}. 161°. — *Amid*, $C_4H_4O_3(NH_2)_2$, Krystalle, F. 174—178° unter Braunfärbung; ll. in W., wl. in A. — *Derivate des Anhydrids* $C_8H_8O_8$ (*Malid*; I.):

Dimethylester, $C_6H_6O_6(CH_3)_2$, findet sich im Nachlauf bei der Dest. des Dimethylesters der S. Krystalle aus A., F. 102°, Kp_{25}. 210°; wl. in Ä., $CHCl_3$, Bzl.; addiert kein Br; reagiert nicht mit Acetyl- oder Benzoylchlorid; Carbonylgruppen waren nicht nachweisbar; wird von KOH in die S. $C_4H_6O_5$ übergeführt. — *Diäthylester*, $C_6H_6O_6(C_2H_5)_2$, fl., Kp_{20}. 245—250°. — Beim Kochen mit W. nimmt das Malid 1 Mol. H_2O auf unter B. einer *Säure* $C_6H_{10}O_6$ (II.), deren Ag-Salz, $C_6H_7O_6Ag_2$, sich aus W. in mkr. Nädelchen abscheidet.

Konstitution der Crassulaceenäpfelsäure. Die S. ist verschieden von den drei bekannten Modifikationen der Äpfels., der linksdrehenden Vogelbeerens., der rechtsdrehenden S. von Bremer u. der inaktiven spaltbaren S.; sie kann ferner weder mit der α-Isoäpfels., $CH_2 \cdot C(OH)(COOH)_2$, noch mit der β-Isoäpfels., $CH_2(OH) \cdot CH(COOH)_2$, identisch sein, weil sie bei der Reduktion mit HJ Bernsteins. giebt, mithin eine gerade Kette von vier C-Atomen enthält. Vf. vermutet deshalb, daſs in dieser S. ein Stereomeres der Äpfels. (Fig. 14) vorliegt, wobei zur Zeit noch unentschieden bleibt, ob von der Konfiguration 15 oder 16. Letztere Konfigurationen sind den Anschauungen von Wislicenus nach allerdings die wenig begünstigten; da nun aber die Crassulaceenäpfels. sich als eine recht beständige Verb. erwiesen hat, wird man in Zukunft nicht wie bisher die in Fig. 16 wiedergegebene Konfiguration der Äpfels. als die einzig stabile Form anzusehen haben. — Die dritte der möglichen stereoisomeren Formen der Äpfels., die jetzt noch unbekannt ist, tritt nach der Ansicht des Vf.'s vielleicht vorübergehend beim Erhitzen der Vogelbeerens. auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1432—49. 27/6. [März.] Chem. Lab. der Staatslandwirtschaftl. Schule. Wageningen.) Stelzner.

Henry J. Horstman Fenton, *Eigenschaften und Beziehungen der Dihydroxyweinsäure. Teil II. Salze der Säure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 17.) Das Kaliumsalz $K_2C_4H_4O_6 + H_2O$ wurde durch Fällung der konz. Lsg. der S. durch konz. Kaliumcarbonatlsg. bei 0° dargestellt. Das Salz ist krystallinisch u. zerfällt bei 100° vollständig in Kohlensäure u. Kaliumtartronat nach der Gleichung:

$$K_2C_4H_4O_6 \cdot H_2O = K_2C_3H_2O_5 + CO_2 + 2H_2O.$$

Das Salz entfärbt in saurer Lsg. sofort eine 3 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Permanganat. Das Natriumsalz hat die Formel $Na_2C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Es verliert im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_2$ Mol. W. Das Ammoniumsalz ist äuſserst leicht zersetzlich, wenn es durch alkoh. Ammoniak gefällt wird. Es hat die Formel $C_3(OH)_4(COONH_4)_2$ oder $C_3O_3(COONH_4)_2$. Fällt man aber das Salz durch Ammoniumcarbonat aus wss. Lsg., so hat es die Formel $(NH_4)_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$ u. ist weit beständiger, so daſs es 1—2 Tage lang unzersetzt aufbewahrt werden kann. Das Lithiumsalz wurde durch Umsetzung von Chlorlithium mit dem Kaliumsalz dargestellt. Es hat die Formel $Li_2C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$. Es wurden ferner durch Einw. der Carbonate auf die S. das Rubidiumsalz $Rb_2C_4H_4O_6 + 3H_2O$ u. das Cäsiumsalz $Cs_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$ dargestellt. Das saure Cäsiumsalz hat die Formel $CsHC_4H_4O_6$, das saure Kaliumsalz hat die Formel $KHC_4H_4O_6 + H_2O$.

100 Teile W. lösen bei 0° folgende Mengen der Alkalisalze:

$Na_2C_4H_4O_6 \cdot 3H_2O$,	$K_2C_4H_4O_6 \cdot H_2O$,	$(NH_4)_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$
0,039	2,66	2,83

$Li_2C_4H_4O_6 \cdot 2^1/_2H_2O$,	$Rb_2C_4H_4O_6 \cdot 3H_2O$,	$Cs_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$,	$KHC_4H_4O_6 \cdot H_2O$
0,079	6,51	22,5	2,70

Die Lagg. der Alkalisalze zersetzen sich leicht in Tartronat und Kohlensäure., Silbernitrat giebt einen weiſsen Nd., der sich schnell schwärzt. Merkuronitrat giebt einen weiſsen Nd., der sich nur in der Wärme schwärzt, Bleiacetat giebt einen weiſsen

Nd. Merkurichlorid giebt Calomel, Cuprisulfatlsg. wird grün u. setzt beim Stehen einen roten Nd. ab, FEHLING'sche Lsg. wird in der Wärme reduziert, Barium-, Strontium- u. Calciumsalze geben gelatinöse Ndd., Stanni-, Ferro-, Ferri-, Aluminium-, Mangan-, Nickel-, Cobalt-, Zink- und Magnesiumsalze geben keine Ndd., Kadmiumchlorid giebt einen krystallinischen, Chromichlorid einen gelatinösen Nd. Stannochlorid und Ferrosalze reduzieren die S. zu Dihydroxymaleïns. Das Bariumsalz ist äufserst leicht zersetzlich. In dem frisch gefällten Salze ist das Verhältnis Ba: $C_4H_4O_5$ = 1 : 1,02. (J. Chem. Soc. London **73**. 472—82. Juni.) BODLÄNDER.

Sidney Skinner, *Die Affinitätskonstanten von Dihydroxymaleïnsäure, Dihydroxyfumarsäure, Dihydroxyweinsäure und Tartronsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 17.) Die *Dihydroxymaleïnsäure* zers. sich in wss. Lsg. ziemlich schnell in Kohlens. und Glykolaldehyd. Da der Aldehyd nicht leitet, kann die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit als Mafs der Zers. dienen. Die Zers. verläuft nahezu der Zeit proportional. Es konnte somit an den Leitfähigkeitsbestimmungen eine Korrektion für den zersetzten Anteil angebracht werden. Die S. ist bei 25° in $^1/_{128}$ normaler Lsg. zu 91,3% dissociiert, wenn man annimmt, dafs die Dissociation eine binäre in $COOH(OH)C:C(OH)\overline{COO}$ und $\overset{+}{H}$ ist. 100 K ist bei 25° 7,2. Dafs die Zers. der Säure der Zeit proportional verläuft, ergiebt sich theoretisch unter der Annahme, dafs das Anion Kohlens. abspaltet u. dafs die Abspaltung durch Wasserstoffionen katalytisch bewirkt wird. Die *Dihydroxyfumarsäure* ist bei 25° in der wss. Lsg. der β-Modifikation zu 86% dissociiert, woraus sich für 100 K der unsichere Wert 8,2 ergiebt. Für die *Dihydroxyweinsäure*, die in $^1/_{16}$ normaler Lsg. zu 35,8% binär dissociiert ist, ergiebt sich 100 K = 1,24. Wegen der allmählichen Abspaltung von *Tartronsäure*, deren K zu 0,5 bestimmt wurde, nimmt der scheinbare Wert von 100 K der Dihydroxyweinsäure allmählich ab. (J. Chem. Soc. London **73**. 483—90. Juni. Cambridge.) BODLÄNDER.

Enrico Rimini, *Über eine neue Farbenreaktion des Acetaldehyds.* Die Farbenerscheinung, welche L. SIMON jüngst beim Zusammenbringen von Acetaldehyd, Trimethylamin und Nitroprussidnatrium beobachtete, verdankt ihre Entstehung nicht dem Trimethylamin selbst, sondern dessen Verunreinigung durch sekundäre Basen. In der That tritt diese Blaufärbung mit allen sekundären Basen der Fettreihe und denjenigen von ringförmiger Konstitution ein, welche durch völlige Hydrierung den aromatischen Charakter verloren haben. (Annali Farmacoterapia e Ch. **1898**. 249—51. Juni. 27/3. Rom. Lab. d. Sanità Publica. Dir. gen. dell'Aministr. civile.) FROMM.

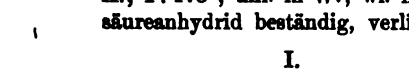
Frank K. Cameron u. **H. A. Holly**, *Acetonchloroform. Erste Mitteilung.* WILLGERODT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2456) fand, dafs Aceton mit Chlf. in Ggw. von festem Ätzkali festes *Acetonchloroform* der Formel $(CH_3)_2C\cdot CCl_3OH$ giebt, dafs aber daneben noch eine Fl. von Kp. 170° entsteht, die gleiche Zus. besitzt, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. WILLGERODT und GENIESER (J. pr. Chem. [2] **37**. 351; C. **88**. 829) fassen die Fl. als isomeres Acetonchloroform auf. Während festes Acetonchloroform bei Ausschlufs von W. konstanten Kp. 166,4° besitzt u. aus dem Destillat beim Abkühlen leicht erstarrt und unveränderten F. 91—92° besitzt, sd. Aceton, welches etwas W. enthält in seiner Hauptmenge bei 174° u. das Destillat erstarrt auch bei der stärksten Abkühlung nicht. Die Vff. schliefsen daraus, dafs flüssiges Acetonchloroform gar nicht existiert, sondern dafs die nicht erstarrende Fl. ein Gemisch von festem Acetochloroform mit Aceton und W. ist. Acetonchloroform ist weifs, krystallinisch, ll. in den meisten organischen Fll., kaum l. in k. W., zl. in h. W. F. liegt wenig oberhalb 97°. Bei Ggw. von W. variiert der F. zwischen 76 und 82°. Das Molekulargewicht wurde nach der Siedepunktsmethode in Aceton und Bzl. bestimmt; es entspricht ebenso wie die von WILLGERODT bestimmte DD. der

Formel $(CH_3)_2COCHCl_2$. Das gesamte Verh. der Verb. spricht dagegen, sie als einfaches Additionsprod. aufzufassen; sie kann durch einfache Mittel nicht in ihre Bestandteile zerlegt werden.

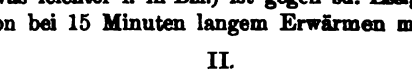
Wenn man Acetonchloroform aus W. oder wasserhaltigen Lösungsmitteln krystallisiert, erhält man Krystalle, deren F. unbestimmt ist, aber tiefer liegt als 97° u. bis auf 75,2° sinkt. Die Zus. der Krystalle von niedrigerem F. entspricht keinem bestimmten Hydrat. Wenn man zu geschmolzenem, wasserfreiem Acetonchloroform W. giebt, wird der F. kontinuierlich erniedrigt, bis er auf 75,2° fällt. Setzt man dann noch mehr W. zu, so ändert sich der F. nicht weiter, sondern es treten zwei fl. Schichten auf. 75,2° ist also ein Quadrupelpunkt für feste Krystalle, wss. Lsg., Acetonlsg., Dampf. Zwischen 75,2°, bei welcher Temperatur die wasserhaltigen Krystalle schm. und 92° konnte kein Umwandlungspunkt mehr aufgefunden werden. Es existiert also kein bestimmtes Hydrat. Das W. ist in den Krystallen wahrscheinlich in Form einer festen Lsg. wie in den Zeolithen enthalten. Bei 75,2° liegt ein Gleichgewicht zwischen zwei fl. Lsgg., einer festen Lsg. u. Dampf vor. (The Journ. of Physical. Chem. **2**. 322—35. Mai. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über Tetrahydropyronverbindungen.* Während CLAISEN (LIEBIG's Ann. **223**. 137; C. **84**. 522) bei der Kondensation von Aldehyden mit Aceton ungesättigte Ketone der Form $R{\cdot}CH{:}CH{\cdot}CO{\cdot}CH{:}CH{\cdot}R$ erhielt, gelangten. — Der Erfahrung gemäfs, dafs Substituenten die Ringschliefsung erleichtern. — der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 994; C. **96**. I. 1094) vom Acetondicarbonsäureester und VORLÄNDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1352; C. **96**. II. 94) von alkylierten Acetonen aus zu Hydropyronderivaten, deren Ring allerdings leicht durch Erwärmen mit alkoh. HCl aufzusprengen war. Von den aromatischen Aldehyden geben nur solche, deren Substituent neutral ist (z. B. OCH_3), Hydropyrone, bei Anwesenheit eines sauren Substituenten (z. B. NO_2, Cl) entstehen dagegen lediglich ungesättigte Ketone. — Läfst man das mit HCl gesättigte Gemisch von 1 Mol. Acetondicarbonsäure, $HOOC{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$, u. 2 Mol. Methylsalicylaldehyd, $CH_3O{\cdot}C_6H_4{\cdot}CHO$, mit dem gleichen Vol. Essigs. verd., über Nacht stehen, so bildet sich, analog wie beim Benzaldehyd (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2081; C. **98**. I. 42), zunächst eine β-Ketons. (I), die aber schon beim Erwärmen auf dem Wasserbad CO_2 abgiebt u. in das *Di-o-methoxyphenyl-tetrahydropyron* (II) übergeht. Letzteres (Kryst. aus A.; F. 173°; unl. in W.; wl. in A., Lg.; etwas leichter l. in Bzl.) ist gegen sd. Essigsäureanhydrid beständig, verliert aber schon bei 15 Minuten langem Erwärmen mit

I.



II.



alkoh. Salzs. 1 Mol. H_2O und geht in *Di-o-methoxybenzal-aceton*, $CH_3O{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH{:}CH{\cdot}CO{\cdot}CH{:}CH{\cdot}C_6H_4{\cdot}OCH_3$, über. Gelbe Schuppen aus A.; F. 123°; unl. in W.; zll. in k. A. — Vereinigt sich in $CHCl_3$ mit Br zu dem *Tetrabromid*, $C_{19}H_{18}O_3Br_4$; weifse Krystalle aus $CHCl_3$ + A.; F. 174°; ll. in $CHCl_3$; wl. in A. — Aus Acetondicarbons. u. p-Nitrobenzaldehyd entsteht zunächst die in W. unl., in A. ll. β-Ketons. $NO_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH(OH)CH(CO_2H){\cdot}CO{\cdot}CH(CO_2H){\cdot}CH(OH){\cdot}C_6H_4{\cdot}NO_2$, diese geht bei 100°, unter Verlust von CO_2 u. H_2O, in *Di-p-nitrobenzal-aceton*, $NO_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH{:}CH{\cdot}CO{\cdot}CH{:}CH{\cdot}C_6H_4{\cdot}NO_2$, über, welches man direkt durch Zufügen einiger Tropfen NaOH zur wss.-alkoh. Lsg. von 5 Tln. p-Nitrobenzaldehyd u. 1 Teil Aceton gewinnen kann. Gelbe Krystalle aus Essigsäureanhydrid; F. 254°; wl. — Tetrabromid, $C_{17}H_{12}N_2O_6Br_4$. Weifse Krystalle aus Essigsäureanhydrid; F. 289°; swl. — *Di-m-nitrobenzal-aceton*, $C_{17}H_{12}N_2O_5$, aus Acetondicarbons. und m-Nitrobenzaldehyd; F. 239°. — *Di-m-chlorbenzal-aceton*, $ClC_6H_4{\cdot}CH{:}CH{\cdot}CO{\cdot}CH{:}CH{\cdot}C_6H_4Cl$, aus Acetondicarbons. und m-

Chlorbenzaldehyd; F. 123°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1508—12. 27/6. [13/6.] Univ. Odessa.) STELZNER.

Gabriel Bertrand, *Über die biochemische Darstellung des Dioxyacetons (Propandiolons).* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 502—7. 20/6. — C. **98**. I. 884. 985.) HESSE.

C. F. Cross, E. J. Bevan u. Claude Smith, *Die Kohlehydrate des Gerstenstrohs.* (J. Chem. Soc. London **73**. 459—63. Juni. — C. **98**. I. 1178.) BODLÄNDER.

C. F. Cross, E. J. Bevan u. Claude Smith, *Reaktionen der Kohlehydrate mit Wasserstoffsuperoxyd.* (J. Chem. Soc. London **73**. 463—72. Juni. — C. **98**. II. 19.) BODLÄNDER.

E. Winterstein, *Über die aus Chagual-Gummi entstehenden Glucosen (inaktive Galaktose und Xylose).* Die bisher untersuchten, von dikotylen Pflanzen stammenden Gummisorten erwiesen sich als Anhydride von Glucosen (Galaktose, Xylose, Arabinose), denen gelegentlich andere, nicht näher charakterisierte Substanzen beigemengt waren; Vf. hat jetzt das von einer chilenischen monokotylen Puya-Art stammende *Chagual-Gummi* analysiert. Dasselbe löst sich in viel sd. W. zum Teil auf; diese Lsg. wurde von A. und FEHLING'scher Fl. gefällt, ohne von letzterer reduziert zu werden, und drehte schwach rechts. Bei der Oxydation mit Salpeters. der D. 1,15 entstanden 21,25% *Schleimsäure*, $HOOC\cdot[CH_2\cdot OH]_4\cdot COOH$, und bei der Dest. mit 12%ig. Salzs. 23,95% *Furfurol*, $C_4H_3O\cdot CHO$, entsprechend 28,47% Galaktose und 45,29% Pentose. — Bei der Hydrolyse des Gummis durch 4—5stündiges Kochen mit der 20fachen Menge 5%ig. Schwefels. wurden reichliche Mengen eines in A. unl. Körpers noch unbekannter Zus., daneben *Xylose*, $C_5H_{10}O_5$, und mit etwas d-Galaktose verunreinigte *i-Galaktose*, $C_6H_{12}O_6$, erhalten, deren Trennung durch Behandlung des Gemisches mittels A. von verschiedener Stärke gelang. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1571—73. 27/6. [13/6.] Agrikulturchem. Lab. von Prof. E. SCHULZE. Zürich.) STELNZER.

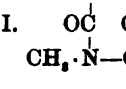
Otto Ruff, *Über die Verwandlung der d-Glukonsäure in d-Arabinose.* Den Abbau der Glucosé, $C_6H_{12}O_6$, bezw. des nächsten Oxydationsprod. derselben, der *Gluconsäure*, $C_6H_{12}O_7$, zur Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, hat Vf. auf folgenden Wegen durchgeführt: durch Einw. von basischem Ferriacetat auf d-glucons. Ca im Sonnenlicht oder bei Ggw. von H_2O_2 (Oxydationsmethode von FENTON u. HORSTMANN, Chem. News **73**. 194; C. **96**. I. 1226), sowie durch Einw. von Br auf das in W. gel. Ca-Salz bei Anwesenheit von Bleicarbonat. — Die d-Arabinose wurde in Form ihres bisher unbekanntem *Oxims*, $C_5H_{10}O_4(:N\cdot OH)$ isoliert; farblose, prismatische, mehr oder weniger dicke Blättchen aus Methylalkohol; F. 138—139°; zers. bei höherer Temperatur lebhaft unter Entw. von HCN; zll. in k. A.; zeigt Multirotation; Endwert: $[\alpha]_D$ in 8%ig. wss. Lsg. — 1,12°; $[\alpha]_D^{20}$ — 13,23°. — *d-Arabinose-Osazon*, $C_5H_8O_2(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$, schm., erst aus Bzl., dann aus viel W. umkrystallisiert, bei 162—163°. — Das *l-Arabinose-Oxim*, $C_5H_{10}O_4(:N\cdot OH)$, lieferte aus Methylalkohol Krystalle der gleichen Form und von demselben F. wie das d-Arabinoseoxim; es zeigt ebenfalls Multirotation; der Wert für $[\alpha]_D$ in 8%ig. wss. Lsg. sank innerhalb 24 Stunden von +3,85° auf +1,13°, wo er konstant wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1573—77. 27/6. [16/6.] I. Berl. Univ.-Lab.) STELZNER.

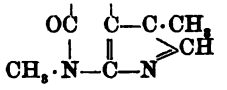
Harold Johnson, *Hydrolyse von Stärke durch Säuren.* (J. Chem. Soc. London **73**. 490—502. Juni. — C. **98**. I. 1292.) BODLÄNDER.

James F. Norris, *Einige selenhaltige Doppelsalze.* Es sind bereits zahlreiche Halogeniddoppelsalze bekannt, welche aliphatische Amine enthalten. Vf. stellt solche aus Selentetrabromid und Selenoxychlorid dar, da Selentetrachlorid keine Doppelsalze bildet. Es zeigt sich auch hier, daſs die Salze mit substituiertem Ammoniak

komplexer sind, als die Ammoniak- oder Alkalidoppelsalze. Bemerkenswert ist der Einfluſs der Alkyle auf die Beständigkeit der Salze. *Trimethylaminsalze. Chloride*, $SeOCl_2(CH_3)_3NHCl$. Man läſst gleiche Mol. Selentetrachlorid u. Trimethylamin, gel. in starker Salzs. 6 Wochen im Exsikkator stehen. Krystalle, sll. in W., Salzs. u. A., unl. in Ä. Farblose, monokline Platten aus HCl-haltigem A.-Ä. — $SeOCl_2 \cdot SeO_2 \cdot 2(CH_3)_3NHCl \cdot H_2O$. Analog erhalten aus 2 Mol. $SeCl_4$ und 1 Mol. Base. Farblose, halb durchsichtige Platten. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man die vorige Verb. aus A.-Ä. ohne HCl umkrystallisiert. *Bromide*, $SeBr_4 \cdot SeOBr_2 \cdot 2(CH_3)_3N \cdot HBr$. Aus 2 Mol. $SeBr_4$ u. 1 Mol. Base, durch Verdampfen der Lsg. in Bromwasserstoffsäure. Lange, rote Nadeln. — $SeBr_4 \cdot 2(CH_3)_3NHBr$. Entsteht bei Ggw. eines groſsen Überschusses von Base. Beim Eindampfen krystallisiert zuerst ein Gemisch mit dem vorigen Salze, dann im Exsikkator reines Salz. Rote Oktaëder. — $SeBr_4 \cdot 2[(CH_3)_3 \cdot NHBr_2]$. Durch Einw. von Brom auf das Salz $SeBr_4 \cdot SeOBr_2 \cdot 2(CH_3)_3NHBr$. Dunkelrotes Pulver, l. in W. unter Bromentw. An trockener Luft beständig. Läſst sich aus bromhaltiger Bromwasserstoffs. umkrystallisieren. — $SeBr_4 \cdot 2[(CH_3)_3NHBr_2](CH_3)_3N \cdot HBr$. Aus einer bromhaltigen Lsg. von 5 Mol. Base und 1 Mol. $SeBr_4$ in HBr. Rote Krystalle. Beim Lösen in W. werden 2 Atome Br frei. — *Dimethylaminsalze. Chloride.* $2SeOCl_2 \cdot 3(CH_3)_2NH \cdot HCl$. Aus 2 Mol. $SeCl_4$ und 1 Mol. Base in starker Salzs. Monokline Prismen, sll. in W., A. und Salzs., unl. in Ä. — $SeO_2(CH_3)_2NH \cdot HCl$. Durch Umkrystallisieren des vorigen Salzes aus A.-Ä. oder direkt aus 5 g SeO_2 u. 3,7 g Base in W. u. wenigen Tropfen überschüssiger HCl. Farblose Prismen. — *Bromide*, $2SeBr_4 \cdot SeBr \cdot 3(CH_3)_2NH \cdot HBr$. Bei Ggw. eines groſsen Überschusses von $SeBr_4$, in starker HBr-S. Dunkelbraune Platten. Wird durch W. zersetzt unter Fällung von Selen. — $SeBr_4 \cdot 2(CH_3)_2NH \cdot HBr$. Aus 1 Mol. $SeBr_4$ und 2 Mol. Base in verd. HBr-S. Rote, prismatische Nadeln. — $SeBr_4 \cdot 2[(CH_3)_2NHHBr_2]$. Wird analog erhalten wie das entsprechende Trimethylaminsalz. Dunkelrote Nadeln. — $SeBr_4 \cdot 2[(CH_3)_2NH \cdot HBr_2] \cdot (CH_3)_2NH \cdot HBr$. Eine Lsg. von 1 Mol. $SeBr_4$ u. 6 Mol. Base in starker HBr-S., wird eingedampft u. dann mit Brom versetzt. Lange, tiefbraune prismatische Krystalle. (Amer. Chem. J. **20**. 490—508. Juni.) POSNER.

H. Clemm, *Über ein neues Oxydationsprodukt des Theobromins.* Bei der Oxydation der β(7,9)-Dimethylharns. mit $KClO_3$ + HCl entsteht ein Abkömmling der Mesoxals., die Oxy-β-dimethylharns. (FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1780); ein Isomeres dieses Körpers, die *Oxy-3,7-dimethylharnsäure*, $C_7H_{10}N_4O_5$, bildet sich als Nebenprod. bei der Darst. des Methylalloxans (I.) durch Oxydation des Theobromins (II.) mit $KClO_3$ + HCl; man erhält ca. 10% des neuen Prod., wenn man unter

I. 

II. 

Erwärmung auf 40—50° allmählich $2^1/_2$ Tle. $KClO_3$ in die Suspension von 5 Tln. Theobromin in einem Gemisch von 8 Tln. konz. HCl u. 15 Tln. W. einträgt. Krystalle aus 12 Tln. sd. W.; F. 201—203° unter Zers.; wl. in sd. A., $CHCl_3$; zl. in sd. Eg.; ll. in Alkalien; wl. in konz. Salzs.; konz. w. Salpeters. zers. die Substanz, giebt aber keine Murexidrk.; beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in *Methylharnstoff*, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, und *Mesoxalsäure*, $HOOC \cdot C(OH)_2 \cdot COOH$, ein, deren *Phenylhydrazon*, $C_9H_8N_2O_4$, rasch erhitzt, sich gegen 174° zers. — Durch längeres Erhitzen mit W. auf 100° geht die Oxy-3,7-dimethylharns. in *Isooxy-3,7-dimethylharnsäure*, $C_7H_{10}N_4O_5$, über; derbe, monokline Krystalle aus W., die von O. TIETZE krystallographisch untersucht wurden; l. in $^3/_4$ Tln. sd. W.; wl. in sd. A., $CHCl_3$; sll. in Eg., Alkalien, w. Mineralss.; die Spaltung mit $Ba(OH)_2$ ergiebt ebenfalls Me-

thylharnstoff und Mesoxalsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1450—53. 27/6. [8/6.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XIV. Mitteilung. Über Molekülverbindungen der Zinntetrahalogenide und der Zinnalkyle von* **P. Pfeiffer**. Im theoretischen Teile führt Vf. zunächst an dem Beispiel der Metallammoniakverbb. aus, wie auf physikalisch-chemischem Wege der Nachweis gelungen ist, daſs in gewissen Verbb. Metallatome, deren Sättigungsvermögen — ausgedrückt durch die Valenzzahl — befriedigt erscheint, doch noch weitere Atomkomplexe direkt und stabil zu binden vermögen. Es ist dies der Fall bei den Verbb.:

$$Pt\overset{(NH_3)_2}{Cl_4};\qquad Cr\overset{(NH_3)_2}{(SCN)_3}\overset{}{(OH_3)_3};\qquad Co\overset{(NO_2)_3}{(NH_3)_3},$$

bei welchen kein Atom oder Radikal mehr als Ion auftritt. Bei gewissen sogen. Molekül- oder Additionsverbb. kann man zu einem analogen Resultat auch auf rein chemischem Wege kommen, wie an dem Beispiel der Additionsverbb. von BCl_3 und BF_3 gezeigt wird. Bei diesen kommt man auf Grund ihres chemischen Verhaltens ebenfalls zu dem Resultat, daſs nur das Boratom die Bindung der additionell hinzutretenden Atome, resp. Radikale übernehmen kann, so daſs die Konstitution dieser Verbb. $F_3B{\cdot}NH_3$; $F_3B{\cdot}O(C_2H_5)_2$; $F_3B{\cdot}FK$; $Cl_3B{\cdot}NC{\cdot}CH_3$ etc. zu formulieren ist. Auch hier geht also die Zahl der direkt an das Metallatom gebundenen Gruppen über die Valenzzahl hinaus. Eine ähnliche Beweisführung, wie sie hier aus den bereits vorhandenen experimentellen Daten für das Bor abgeleitet wird, führen nunmehr die Vf. für die Molekülverbb. der Zinntetrahalogenide, SnX_4, der Zinndialkylverbb., $Sn\overset{X_2}{(C_nH_{2n+1})_2}$, der Zinntrialkylverbb., $Sn\overset{X}{(C_nH_{2n+1})_3}$, und der Zintetraalkylverbb., $Sn(C_nH_{2n+1})_4$, durch. Als Ergebnis ist zu konstatieren, daſs die Fähigkeit zur B. von Anlagerungsverbb. um so geringer wird, je mehr Alkyle eintreten, u. daſs ferner die Zahl der angelagerten Moleküle unabhängig ist von der Anzahl der vorhandenen Halogenatome, worin Vff. einen Beweis dafür sehen, daſs die Bildungsursache der Molekülverbb. nicht in der Bindefähigkeit der Halogenatome zu suchen ist. In der überwiegenden Anzahl der Fälle ist die Zahl der angelagerten Moleküle gleich zwei, speziell bei allen denjenigen Molekülverbb., bei denen Einlagerungen, wie sie bei den Hydraten und Metallammoniaksalzen oft konstatiert werden, ausgeschlossen sind. Es wird daraus der Schluſs gezogen, daſs auch das vierwertige Zinn mehr Radikale zu binden vermag, als seine Valenzzahl voraussehen läſst.

Experimenteller Teil. Im Folgenden werden die ausgeführten Verss. nur kurz wiedergegeben. I. Zinndiäthylsalze und ihre Additionsverbb. Das als Ausgangsprod. dienende *Zinndiäthyljodid* wurde nach CAHOURS aus Jodäthyl und Zinnfolie durch Erhitzen auf 150° dargestellt und durch mehrfaches Ausfällen mit W. aus der methylalkoh. Lsg. gereinigt. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Ä. ergab die einfache Formel. Die anderen Salze wurden aus dem Oxyd dargestellt, welches man nach den Angaben von CAHOURS durch Einw. von Ammoniak auf das Jodid erhält. Das Chlorid, Bromid und Sulfat sind bekannt. Wie eine Molekulargewichtsbestimmung ergab, ist das Sulfat in wss. Lsg. zu einem groſsen Teil in die Ionen $Sn(C_2H_5)_2$ u. SO_4 dissociiert. Analog verhalten sich nach Leitfähigkeitsbestimmungen von MIOLATI das Jodid und Chlorid. Das bisher noch unbekannte Phosphat, $Sn\overset{(C_2H_5)_2}{PO_4H}$, bildet farblose Nadeln. Mit Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium geben die Zinndiäthylsalze Ndd. von Carbonat und Sulfid, welche im Überschuſs des Fällungsmittels l. sind und durch SS. wieder ausgefällt werden. Von Additionsverbb. wurden dargestellt: 1. *Dichlorodiäthyldipyridinzinn*,

$SnCl_2(C_2H_5)_2(NC_5H_5)_2$, grofse, durchsichtige Prismen, F. gegen 130°, l. in h. A. und Lg., unl. in Ä., wl. in Bzl., verliert an der Luft Pyridin. — 2. *Dibromodiäthylpyridinzinn*, $SnBr_2(C_2H_5)_2(NC_5H_5)_2$, analog I., F. gegen 140°, Prismen, oft zu rhombischen Tafeln vereinigt. — 3. *Dijododiäthyldipyridinzinn*, $SnJ_2(C_2H_5)_2(NC_5H_5)_2$, sehr unbeständig, weifse, prismatische Krystalle, F. gegen 117°, ll. in A., l. in Bzl. u. Lg. — 4. Mit Anilin liefsen sich einheitliche Additionsverbb. nicht erhalten. — 5. *Dichlorodiäthyldiamminzinn*, $SnCl_2(C_2H_5)_2(NH_3)_2$, durch Einw. von NH_3-Gas auf die äth. Lsg. von Zinndiäthylchlorid, amorphes, weifses Pulver, unl., wird durch W. zersetzt. — 6. *Dijododiäthyldiamminzinn*, $SnJ_2(C_2H_5)_2(NH_3)_2$, analog dem vorigen.

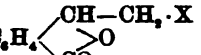
II. Verss. mit Zinntriäthyljodid, Zinntetraäthyl, Zinntetraphenyl und Bleitetraphenyl. Zinntriäthyljodid und Zinntetraäthyl wurden nach Ladenburg's Angaben aus Zinnnatrium u. Jodäthyl dargestellt. Durch fraktionierte Dest. läfst sich das Zinntetraäthyl nicht ganz vollständig vom Triäthyljodid befreien. Es gelingt dies leicht durch Einw. von NH_3-Gas auf die äth. Lsg., wobei $Sn(C_2H_5)_3J \cdot 2NH_3$ ausfällt. Bereits bekannt sind die Additionsverbb. $Sn(C_2H_5)_3J \cdot 2NH_3$, $Sn(C_2H_5)_3J \cdot 2C_5H_{11}NH_2$ u. $Sn(C_2H_5)_3J \cdot 2C_6H_5NH_2$. Das Anilinsalz wurde von neuem dargestellt und sehr beständig gefunden. — Pyridin wirkt auf Zinntriäthyljodid nicht ein. — Das Zinntetraäthyl vermag überhaupt keine Additionsverbb. mehr zu bilden. Ebensowenig gelang es, solche Verbb. vom Zinntetraphenyl oder vom Bleitetraphenyl zu erhalten.

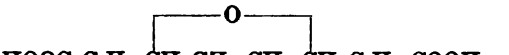
III. Additionsverbb. des Zinntetrachlorids und Zinntetrabromids. 1. *Tetrachlorobisdimethylsulfidzinn*, $SnCl_4[S(CH_3)_2]_2$, aus wasserfreiem Zinnchlorid u. Methylsulfid. Weifse, krystallinische, zerfliefsliche M., aus Methylsulfid umkrystallisiert. — 2. *Tetrachlorobisdiäthylsulfidzinn*, $SnCl_4[S(C_2H_5)_2]_2$, F. 101—102°, zerfliefslich; zersetzt sich mit W. — 3. *Tetrachlorobisdiisoamylzinn*, $SnCl_4[S(C_5H_{11})_2]_2$, F. 64°. — 4. *Tetrabromobisdimethylsulfidzinn*, $SnBr_4[S(CH_3)_2]_2$, intensiv gelbe M., F. 85—87°. — 5. *Tetrabromobisdiäthylsulfidzinn*, $SnBr_4[S(C_2H_5)_2]_2$, F. 84°. — 6. *Tetrabromobisdiisoamylsulfidzinn*, $SnBr_4[S(C_5H_{11})_2]_2$, F. 45—46°. — 7. *Tetrachlorodipyridinzinn*, $SnCl_4(NC_5H_5)_2$, amorph, weifs, unl. — 8. *Tetrabromodipyridinzinn*, $SnBr_4(NC_5H_5)_2$?, weifse, zers. M. — Auch A. lagert sich an die Zinntetrahalogenide an; hier findet aber gleichzeitig Umlagerung unter Abspaltung von Halogenwasserstoffs. statt. — 9. $SnCl_3OC_2H_5 \cdot OHC_2H_5$, aus absol. A. und $SnCl_4$ bei —10°, ein weifses, krystallinisches Pulver, bereits von G. Fischer untersucht. — 10. $SnBr_3 \cdot OC_2H_5 \cdot OHC_2H_5$. — 11. $SnBr_3 \cdot OC_5H_{11} \cdot OHC_5H_{11}$.

Zum Schlufs geben Vff. eine Übersicht der bisher bekannten, resp. neu dargestellten Additionsprodd. der Verbb. des vierwertigen Zinns. (Z. anorg. Ch. **17**. 82 bis 110. 28/5. [24/2.] Zürich. Univ.-Lab.) Meyer.

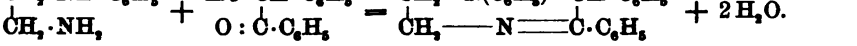
S. Gabriel u. **Georg Eschenbach**, *Notizen*. I. *Über Tetrahydrofurandibenzoësäure*. Nach Unterss. von Gabriel u. Michael (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 2203; C. **78**. 149), Gabriel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3480), sowie Gabriel u. Posner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2503; C. **94**. II. 754) geben Oxy-o-carbonss. der Formel $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot X$, leicht W. ab und gehen in Laktone vom Typus I. über, während die Alkalisalze derselben SS. bei hoher Temperatur W. verlieren unter B. ungesättigter SS., $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot X$. Man hätte demgemäfs erwarten sollen, dafs das Na-Salz der *Äthylenbenzhydrylcarbonsäure*, $NaOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot COONa$, analog die zweifach ungesättigte S. $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ geben würde. Dieses Salz verhält sich jedoch abweichend, während es bei 212° anscheinend unverändert bleibt, schäumt es bei 310° auf und liefert, unter Abgabe von nur 1 Mol. H_2O, das Na-Salz der *Tetrahydrofurandibenzoësäure* (II.), welche aus A., Nitrobenzol oder Eg. in spitzen Nädelchen, bezw. feinen, zu Ballen vereinigten Spiefsen vom F. 208—210° herauskommt. — Ba-

Salz, $C_{18}H_{14}O_6Ba + 3H_2O$. Wasserklare, flache Prismen oder kurze Säulen; wird bei 130° wasserfrei. — Ag-Salz, $C_{18}H_{14}O_6Ag_2$. Mikrokrystallin. weifser Nd. aus W.

I. 

II. 

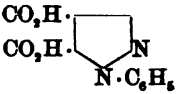
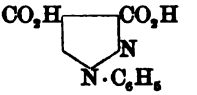
II. Die *Einwirkung von Benzoin auf Äthylenphenyldiamin* führt, analog wie aus Alphyl-o-diaminen und Benzoin Dihydrochinoxaline entstehen (O. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 720; C. **91**. I. 750) zu einem *Triphenyltetrahydropyrazin:*



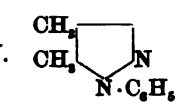
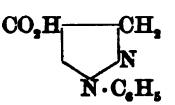
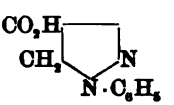
Die Rk. wurde durch $^3/_4$-stünd. Erhitzen von 1,5 g Benzoin mit 1 g Äthylenphenyldiamin (Gabriel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2225; C. **89**. II. 685) auf 145 bis 155° ausgeführt; das Triphenyltetrahydropyrazin krystallisiert aus Amylalkohol in gelben Nadeln, die von ca. 110° an sintern und erst bei 150° klar geschm. sind. — Chlorhydrat, $C_{22}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$. Farblose, breite, zu Drusen vereinigte Nadeln aus A. + Salza.; F. 224°; wird beim Kochen mit W. zerlegt. — Über ein isomeres Triphenyltetrahydropyrazin vgl. Garzino, Atti R. Accad. dei Roma **1891**. II. 213; Atti R. Accad. Torino **27**; Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 956; **26**. Ref. 93; C. **92**. I. 204; **93**. I. 213.

III. Beim etwa halbstünd. Erhitzen von *o-Cyanbenzylcyanid*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$, mit *Benzaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CHO$, in Ggw. weniger Tropfen Piperidin auf 150° bildet sich *o-α-Dicyanstilben*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : CH \cdot C_6H_5$. Verfilzte Nädelchen aus A.; F. 125,5°; wl. in Lg., Ä.; sll. in $CHCl_3$, Bzl., Xylol, w. Essigester, Eg.; wird beim Kochen mit HBr (D. 1,47) langsam unter Abspaltung von Benzaldehyd zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1578—83. 27/6. [28/3.*] I. Berlin. Univ.-Lab.) Stelzner.

L. Balbiano, *Über die Pyrazolcarbonsäuren.* L. Claisen hat (Liebig's Ann. **295**. 301; C. **97**. I. 974) die *1-Phenyl-4.5-dicarbopyrazolsäure* (I.), F. 215—216°, deren Methylester bei 75—76° schm., beschrieben und deren Konstitutionsformel erwiesen. Dieselbe Konstitution haben Balbiano und Severini (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **1**. II. 195; C. **92**. II. 968) einer anderen Verb. zugewiesen, welche durch Oxydation des 1-Phenylmethyläthylpyrazols entsteht. Diese Differenz veranlafst Vf. zu erneuter Unters. der Frage, welche ergiebt, dafs dem Oxydationsprod. des Phenylmethylmethyläthylpyrazols, F. 234°, dessen Dimethylester bei 97—98°

I.  II.  III.

schm., die Formel II. zuzuschreiben ist. Der ganze Irrtum ist veranlafst durch den Umstand, dafs Balbiano und Severini das *1-Phenyldimethylpyrazol* als eine einheitliche Verb. betrachtet haben, während sie ein Gemenge der Verbb. III. und IV. ist. Wird dieses Gemenge oxydiert, so erhält man die *1-Phenyl-3-methyl-4-carbo-*

IV.  V.  VI. 

pyrazolsäure (V.), F. 194—195°, welche von Oxydationsmitteln kaum weiter angegriffen wird, neben der auch von Claisen beschriebenen *1-Phenyl-5-methyl-4-carbopyrazolsäure* (VI.), F. 166°, welche zur Dicarbonsäure weiter oxydiert werden kann

Die von Vf. und SEVERINI ehedem beschriebene Methylcarbons., F. 134°, ist ein Ge menge der SS. V. und VI.

Die S. VI. geht endlich durch weitere Oxydation in die S. I. über, die in alle Punkten mit der von CLAISEN beschriebenen identisch ist. (Gaz. chim. ital. **28**. 382—90. 25/6. [16/5.] Rom. Univ.-Inst. f. pharmaz. Ch.) FROMM.

Paul Cohn, *Über die Bildung zweier neuer Kohlenwasserstoffe.* Im Anschlu an frühere Unterss. (Monatshefte f. Chemie **16**. 267; C. **95**. II. 91) hat Vf. versuch die Konstitution des Cyclophenylenbenzylidenoxyds $C_6H_4\diamond^{CHC_6H_5}_{O}$ mit Hilfe sein Spaltungsprodd. sicherzustellen, und dabei zwei neue KW-stoffe von den Formel $C_{21}H_{20}$ und $C_{28}H_{28}$ aufgefunden, die Vf. als *symmetrisches Triphenylpropan*, resp. a *symmetrisches Tetraphenylbutan* anspricht. Die Zers. des Cyclophenylenbenzyliden oxyds durch HJ verläuft demnach folgendermaßen:

$$3C_6H_4\diamond^{CHC_6H_5}_{O} + 8HJ = 3C_6H_5OH + C_{21}H_{20} + 8J.$$

Experimenteller Teil. 10 g Cyclophenylenbenzylidenoxyd oder auch Phen benzylamin (o-Oxybenzhydrylamin), $OHC_6H_4CHNH_2C_6H_5$, werden im Paraffinbad mit 40—50 ccm rauchender HJ und 5 g rotem P im Einschmelzrohr auf 140—150 erhitzt. Nach dem Ausäthern wird der alkal. gemachte Röhreninhalt mit Wasse dampf destilliert, wieder mit Ä. aufgenommen, der beim Verdunsten den KW-stof $C_{21}H_{20}$, dickes Öl von angenehmem Geruch, hinterläßt. Unter den gleichzeitig ent stehenden komplizierten zusammengesetzten KW-stoffen isolierte Vf. in dem im Va kuum zwischen 200 u. 360° übergegangenen Teil laut Analyse einen KW-stoff, $C_{28}H_{28}$ der als symmetrisches Tetraphenylbutan anzusprechen ist. (Österr. Chemiker-Ztg 1. 137—38. Wien.) ROTH.

C. Loring Jackson u. W. F. Boos, *Über die aus Natriumalkoholaten und Pikry chlorid erhaltenen gefärbten Verbindungen.* Für die aus Nitroverbb. und Natrium alkoholat erhaltenen Verbb. hatte VICTOR MEYER angenommen, daß dieselben durc Ersetzung eines Benzolwasserstoffes durch Natrium gebildet seien und demnach ei Molekül A. als Krystallalkohol enthielten. Diese Ansicht ist nicht haltbar, weil z. B die Verbb., $C_6H_2(NO_2)_3OCH_3 \cdot NaOCH_3$, selbst beim Erhitzen auf 130° nicht an Gewich verliert, auch wirkte, wie LOBRY DE BRUYN gezeigt hat, freies Natrium garnicht au Trinitrobenzol ein. Es muß daher angenommen werden, daß die Verbb. durc Addition von Natriumalkoholat entstanden sind. *Pikrinsäuremethylesternatriumme thylat*, $C_6H_2(NO_2)_3OCH_3 \cdot NaOCH_3$, entsteht beim Mischen einer konz. Lsg. vo Pikrylchlorid im Methylalkohol mit überschüssigem Natriumethylat. Schöne, schar lachrote Nadeln, wl. in W. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol tritt teil weise Zersetzung im Trinitroanisol ein. Die Verb. ist identisch mit der früher vo CLEMM (J. pr. Chem. [2] **1**. 156) erhaltenen. Mit SS. entsteht Trinitroanisol. – *Pikrinsäureäthylesternatriumäthylat*, $C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_5NaOC_2H_5$, entsteht beim Um krystallisieren der vorigen Verb. aus Äthylalkohol u. zeigt die gleichen Eigenschaften wie diese. *Pikrinsäurepropylesternatriumpropylat*, $C_6H_2(NO_2)_3OC_3H_7NaOC_3H_7$. Au konz. Lsg. von Pykrylchlorid in Bzl. und Natriumpropylat in Propylalkohol. Vo ähnlichen Eigenschaften, aber etwas heller rot gefärbt. Bei der Zers. mit SS. ent steht *Pikrinsäurepropylester*. Feine, fast farblose Nadeln. F. 43°, ll. in allen ge wöhnlichen Lösungsmitteln. *Pikrinsäureisoamylesternatriumisoamylat*, $C_6H_2(NO_2)_3$ $OC_5H_{11}NaOC_5H_{11}$, wird analog dargestellt. Orangerote, amorphe Substanz, welch von ihren Lösungsmitteln zersetzt wird, unl. in W. u. Bzl. Mit SS. entsteht *Pikrinsäureisoamylester*, $C_6H_2(NO_2)_3OC_5H_{11}$. Fast farblose, hexagonale Platten au

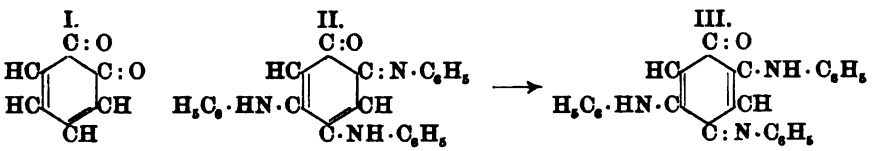
A., F. 68—69°. — *Pikrinsäurebenzylesternatriumbenzylat*, $C_6H_2(NO_2)_3OC_7H_7NaOC_7H_7$. Schöne, rote fluoreszierende Nadeln. Wird durch W. zersetzt unter B. von *Pikrinsäurebenzylester*, $C_6H_2(NO_2)_3OC_7H_7$. Fast farblose Krystalle aus A. F. 115°. *Pikrinsäuremethylesterbariumhydrat*, $[C_6H_2(NO_2)_3OCH_3]_2Ba(OH)_2 \cdot 10H_2O$, entsteht aus methylalkoh. Pikrylchloridlsg. mit wss. Lsg. von Bariumhydrat. Rote Nadeln. Das W. entweicht bei 110°. (Amer. Chem. J. **20**. 444—55. Juni. Chem. Lab. of Harvard College.) POSNER.

Ch. Moureu, *Über einige Acetale des Brenzcatechins*. Vf. hat untersucht, welche Einw. die bei dem unbekannten *Phenoloxyacetal*, $C_6H_4(OH)^1 \cdot (O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2)^2$, noch freie Phenolgruppe auf die Acetalgruppe ausübt. Das Phenoloxyacetal wird durch Erhitzen von 1 Mol. Mononatriumbrenzcatechin mit 1 Mol. Monochloracetal $CH_2Cl \cdot CH(OC_2H_5)_2$ auf 175° (Rohr) in Ggw. von absol. A. dargestellt. Als Nebenprod. wird das Diacetal, $C_6H_4[OCH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2^{1,2}$, erhalten, welches auf Grund seiner Unlöslichkeit in verd. NaOH von dem Brenzcatechin und dem Monoacetal getrennt wird. Das durch SS. aus der alkal. Lsg. ausgefällte, durch Waschen mit W. vom Brenzcatechin befreite Monoacetal ist ein schweres, selbst beim Destillieren im Vakuum zers. Öl. — Der entsprechende *Aldehyd*, $C_6H_4(OH)^1 \cdot (OCH_2CHO)^2$, wird durch Kochen des Acetals mit verd. H_2SO_4 dargestellt, schweres, dickes, farbloses Öl, Kp_{20}. 139°, wl. in k. A., l. in h. A., l. in Alkalien, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, zers. bei 225°, das hierbei entstehende Äthanbrenzcatechin polymerisiert sich. Der Aldehyd giebt eine kryst. Disulfitverb. — *Essigester des Aldehyds*, $C_6H_4(OCO \cdot CH_3)^1(OCH_2CHO)^2$, hat Kp_{20}. 141°, zers. bei 220°.

Einwirkung von Wärme auf das Monoacetal. Beim Erhitzen auf 210 bis 215° spaltet das Monoacetal A. ab unter B. von *Brenzcatechinäthoxyläthan*, $C_6H_4<^{O-CH_2}_{O-CH \cdot OC_2H_5}$, farbloses, mit Wasserdämpfen leichtflüchtiges Öl, Kp. 247°, D_0. 1,158. Bei Einw. von verd. sd. H_2SO_4 wird das Brenzcatechinäthoxyläthan unter B. eines mit dem oben beschriebenen identischen Aldehyds zers. — Das *Diacetal*, $C_6H_4[O \cdot CH_2 - CH(OC_2H_5)_2]_2$, wird durch Waschen mit verd. NaOH-Lsg. rein erhalten, ölige Fl., Kp_{20}. 195—197°, D_0. 1,061, wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 hydrolysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1656—58. [6/6.*].) HESSE.

Charles Moureu, *Über das Äthanbrenzcatechin und seine Derivate*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 507—11. 20/6. — C. **98**. II. 30.) HESSE.

C. Loring Jackson und **Waldemar Koch**, *Die Einwirkung des Jods auf das Bleisalz des Brenzkatechins*. Von der Beobachtung ausgehend, daſs bei der Einw. von J auf das Pb-Salz des Hydrochinons reichliche Mengen von *p-Benzochinon*, $O^1 : C_6H_4 : O^4$, entstehen, haben Vff. Vers. zur Gewinnung des *o-Benzochinons* (I.) angestellt, von welchem bisher nur die Tetrachlor- und Tetrabromderivate (ZINCKE,



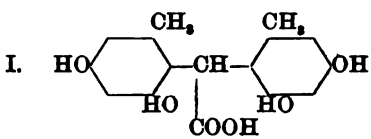
Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1777; C. **87**. 927) bekannt sind. — Als sie das gut getrocknete Pb-Salz des *Brenzkatechins*, $C_6H_4(OH)_2^{1,2}$ mit $CHCl_3$ mischten u. ungefähr die Hälfte der theoretischen J-Menge, ebenfalls in $CHCl_3$, zufügten, erhielten sie eine granatrote Lsg., die beim Abdampfen einen öligen Rückstand hinterlieſs, der nicht krystallisierte, sich auch nicht im Vakuum destillieren lieſs und von W. oder A. zers. wurde. Daſs die brenzkatechinfreie $CHCl_3$-Lsg. das gesuchte o-Chinon ent-

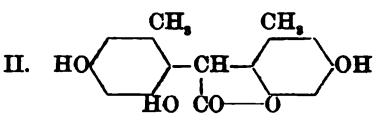
hielt, schlieſsen Vff. daraus, daſs beim Einleiten von HCl *Monochlorbrenzkatec* $C_6H_3Cl(OH)_2$, entstand, daſs $(NH_4)_2S$ Reduktion zu Brenzkatechin bewirkte, und beim kurzen Erwärmen der Fl. mit Anilin das *Dianilidochinonanil* (III.) entst welches aus dem primären Kondensationsprod. II. durch Umlagerung hervorgega ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1457—60. 27/6. [26/5.] Haward Universität C bridge U. S. A.) STELZNE

John Theodore Hewitt u. **Frank Dixon**, *Die Kondensation von Chloralhy und Orcin.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. **98**. I. 1294.) Die *S* $C_{16}H_{16}O_6$ wird durch Erwärmung von 2 Tln. Chloralhydrat, 2 Tln. Monokaliumsu und 3 Tln. Orcin in 12 Tln. W. während 16 Stdn. auf 100° dargestellt. Sie bi aus Aceton auf Zusatz von W. ein farbloses Pulver, das aus mkr. Prismen best swl. in k. W., zl. in h. W., l. in A., Bzl., CS_2 u. Aceton, unl. in PAe. Salze kon nicht erhalten werden. Die B. der S. erfolgt nach den Gleichungen:

$$2CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2 + CH(OH)_2CCl_3 = 2H_2O + [CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2]_2CH \cdot CCl_3$$
$$CH[CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2]_2CCl_3 + 2H_2O = 3HCl + CH[CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2]_2COOH$$

Die S. hat die Struktur I., das Lakton die Struktur II.





Da sich die COOH-Gruppe zwischen einer Methyl- und einer Hydroxylgru befindet, wird ihre Bewegungsfreiheit verringert, und sie kann weniger leicht Lakton bilden als ihre niedere Homologe $C_{14}H_{12}O_6$. Das *Lakton*, $C_{16}H_{14}O_6$, ist f los und hat F. 263°; es geht bei Auflösung in Alkalien sofort in Salze der S. ü Das *Triacetylderivat des Laktons* krystallisiert aus Essigäther in kleinen, farbl Prismen und ist unl. in W., wl. in KW-stoffen, ll. in Essigäther, CS_2, Eg. u. Ät benzoat. Das *Tribenzoylderivat des Laktons*, $C_{37}H_{26}O_8$, geht unter A. in das *Diben der Säure*, $C_{16}H_{14}O_6(C_7H_5O)_2$, über. Die Verb. hat saure Rk. und F. 204°. Sie unl. in W. und giebt ein zl. Silbersalz. (J. Chem. Soc. London **73**. 397—402. J East London, Technical College.) BODLÄNDE

Armand Valeur, *Bildungswärmen einiger Chinone mit hohem Molekulargew Thermochemie.* Über den Inhalt dieser Arbeit ist bereits früher (C. r. d. l'Acad. sciences **126**. 1148; C. **98**. I. 1191) berichtet worden. Nachzutragen sind folge thermochemische Daten:

	Verbrennungswärme pro Gramm	Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum	Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck	Bildungswärme
α-Naphtochinon	6984,0 cal.	1103,4 Cal.	1103,7 Cal.	+46,8 C
β-Naphtochinon	7025,5 „	1110,0 „	1111,3 „	+39,7
α-Naphtol	8247,7 „	1187,6 „	1188,5 „	+30,5
β-Naphtol	8259,8 „	1189,4 „	1190,3 „	+28,7
Anthrachinon	7442,2 „	1547,9 „	1548,5 „	+47,7
Phenanthrenchinon . . .	7439,7 „	1547,4 „	1548,0 „	+48,2
Retenchinon	8168,1 „	2156,4 „	2158,0 „	+91,4

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 512—15. 20/6.) HESS

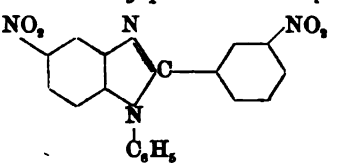
Armand Valeur, *Über die Chinonoxime. Thermochemie.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1205, vergl. **98**. I. 1232.) Nachzutragen sind folgende thermochemische Daten:

	Verbrennungswärme pro Gramm	Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum	Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck	Bildungswärme
Chinonoxim (Nitrosophenol)	5817,0 cal.	715,5 Cal.	715,4 Cal.	+22,9 Cal.
Thymochinonoxim (Nitrosothymol)	7454,3 „	1334,3 „	1335,3 „	+56,2 „
α-Naphtochinonoxim (α-Nitroso-α-naphtol)	6742,2 „	1166,4 „	1166,5 „	+18,0 „
β-Naphtochinonoxim (β-Nitroso-α-naphtol)	6762,2 „	1170,0 „	1170,4 „	+14,4 „
β-Naphtochinonoxim (α-Nitroso-β-naphtol)	6760,7 „	1169,6 „	1169,7 „	+14,8 „

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 515—17. 20/6.) HESSE.

F. Muttelet, *Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf monosubstituierte o-Diamine.* Ersetzt man bei den früheren Verss. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 865. 1026; C. **97**. II. 973; **98**. I. 245) das p-Nitrobenzoylchlorid durch die entsprechende m-Verb., so erhält man die den früheren p-Verbb. isomeren m-Derivate. — 1. *m-Nitrobenzenyl-p-nitro-o-amidophenylanilin* (I.) wird durch Erhitzen von 1 Tl. p-Nitro-o-amidophenylanilin, $NO_2 \cdot C_6H_5 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, mit 2 Tln. m-Nitrobenzoylchlorid auf 200—205° dargestellt, weiße Krystalle (aus h. Essigs.), F. 218—220°, fast unl. in A. — 2. *m-Nitrobenzenyl-p-nitro-o-amido-p-tolylanilin* (II.) wird in gleicher Weise, wie

I.



II. $NO_2C_6H_3 < \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ mit $C_6H_4 \cdot CH_3$ (p)

das vorstehende Prod. durch Erhitzen von p-Nitro-o-amido-p-tolylanilin mit 2 Tln. m-Nitrobenzoylchlorid dargestellt, feine Nadeln (aus Essigs.), F. 213—215°, wl. in neutralen Lösungsmitteln. Die Konstitutionsformel ist der des ersten Prod. analog. — Bei der Reduktion mit Sn in saurer Lsg. geben die Nitroprodd. Amidoverbb., welche später beschrieben werden sollen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 518 bis 519. 20/6.) HESSE.

F. Muttelet, *Über einige Amidoamidine* (IV.). Beim Erhitzen von Nitranilin, ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) mit Benzoylchlorid bis auf 170—180° entsteht *Benzoyldinitranilin*, $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, gelbe Krystalle (aus sd. Toluol), F. 220°. Bei der Einw. von Sn in saurer Lsg. giebt das Benzoyldinitranilin ein *Amidoamidin* von der Formel $NH_2 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} N \\ NH \end{matrix} > C \cdot C_6H_5$, rosenrote Krystalle (aus verd. A.), F. 286 bis 288° unter partieller Sublimation. Diese Base ist mit der von LAUTH (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 618; C. **97**. II. 285) beschriebenen Base $C_6H_4 < \begin{matrix} N \\ NH \end{matrix} > C^1 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2^4$, isomer und anscheinend identisch mit dem von diesem Forscher bei Wiederholung der Verss. von HÜBNER und STOEVER gewonnenen Prod. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 519—21. 20/6. Paris. Ecole municipale.) HESSE.

Eug. Bamberger u. **Jan Lagutt**, *Über das Verhalten des Phenylhydroxylam gegen alkoholische Schwefelsäure und gegen Anilin.* Bei der Elektrolyse alkoh.-schwef Phenylhydroxylaminlsgg. treten, wie HABER kürzlich (Z. f. Elektrochemie **4**. 5 C. **98**. II. 25) mitgeteilt hat, neben Azoxybenzol, Benzidin u. Anilin, p-Amidophe und p-Phenetidin auf. — Als das Phenylhydroxylamin in alkoh. Lsg. bei Ggw. konz. Schwefels. 26 Stdn. auf dem Wasserbad digeriert wurde, erhielten die Vff. Gemisch folgender Prodd.: *Azoxybenzol*, $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$ (entstanden durch Kond sation von $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ mit $C_6H_5 \cdot NO$; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2278; **97**. II. 1050), *o-* und *p-Phenetidin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, *o-* und *p-Amidophenol*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, *Anilin*, einen nicht bestimmten Farbstoff und äußerst geringe Men Nitrobenzol, Phenol und semidinartiger Basen (wahrscheinlich p-Amidodiphenylam — Bemerkenswert ist hierbei das Auftreten von *o*-Amidophenol, denn bei der Ei wss. Schwefels. entsteht aus dem Phenylhydroxylamin nur die p-Verb., ferner wie auch bei der Arbeitsmethode von HABER (s. o.) — die B. der amidierten Phen äther; letztere können nicht durch Ätherifizierung primär entstandener Amidophen erzeugt worden sein, denn diese ließen sich mit A. u. Schwefels. nicht in die Phe tidine umwandeln; ebenso wenig waren allerdings unter gleichen Reaktionsbedingun aus dem Phenylhydroxylamin Äther zu erzielen, durch deren Umlagerung die Phe tidine hatten entstehen können. Als Phenylhydroxylamin in alkoh. Lsg. mit ko Schwefels. 3 Monate bei Zimmertemperatur stehen blieb, enthielt das Reaktionsp vorwiegend Azoxybenzol und p-Phenetidin, in geringerer Menge o-Phenetidin, p- u o(?)-Amidophenol, Anilin, Semidinbasen, etwas Harz u. einen Farbstoff; beim and halbstündigen Erwärmen von 30 g $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$, gel. in 600 g abs. A., welc 20 g HCl-Gas enthielt, entstanden ca.: 3 g neutrale Verbb. (Azoxybenzol etc.), 1 p-Phenetidin, 4 g o-Phenetidin, 9 g *p-Chloranilin*, 2 g *o-Chloranilin*, 1 g semid artige Basen und Farbstoff, Anilin und wenig Amidophenol. — Ebensowenig gel die Überführung des Benzylhydroxylamins, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$, in einen Äthylätl — Bei der Einw. von HCl auf $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2 C. **95**. II. 645) entstehen, neben p-Chloranilin und Azoxybenzol, noch o-Chlorani sowie wahrscheinlich *2,4-Dichloranilin*, $C_6H_3Cl_2 \cdot NH_2$, und Anilin; analog ergi HBr o- und p-Bromanilin, 2,4-Dibromanilin und Anilin. — Erhitzt man Phen hydroxylamin auf seinen F., so verwandelt es sich in ein Gemisch von Azoxyben Anilin und W.; ebenso verhielten sich viele andere Alphylhydroxylamine, mit A nahme des Mesitylhydroxylamins, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot OH$. — Beim Erwärmen Phenylhydroxylamin mit Eg. auf dem Wasserbade bilden sich als Hauptprodd. Azo benzol und Anilin (bezw. Acetanilid), neben geringen Mengen *p-Amidodiphenylam* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$; letztere Base entsteht auch, neben Azoxybenzol, Azoben Farbstoffen, Benzidin, o-Amidodiphenylamin, Diphenylin (?), Anilin u. sehr gerin Mengen anderer Körper, wenn man eine Lsg. von Phenylhydroxylamin in Anilin 130° auf eine Mischung von salzsaurem Anilin und Anilin reagieren läßt. — Ä liche Resultate ergab $2^1/_2$ stündiges Kochen von Phenylhydroxylamin mit neutral Anilinsulfat in wss. Lsg. — Das *o-Amidodiphenylamin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, liefe beim Kochen mit Ameisens. das *N-Phenylbenzimidazol*, ein fa loses, zähflüssiges Öl. — $HgCl_2$-Salz des Phenylbenzimidazols. Atlasglänzende Nade F. 145—146,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1500—7. 27/6. [6/6.] Analyt.-che Laborat. d. eidgenöss. Polytechnikums Zürich.) STELZNER

Eug. Bamberger, **H. Büsdorf** u. **H. Sand**, *Das Verhalten der Nitrosoalphyle geg konz. Schwefelsäure.* Nitrosoalphyle, z. B. $C_6H_5 \cdot NO$, die gegen verdd. Mineralsa. gewöhnlicher Temperatur ziemlich unempfindlich sind, gehen beim Auflösen in ko Schwefels. schon bei 0° in Verbb. von gleicher Zus., aber doppeltem Molekularg

über, welche sich als *Nitrosodiphenylhydroxylamine*, $HO \cdot N(C_6H_4X) \cdot C_6H_3X \cdot NO$, erwiesen haben. — *Nitrosodiphenylhydroxylamin*, $HO \cdot N(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot NO)$. Bronzeglänzende messinggelbe Blättchen; F. 147—152° unter Aufschäumen; zll. in h. A., sd. $CHCl_3$, Aceton; swl. in Bzl., Ä., Lg., h. W.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. dunkelgrünbraun; bei der Reduktion mit Zn-Staub u. W. entsteht *p-Amidodiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, dessen Salicylidenverb., $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, orange gefärbte, diamantglänzende Nadeln mit bläulichem Reflex bildet u. bei 120° schm. — In Alkalien, auch NH_3, löst sich das Nitrosodiphenylhydroxylamin leicht mit tiefroter Farbe; das rotbraune Ag-Salz schwärzt sich leicht; das Pt-Salz ist ähnlich gefärbt u. ebenso unl. wie jenes. Dafs die durch die B. dieser Salze nachgewiesene OH-Gruppe an N gebunden ist, folgt daraus, dafs bei der Reduktion mit SO_2 eine *p-Amidodiphenylaminsulfosäure*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, entsteht. Die Stellung der SO_3H-Gruppe in dieser S. ist ungewifs; die S. ist verschieden von den im DRP. 49853 der Höchster Farbwerke u. von P. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3800; C. **92**. I. 163) beschriebenen Isomeren; ihre Entstehung ist auf intermediäre B. und Umlagerung der Sulfamins., $HO_3S \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ zurückzuführen (vgl. Bamberger, Hindermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 654; C. **97**. I. 921; Bamberger, Kunz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2276; C. **97**. II. 1049); bei der Oxydation giebt sie Chinon, bei der Destillation mit NH_4Cl p-Amidodiphenylamin. — Acetylverb. des Nitrosodiphenylhydroxylamins, $C_{12}H_9N_2O_2(COCH_3)$. Dunkelgelbe, glänzende Kryställchen, deren F — wie bei fast allen in dieser Abhandlung beschriebenen Verbb. — von dem Tempo des Erhitzens stark abhängig ist u. zwischen 146—157° beobachtet wird. — Das Vorhandensein einer NO-Gruppe liefs sich durch Addition von NO (vergleiche über diese Reaktion Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 508; C. **97**. I. 762) zum *Diazodiphenylamimnitrat*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NO_3$, nachweisen, das beim Kochen mit A. Diphenylamin, $NH(C_6H_5)_2$, u. mit β-Naphtol ein *Diphenylaminoazo-β-naphtol*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, gab (Braunschwarzes, samtartiges Krystallpulver; F. 164—165°). — *4-Nitroso-2',3-Ditolylhydroxylamin*, $HO \cdot N[C_6H_4 \cdot (CH_3)^{2'}][C_6H_3(CH_3)^3 \cdot (NO)^4]$, aus o-Nitrosotoluol. Glänzende hellgelbe Nadeln; sll. in A., zll. in Bzl., schwerer l. in Lg.; fast unl. in k. W.; in Alkalien mit tiefroter Farbe l.; enthält 1 Mol. Krystallwasser; F. ca. 110—115°; zers. bei ca. 130°. — Benzoylverb., $C_{14}H_{13}N_2O_2(COC_6H_5)$. Hellgelbe glänzende Nadeln; F. 181—182° unter Aufschäumen; ll. in Bzl.; wl. in Ä., k. A., Lg.; unl. in W.; sehr leicht verseifbar. — *4-Amido-2',3-ditolylamin*, $CH_3^{2'} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)^3 \cdot NH_2^4$, aus dem Nitrosoditolylhydroxylamin durch Reduktion erhalten; glasglänzende Prismen; F. 63—64°; sehr luftempfindlich, falls nicht völlig rein und trocken; Nitrit ruft in den Lsgg. eine intensive, bald zu Gelb verblassende Rötung hervor; $FeCl_3$ färbt erst granatrot u. scheidet alsdann einen Brei grüner Flocken ab; beim Erwärmen erhält man eine gelbe, klare, nach Chinon riechende Fl.; verdd. Lsgg. geben mit $FeCl_3$ eine violettrote, nach dem Erwärmen gelbe Färbung; Chlorkalk fällt einen ziegelroten, nach Zusatz von SS. gelben Nd. — Chlorhydrat u. Sulfat des Amidoditolylamins krystallisieren gut und sind in k. W. wl. — Acetylverb., $C_{14}H_{15}N_2(COCH_3)$. Silberglzde. Blättchen; F. 122,5°; ll. in Bzl., schwieriger in Lg. — Salicylidenverb., $C_{14}H_{14}N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$; goldgelbe, glänzende Blättchen; F. 112°; sll. in Bzl., A., Ä.; zll. in Lg. — *o-Bromnitrosobenzol*, $C_6H_4Br \cdot NO$; farblose, atlasglänzende, platte Nadeln; F. 97,5—98°; in geschm. oder gel. Zustand grün; wird von konz. Schwefels. polymerisiert zu *4-Nitroso-2',3-dibromdiphenylhydroxylamin*, $OH \cdot N(C_6H_4Br)(C_6H_3Br \cdot NO)$. Goldgelbe, seideglänzende, verfilzte Nadeln; F. 118—123° unter Aufschäumen; sll. in A.; schwerer l. in Eg., Bzl., Lg., h. W.; l. in Alkalien u. konz. Schwefels. mit tiefroter Farbe; $FeCl_3$ bräunt die alkoh. Lsg. — Acetylverb., $C_{12}H_7Br_2N_2O(O \cdot COCH_3)$. Granatrote, diamantglänzende Prismen mit violettem Oberflächenschimmer; F. 144—145° unter Aufschäumen; sll. in Bzl., weniger l. in A., Eg.

4. *Amido-2,3-dibromdiphenylamin*, $NH(C_6H_4Br)\cdot C_6H_3Br\cdot NH_2$, durch Reduk des Hydroxylamins erhalten. Glasglänzende, zu Gruppen vereinigte Nadeln aus F. 70°. — Chlorhydrat und Sulfat, $(C_{12}H_{10}N_2Br_2)_2\cdot H_2SO_4$, sind in k. W. wl. — F ruft in der sauren Lsg. eine intensiv fuchsinrote Färbung hervor, die beim Koc verschwindet, während Chinongeruch auftritt. — Die durch $NaNO_2$ bewirkte tief Farbe der sauren Lsg. verschwindet beim Kochen; Chlorkalk färbt die neutrale des Sulfats braunrot, durch Ansäuern wird die Fl. wieder farblos. — Schmilzt die Base und nimmt den Rückstand mit A. auf, so färbt sich dieser intensiv (Unterschied von den bromfreien p-Amidodiphenylaminen). — *p-Nitrosobrombe* $BrC_6H_4\cdot NO$, zeigt die an den obigen Beispielen demonstrierte aldolartige Polym sation der Nitrosoalphyle durch konz. Schwefels. ebenfalls, doch tritt hier, um selbe überhaupt zu ermöglichen, ein Br aus, es wird also ein *4-Nitroso-4'-bro phenylhydroxylamin*, $Br^4\cdot C_6H_4\cdot N(HO)\cdot C_6H_4\cdot (NO)^4$, erhalten, allerdings nur in geri Menge; gelblich grünes Pulver; zers. bei 154°; ll. in A., Eg.; wl. in Ä., Bzl., Tol Lg.; l. in Alkalien mit roter Farbe; die Reduktion mit Zn-Staub und W. ergab Base von den Eigenschaften eines p-Amidobromdiphenylamins.

Salicylidenverbindungen von p-Amidodiphenylaminen setzen sich mit *Alphylh axinen* derart um, daſs Salicylaldehydphenylhydrazone und p-Amidodiphenylam entstehen; z. B.:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH + H_2N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 =$$
$$C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2.$$

So wurden erhalten: aus *Salicyliden-p-amidodiphenylamin* und Phenylhydr (beim kurzen Kochen mol. Mengen in A.) p-Amidodiphenylamin und *Salicylaldeh phenylhydrazon*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, welches rein weiſse, am Licht schwach rötende, in Alkalien mit hellgelber Farbe l. Nadeln vom F. 143—144° bil aus Salicyliden-p-amidodiphenylamin und p-Nitrophenylhydrazin (s. obige Gleichu p-Amidodiphenylamin und *Salicylaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, orange- bis zie rote Nadeln vom F. 223°, die sich in A. leicht, in Bzl. ziemlich wenig, in Alka mit tiefroter Farbe l.; aus Salicyliden-p-amidoditolylamin, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CH$ $N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$, und Phenylhydrazin Salicylaldehydphenylhydrazon u. *p-Amid tolylamin*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$ vom F. 63—64°. (Ber. Dtsch. chem. **31**. 1513—22. 27/6. [13/6.] Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums Züri

STELZNE

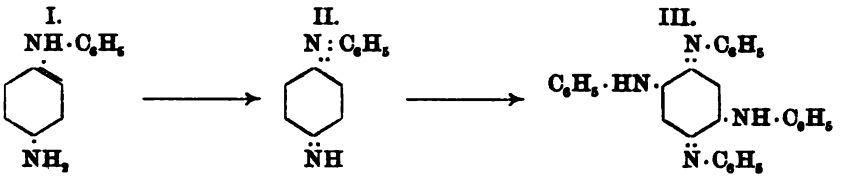
Eug. Bamberger und **Fred Tschirner**, *Zur Oxydation des Anilins*. Bei Oxydation von Anilin mit freier unterchloriger S. erhielten Vff., neben viel T Azobenzol u. anderen Körpern, *p-Amidophenol*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$, u. dessen Reakti prodd. mit HClO, das *Benzochinonchlorimid*, $O:C_6H_4:NCl$ (hellgelbe, leicht Dampf flüchtige Nadeln, F. 84,5°; riecht zugleich nach Chinon und HClO; g mit Phenol blaues Indophenol). — Durch diese Auffindung des p-Amidophe welches nach PRUDHOMME (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **7**. 621; C. **92**. II. 575) a bei der Einw. von H_2O_2 auf Anilin sich bildet, ist die Entstehung des Chin $O:C_6H_4:O$, aus Anilin klargelegt. — Das p-Amidophenol selbst dürfte aus Phe hydroxylamin, $C_6H_5\cdot NH\cdot OH$, wie bekannt, durch Umlagerung entstanden sein Phenylhydroxylamin ließ sich, wie seiner leichten Veränderlichkeit wegen voraus sehen war, als solches niemals unter den Oxydationsprodd. des Anilins auffin doch gelang es, das nächste Oxydationsprod. desselben, das *Nitrosobenzol*, $C_6H_5\cdot$ mit einer Ausbeute von 0,6 g reiner Substanz aus 4 g Anilin zu erhalten, als A in schwefelsaurer Lsg. bei Ggw. von etwas Formaldehyd mit $KMnO_4$ behan wurde. [Bei der gleichen Rk. ließ sich p-Toluidin in p-Nitrosotoluol umwand Die von BAMBERGER u. MEIMBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 495; C. **93**. I. mittels $KMnO_4$ bewirkte Überführung des Anilins in Nitrobenzol verläuft demge in folgenden Phasen:

$$C_6H_5\cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot NH\cdot OH \longrightarrow C_6H_5\cdot NO \longrightarrow C_6H_5NO_2.$$

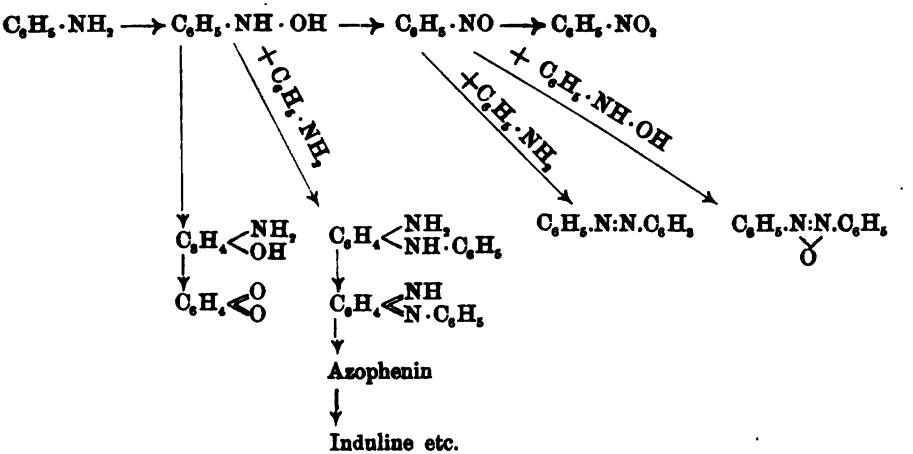
Die umgekehrte Reaktionsfolge:

$$C_6H_5\cdot NO_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot NO \longrightarrow C_6H_5\cdot NH\cdot OH \longrightarrow C_6H_5\cdot NH_2$$

ist von BAMBERGER bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1550; C. **94**. II. 206) auf chemischem, von HABER ganz kürzlich (Z. f. Elektrochemie **4**. 506; C. **98**. II. 25; vgl. auch das zweitvorst. Ref.) auf elektrolytischem Wege durchgeführt worden. — Noch ein weiteres, für die Theorie gewisser Farbstoffsynthesen wichtiges Produkt liefs sich, wenn auch in sehr geringer Menge, bei der Einw. von HClO auf Anilin fassen: das *p-Amidodiphenylamin*, $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$; letztere Substanz (I), welche BAMBERGER u. LAGUTT (vgl. das voranstehende Ref.) auch aus Phenylhydroxylamin



und Anilin erhalten haben, ermöglicht eine Erklärung für das Auftreten des *Phenylchinonimides* (II.) bei der Oxydation von Anilin mit $KMnO_4$ (CARO, Verhandl. der Gesellsch. Dtsch. Naturforscher u. Ärzte **1896**. 119) und weiterhin auch für die Entstehung des als Vorläufer der Induline wichtigen *Azophenins* (III.). — Berücksichtigt man ferner noch, dafs sich Nitrosobenzol mit Anilin zu *Azobenzol*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_5$, und mit Phenylhydroxylamin zu *Azoxybenzol*, $C_6H_5\cdot N(\rightarrow O)-N\cdot C_6H_5$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2278; C. **97**. II. 1050) vereinigt, so kann man folgende Tabelle für die näheren Oxydations- und Umwandlungsprodd. des Anilins aufstellen, deren weitere Fortführung auch die Genesis der komplizierten Farbstoffe (Induline, Emeraldin, Anilinschwarz), die durch Oxydation des Anilins erhältlich sind, aufklären dürfte:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1522—28. 27/6. [13/6.] Analyt.-chem. Lab. des eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

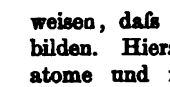
Jacob Kunz, *Über Einwirkung von Stickoxyden auf Quecksilberalphyle. Einwirkung von N_2O_3, N_2O_4 und NO* auf *p*- und *o-Ditolylquecksilber*, sowie *α-naphtylquecksilber*, welche in $CHCl_3$ gel. unter starker Abkühlung mit den St oxyden zusammengebracht wurden, verlief im wesentlichen so, wie es BAMBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 506; C. **97**. I. 762) beim Quecksilberdiphenyl beobac hat. N_2O_3 ergab nebeneinander Quecksilberalphylnitrate, $R \cdot Hg \cdot NO_3$, Alphyldi niumnitrate, $R \cdot N : N \cdot NO_3$, und Nitrosoalphyle, $R \cdot NO$; N_2O_4 lieferte nur Qu silberalphylnitrate und Nitrosokörper, NO war ohne Einw., liefs aber bei Zutritt Luft dieselben Substanzen, wie N_2O_3 entstehen. — Bei der Rk. zwischen *α*-Din tylquecksilber, $Hg(C_{10}H_7)_2$ und N_2O_3 wurde an Stelle des erwarteten Nitroson talins in geringer Menge ein weifser, pulveriger Körper unbekannter Zus. erhal bei der Einw. von N_2O_4 auf dasselbe Hg-Alphyl liefsen sich weder *α*-Naphtyldi niumnitrat noch Nitrosonaphtalin nachweisen. — *α-Naphtalinazo-β-naphtol*, C_{10} $N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, aus *α*-Naphtyldiazoniumnitrat und *β*-Naphtol, samtbraune, s bronzeglänzende Schüppchen mit grünem Oberflächenschimmer; F. 228—229°. (Dtsch. chem. Ges. **31**. 1528—31. 27/6. [13/6.] Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. P technikums. Zürich.) STELZNE

William B. Bentley, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromacetan* Durch Bromierung von m-Nitranilin erhielt KÖRNER (Jahresber. d. Chem. **1875**. ein Tribromnitranilin, für das er die symmetrische Stellung der Bromatome n wies, und das bei 102,5° schmolz. Dagegen berichtet REMMERS Ber. Dtsch. ch Ges. **7**. 351) über eine gleiche Verb., die er durch Nitrierung von acetyliertem bromanilin u. Verseifen erhielt, die sich ebenfalls von symmetrischem Tribrombe ableitet, und deren F. er zu 214—215° angiebt. Da sich nun vom symmetrisc Trinitrobenzol nicht zwei verschiedene Tribromnitraniline ableiten können, mufs der beiden Angaben irrtümlich sein, u. beabsichtigte Vf., diesen Irrtum aufzuklä indem er versuchte, Tribromacetanilid zu nitrieren, doch gelang es nicht, ein Ni derivat zu erhalten, obwohl REMMERS ein solches angiebt.

Experimenteller Teil. Durch Einw. von rauchender Salpeters. auf Tribr acetanilid konnte kein faſsbares Prod. erhalten werden. Gewöhnliche konz. S (D. 1,38) liefert beim Kochen und Abdestillieren im Destillat Tetrabrombenzol F. 92° u. im Rückstand eine gelbe, krystallinische Substanz, die besser durch E von verd. Salpeters. erhalten wurde u. sich als Bromanil erwies. Zum Beweis, wirklich diese früher von LOSANITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 471) erhal Verb. vorlag, sollte dieselbe in Dibromdiphenoxychinon übergeführt werden. Hie zeigte sich, daſs diese von JACKSON und GRINDLEY angegebene Rk. (Proceed. Acad. **30**. 451) bei Ggw., bezw. Abwesenheit von W. ganz verschieden verläuft. man das Bromanil in 95%ig. A., so entsteht, wie angegeben, Dibromphenoxychi nimmt man dagegen absoluten A., so erhält man *Dibromdiäthoxychinon*, C_6O_2 $(OC_2H_5)_2$. Man erhält diese Verb. am besten durch Kochen von Bromanil mit a lutem A. und Soda. Orangerote Prismen aus A., F. 139°, ll. in A., l. in Ä., CS_2, sll. in Bzl., Chlf. und Aceton, unl. in W. Wird durch h. konz. Salpeter- Schwefels. nicht verändert. Auch h. Salzs. ist ohne Einw. Die Verb. reagiert gegen mit KOH und Anilin. Durch Eg. und Zinkstaub wird sie zu einer farbl Substanz reduziert, die wahrscheinlich das entsprechende Hydrochinon ist. (A Chem. J. **20**. 472—81. Juni.) POSNE

H. L. Wheeler, *Untersuchungen über die Cykloamidine: Pyrimidinderivate.* Cykloamidine vereinigen sich im allgemeinen mit Alkyljodiden, doch findet hierb vielen Fällen keine Substitution, sondern eine Addition statt. Vf. untersucht, dies auch bei den einfachen Amidinen der Fall ist. Das Phenylmethylanilidopyrim bildet mit Jodalkylen beständige Additionsprodd., welche sich als solche dadurch

weisen, daſs sie mit Alkali quantitativ den betreffenden Alkylalkohol u. Alkalijodid bilden. Hieraus folgt zugleich, daſs die Addition an einem der tertiären Stickstoffatome und nicht an der Amidogruppe stattgefunden hat. Hiernach muſs man auch für die Halogenalkyladditionsprodukte der einfachen Amidine die Formel



annehmen.

Experimenteller Teil. *Phenylmethylanilidopyrimidinmethyljodid*, $C_{18}H_{18}N_2J \cdot 2H_2O$. Man erhitzt die Base mit einem Überschuſs von Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. 7 Stdn. auf 100—105°. Das Prod. wird aus W. u. A. umkrystallisiert. Feine, farblose Nadeln, F. 210—213°, bei schnellem Erhitzen tiefer. Das Krystallw. entweicht bei 130°; ll. in w. W. und A. Zerfällt mit Alkali oder Ammoniak in seine Komponenten. *Phenylmethylmethylanilidopyrimidin*, $C_{18}H_{17}N_2$. Durch Erwärmen von Phenylmethylchlorpyrimidin mit Methylanilin. Farblose Prismen aus A., F. 113°, ll. in Ä., A., Bzn., unl. in W. Mit Platinchlorid entsteht ein gelber, körniger Nd. vom F. 228°. Jodhydrat, $C_{18}H_{18}N_2J \cdot 2H_2O$, ll. in w. A., weniger in W., F. 198° bei langsamem Erhitzen. Nitrat. Lange, farblose Nadeln oder Prismen aus verd. Salpeters. Die Base muſste identisch sein mit dem aus vorbeschriebenem Jodmethylat und Alkali entstehenden Prod., wenn das Jodmethyl am Anilidostickstoff substituiert hätte, was nicht der Fall ist. *Phenylmethylanilidopyrimidinäthyljodid*, $C_{19}H_{20}N_2J \cdot H_2O$, entsteht in analoger Weise bei zwölfstündigem Erhitzen auf 120—130°. Farblose Nadeln aus A., F. 215°, die bei 120—130° ihr W. verlieren. Beim Erhitzen für sich, sowie mit Alkali und Ammoniak wird Jodäthyl wieder abgespalten. *Phenylmethyläthylanilidopyrimidin*, $C_{19}H_{18}N_2$, wird analog erhalten wie die Methylverb. Lange, farblose Prismen aus A., F. 87°, ll. in h. A., wl. in k. A. und W. Chlorhydrat, farblose Nadeln, wl. in k. W., F. gegen 210°. Chloroplatinat, hellgelber Nd., unl. in h. W., F. 218°. Jodhydrat, Prismen. *Phenylmethylpyrimidonmethyljodid*, $C_{11}H_{10}N_2OCH_3J$. Durch neunstündiges Erhitzen auf 170°. Lange, farblose Prismen aus A., die sich bei 230° zersetzen. *n-Methylphenylmethylpyrimidon*, $C_{12}H_{12}N_2O$, entsteht durch Erhitzen der vorhergehenden Verb. mit verd. Alkali. Farblose Nadeln aus W., F. 91—92°, ll. in SS., A., Ä., weniger in W. Nitrat. Farblose Prismen, F. 195°. Chloroplatinat. Groſse, gelbe Prismen. Wird bei 235° dunkel und schmilzt nicht unter 275°. *Methylbenzamidinchlorhydrat*, $C_6H_5C(NH)NHCH_3 \cdot HCl$. Man löst Benzimidoäthylesterchlorhydrat in einer 33%igen Lsg. von Methylamin. Die Fl. erstarrt bald zu einem Brei farbloser Nadeln. (Amer. Chem. J. **20**. 481—90. Juni. [März.] New-Haven. Sheffield Lab. of Yale Univ.) POSNER.

E. C. Franklin, *Über die Zersetzung von Diazoverbindungen. XIV. Über die Einwirkung von o-Diazobenzolsulfosäure auf Methyl- und Äthylalkohol.* Vf. reduziert das durch Sulfurierung von Benzol u. nachherige Nitrierung erhaltene Gemisch der 3 Nitrobenzolsulfoss. mit Schwefelammonium u. trennt die nach dem Umkrystallisieren gebildeten Krystalle der drei Amidoss. mechanisch voneinander, indem er zuerst die leichteren Krystalle der m-S. durch Aufschlämmen entfernt, den Rückstand bei 110—120° trocknet und die hierdurch in Pulver zerfallende p-S. von dem unveränderten Krystalle der o-S. absiebt. Die o-Diazobenzolsulfos. entsteht in guter Ausbeute, wenn man einen Strom von salpetriger S. in die Suspension von gepulverter Amidos. in gewöhnlichen A. einleitet. Hierbei darf die Temperatur nicht über 40—50° steigen. Nach Beendigung der Rk. gieſst man in das gleiche Volum W., kühlt mit Kältemischung u. filtriert. Die drei Amidoss. zeigen in bezug auf ihre Diazotierbarkeit in derartiger Suspension verschiedenes Verhalten. Die m-Säure kann in alkoh. Suspension nur schlecht, in wss. gut, die p-S. in alkoh. Suspension, wenn sie fein gepulvert ist, ziemlich gut aber nicht ohne Rückstand, die o-S. dagegen sehr leicht u. vollständig diazotiert werden.

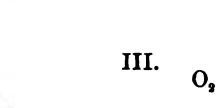
Die o-Diazobenzolsulfos. giebt beim Kochen mit Methyl.-A. *Methoxybenzo amid* vom F. 171°. Dasselbe Prod. entsteht auch beim Erhitzen unter erhöhtem vermindertem Druck. Das Amid krystallisiert in farblosen Nadeln, ist wl. in leichter l. in A. und h. W. Neutralisiert man die beim Erhitzen unter einem druck von 850 mm erhaltene methylalkoh. Lag. mit Bariumcarbonat, verwandel erhaltene Bariumsalz in das Kaliumsalz und behandelt letzteres in gewohnter mit Phosphorpentachlorid, so erhält man das schon bekannte o-Methoxybenzol chlorid vom F. 55°. In gleicher Weise entsteht beim Erhitzen mit Äthylal *o-Äthoxybenzolsulfamid* (F. 156°), während Benzolsulfamid in beiden Fällen nicht obachtet wurde. Erhitzen unter erhöhtem Druck verbessert in beiden Fällen Ausbeute, die übrigens bei Methylalkohol besser ist, als bei Äthylalkohol.

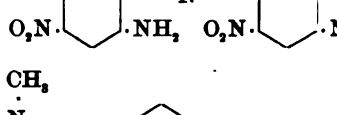
Läßt man rauchende Salpeters. auf p-Methoxybenzolsulfamid unter Kühlung Kältemischung einwirken, so entsteht außer m-Dinitrobenzol, das sich aussch

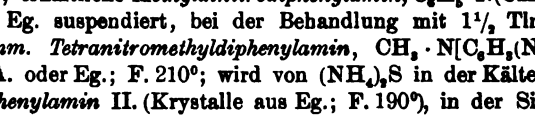
eine *Nitro-p-Methoxybenzolsulfosäure*, $C_6H_2\begin{cases}NO_2(?)\\OCH_3(1)\\SO_3H(4)\end{cases}$, deren Kalisalz durch N

lisieren des beim Abdampfen der Fl. mit A. verbleibenden Rückstandes in Kry erhalten wird. Das Amid dieser S. bildet schöne, gelbe Nadeln vom F. 138– Eine analoge S. wurde aus m-Methoxybenzolsulfamid erhalten, während sich hi nitrobenzol nicht bildete. Das o-Methoxybenzolsulfamid lieferte nur m-Dinitrob Eine beträchtliche Menge des letzteren entstand auch aus p-Äthoxybenzolsulf (Amer. Chem. J. **20**. 455—466. Juni.) Posn

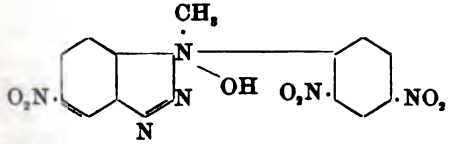
R. Nietzki und **Alfred Raillard**, *Über Axammoniumverbindungen.* *Axammoniumverbindungen* verstehen Vff. die quaternären Alkylderivate der B azimide vom Typus I; Verss., derartige Körper durch Einw. von N_2O_3 auf un alkylierte o-Diamine darzustellen, hatten bisher nur bei den folgenden Derivat N-Methyldiphenylamins Erfolg. — Das nach LEYMANN (Ber. Dtsch. chem. G 1235; C. **82**. 486) aus Methylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$, und Dinitrochlorb

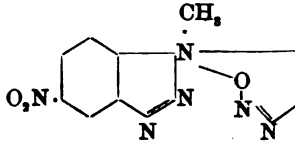
I. 

II. 

III. 

$C_6H_3(NO_2)_2^{2,4} \cdot Cl^1$; erhältliche *Methyldinitrodiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(N$ liefert, in 6 Tln. Eg. suspendiert, bei der Behandlung mit $1^1/_2$ Tln. Salpeter D. 1,5, das *symm. Tetranitromethyldiphenylamin*, $CH_3 \cdot N[C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}]_2$. Blätter aus viel A. oder Eg.; F. 210°; wird von $(NH_4)_2S$ in der Kälte zu dem *trinitromethyldiphenylamin* II. (Krystalle aus Eg.; F. 190°), in der Siedehitze z

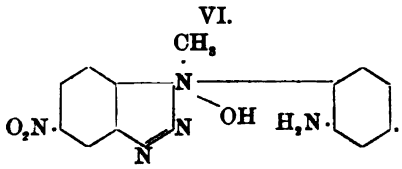
IV. 

V. 

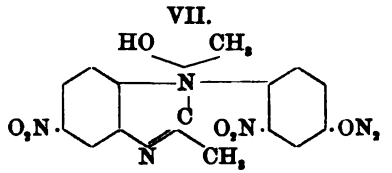
Diamidodinitromethyldiphenylamin III. reduziert. — Ersteres wird in salzs. Lö $NaNO_2$ in das *Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydrat* IV. (gelbe Nadel

Eg.; unl. in SS., Alkalien), letzteres in eine *Verbindung* $C_{12}H_9N_7O_5$ (V.; hellgelbe, nicht unzers. schm. Nadeln; unl. in SS., Alkalien; reagiert nicht mit alkal. Naphtollsg.) übergeführt. Daſs bei der B. des letzteren Körpers das *Amidodinitrodiphenylmethylazammonium* VI. (orangegelbe Blättchen) als Zwischenprod. auftritt, welches man durch partielle Reduktion von IV. mit $(NH_4)_2S$ erhält, ist daraus zu schlieſsen,

VI.



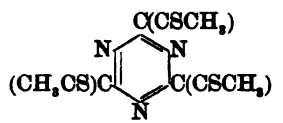
VII.



daſs es bei der Behandlung mit N_2O_3 ebenfalls die Verb. V. ergab. — Kocht man das Amidotrinitromethyldiphenylamin kurze Zeit mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid, gieſst die gelbgrüne Lsg. in verd. Schwefels. und erwärmt noch ca. eine Stunde auf dem Wasserbade, so scheidet sich eine *Verbindung* $C_{15}H_{12}N_5O_7$ aus, eine quaternäre Äthenylbase der Formel VII. Goldgelbe Nadeln aus Eg.; F. 264°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1460—64. 27/6. [8/6.] Organ. Lab. von R. Nietzki. Basel.)
Stelzner.

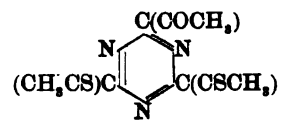
J. Troeger und **V. Hornung**, *Über Derivate des symmetrischen Triazins.* Im Anschluſs an frühere Verss. von R. Otto und K. Voigt unternahmen Vff. die Chloratome des starren *α-Dichlorcyanäthyl (Hexachlorsubstitut von Triäthylkyanidin)* ohne Sprengung des Triazinringes durch andere Atome, bezw. Atomgruppen zu ersetzen. Verss. mit feuchtem Silberoxyd, kohlensaurem Silber, essigsaurem Kali sowie alkoh. Kali verliefen ergebnislos; Einw. von alkoh. Kaliumsulfhydrat, bezw. Kaliumsulfid lieferte ohne Sprengung des Ringes folgende 2 schwefelhaltige Derivate:

I.



Trithioacetylkyanidin.

II.



Acetyldithioacetylkyanidin.

Während das Ausgangsprod., das Hexachlorsubstitut des Triäthylkyanidins, ein gut krystallisierender, ll. Körper ist, sind die davon derivierenden S-Prodd. in fast allen Solvenzien unlöslich, und ihre Reinigung und Befreiung von Chlor daher sehr schwierig.

Experimenteller Teil. *Trithioacetylkyanidin*, $(CH_3CSCN)_3$, ein Tripolymeres von dem *α*-Thiopropionitril, ist eine weiſse amorphe Verb., ohne F., l. in alkoh. Kali und alkoh. Kaliumsulfid, beim Erhitzen mit seinen Solvenzien und starken SS. sich zers. *Acetyldithioacetylkyanidin*, $(CH_3CSCN)_2(CH_3COCN)$, ockerbraune M., ohne F., entsteht durch Einw. der berechneten Menge Sulfidlsg. auf die alkoh. Lsg. des Chlorprod. bei Wasserbadtemperatur nach folgendem Schema:

$$(CH_3CCl_2CN)_3 + 2K_2S + H_2O = 4KCl + 2HCl + (CH_3CSCN)_2(CH_3COCN)$$

Garantie für die Reinheit der beiden S-Körper bildet die Analyse, Spaltungsverss. lieferten keine Aufklärung. (J. pr. Chem. [2] **57**. 357—65. 4/6. Labor. für pharmazeutische und synthetische Chem. Techn. Hochschule Braunschweig.) Roth.

E. Bamberger, *Nachtrag zu der Mitteilung: Über Nitrosoalphylhydroxylamine.* Unter den Prodd. der freiwilligen Zers. des *Nitrosophenylhydroxylamins*, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot OH$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 574; C. **98**. I. 1110), hat sich noch *Diphenyl*,

$C_6H_5 \cdot C_6H_5$, allerdings in äufserst geringer Menge, nachweisen lassen. (Ber. Dts chem. Ges. **31**. 1507—8. 27/6. [6/6.] Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikum Zürich.) STELZNER

Niccolò Rizzo, *Über die sogenannten Phenylthiohydantoinsäuren.* Unter d Namen der Phenylthiohydantoinss. sind drei Verbb. bekannt, deren eine, von ASCH beschrieben, nur in Form ihres Anhydrides existiert. Die anderen zwei sog. Phen thiohydantoïnss., nämlich die von P. MEYER, $COOH \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NHC_6H_5$, die von JÄGER, $COOH \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(NH_2) : NC_6H_5$, sollten durch Tautomerisierung m einander identisch sein, sind indessen voneinander verschieden. Die vorliegen Arbeit befafst sich nur mit der von JÄGER (J. pr. Chem. [2] **16**. 17) beschrieben Verb., welche aus Anilin, Ammoniumrhodanat und Chloressigs. entsteht, und zei dafs dieser Verb. nicht die ihr von JÄGER zugeschriebene Konstitution, sondern eines *Carbaminthioglykolsäureanilids*, $NH_2 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, zukommt. G gen die Formel von JÄGER spricht die Unlöslichkeit der Verb. in NH_3 oder Na_2C ferner die Entw. von NH_3 bei der Behandlung mit NaOH. Die fragliche Verb. sich nicht, wie JÄGER angegeben hat, unverändert in W., sondern zers. sich vielm nach der Gleichung:

$$NH_2 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHC_6H_5 + H_2O = NH_3 + CO_2 + HS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHC_6$$

in NH_3, CO_2 und Thioglykolsäureanilid. Auch die Angabe von JÄGER, dafs sei Verb. mit 20%ig. H_2SO_4 Phenylharnstoff liefere, ist irrig. Bei dieser Rk. entsteh vielmehr nach der Gleichung:

$$H_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CONHC_6H_5 = NH_3 + CO_2 + HS \cdot CH_2 \cdot COOH + C_6H_5NH$$

Anilin, NH_3, CO_2 und Thioglykols., welch' letztere sich zum Teil in *Senfölessigsäu* umwandelt. Endlich spricht auch die Synthese von CLAESSON, welcher die Ver von JÄGER aus Rhodanessigs. und Anilin erhalten hat, nicht gegen die vom V aufgestellte Formel; denn diese Synthese kann nach den folgenden Gleichungen v laufen:

$$N : C \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH + C_6H_5NH_2 = N : C \cdot S \cdot CH_2 \cdot COO \cdot NH_2 \cdot C_6H_5;$$
$$N : C \cdot S \cdot CH_2 \cdot COO \cdot NH_2 \cdot C_6H_5 = H_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHC_6H_5.$$

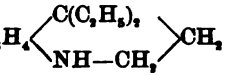
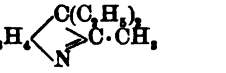
Experimenteller Teil. Kocht man die Verb. von JÄGER, *Carbaminth glykolsäureanilid* in einer H_2S-Atmosphäre mit W., so erhält man *Thioglykolsäu anilid*, $HS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Nädelchen aus W., F. 106—107°. Eine direk Synthese der letzteren Verb. aus Chloracetanilid und Ammoniumsulfhydrat gelin nicht, indem *Thiodiglykolsäureanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, 165°, gebildet wird. Kocht man dagegen das Carbaminthioglykolsäureanilid mit W in Ggw. von Luft, so oxydiert sich das primär gebildete Thioglykolsäureanilid *Dithiodiglykolsäureanilid*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 160—16 aus A., dessen Molekulargröfse bestimmt wurde. Sowohl aus Thioglykolsäureanil als auch aus Carbaminthioglykolsäureanilid entsteht durch Behandlung mit Jo methyl und Natriummethylat das *Methylthioglykolsäureanilid*, $CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH$ C_6H_5, Nadeln aus Ä.-Lg., F. 80°, oder Schüppchen, F. 76°. Bei der Einwirku von Anilin auf Carbaminthioglykolsäureanilid erhält man Diphenylharnstoff.

Synthetische Versuche. Bei der Einwirkung von Chloracetamid auf Ph nylthiourethan in Gegenwart von NaOH entsteht *Phenylthiourethanacetam* $C_6H_5N : C<\begin{matrix}S \cdot CH_2 \cdot CONH_2\\ OC_2H_5\end{matrix}$, Nädelchen aus Ä.-Lg., F. 93—94°. Die Hoffnung, v dieser Verb. aus ein Isomeres der Verb. von JÄGER darstellen zu können, erfüllt si nicht, indem bei der Verseifung *Phenylsenfölglykolid*, $CO<\begin{matrix}N(C_6H_5) \cdot CO\\ S \text{———} CH_2\end{matrix}$, gebild wird. — Die Einw. von Chloracetanilid auf Ammoniumthiocarbamat und Xanthoge

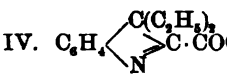
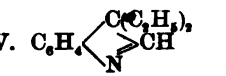
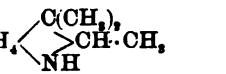
amid lieferte statt aller erwarteten Prodd. stets nur das oben bereits erwähnte *Thiodiglykolsäureanilid*, F. 165°. — Die Einw. von Chloracetanilid auf Barium- oder Ammoniumrhodanat liefert das bereits bekannte *Rhodanacetanilid*, $N:C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NHC_6H_5$, F. 176°; die Verss., zu diesem Prod. W. zu addieren, schlugen bisher fehl. (Gaz. chim. ital. **28**. I. 356—70. 25/6. [5/5.] Messina. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Francis Edward Matthews, *Einige Derivate des Benzophenons*. (J. Chem. Soc. London **73**. 426—32. Juni. Coopers Hill. — C. **98**. I. 1178.) BODLÄNDER.

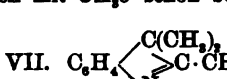
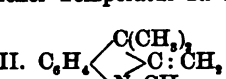
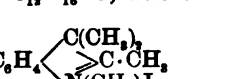
G. Plancher, *Über die Methylierung der Indole*. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich, wie die kürzlich vom Vf. (Chem.-Ztg. **22**. 37; C. **98**. I. 463) und von BRUNNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 612; C. **98**. I. 1112) veröffentlichten Mitteilungen, mit der Frage, ob die bei der Methylierung der Indole entstehenden Basen noch Abkömmlinge des Indols sind oder, wie E. FISCHER angenommen hat, Derivv. hydrierter Chinoline darstellen. Wenn sich auch ein definitiver Beweis noch nicht hat erbringen lassen, so sprechen die folgenden Verss. doch gegen letztere Auffassung.

I. II.  III. 

— Die Oxydation des *β-β-Diäthyl-α-methyl-indolins* (I.), d. h. des *γ-γ*-Diäthyltetrahydrochinolins (II.) nach der FISCHER'schen Formulierung, mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte ergab das *β-β-Diäthyl-α-methylindolenin* (III.) (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2478; C. **97**. I. 94); letztere Base wird von $KMnO_4$ in der Wärme zu einer *Säure* $C_{13}H_{15}NO_2$ (IV.) oxydiert, welcher durch Abspaltung von CO_2 eine *Base* $C_{12}H_{15}N$ (V.) liefert. — Analog entsteht bei der gleichen Rk. aus dem *β-β-α-Trimethylindolin* (VI.) (*γ-γ*-Dimethyltetrahydrochinolin ?) das *β-β-α-Trimethylindolenin*

IV.  V.  VI. 

(VII.) (*γ-γ*-Dimethyldihydrochinolin ?), eine farblose, safranähnliche, doch etwas stechend riechende Base, die sich an der Luft leicht bräunt und gegen $KMnO_4$ beständig ist. — Pikrat, $C_{11}H_{13}N\cdot C_6H_3N_3O_7$. Durchsichtige, gelbe Nadeln aus viel Alkohol; F. 158°. — Die gleiche Base ist erhältlich durch Kochen des *Phenylhydrazons des Methyl-isopropyl-ketons*, $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$ (Kp_{47}. 175—176°) mit $ZnCl_2$ in abs. Alkohol; Kp. 227—229°. — $(C_{11}H_{13}N)_2ZnCl_2$. Prismen aus A., die bei 225° fast ohne Zers. schm. — Die Base $C_{11}H_{13}N$ vereinigt sich mit CH_3J schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer *Verb.* $C_{12}H_{16}NJ$, welche

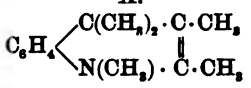
VII.  VIII.  IX. 

identisch mit dem von FISCHER und STECHE (LIEBIG's Ann. **242**. 355; C. **88**. 39) für das Jodhydrat des Trimethyldihydrochinolins angesehenen Körper ist. — Die bei der Einw. von KOH auf die Verb. $C_{12}H_{16}NJ$ entstehende *Base* $C_{12}H_{15}N$ wurde auch durch Kondensation des Methylphenylhydrazons des Methylisopropylketons, $CH_3\cdot C[:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot CH(CH_3)_2$ (Kp_{40}. 130—140°), mittels $ZnCl_2$ gewonnen (vgl. BRUNNER, l. c.); sie ist demnach vermutlich das *β-β-N-Trimethyl-α-methylenindolin* (VIII.), während die Verb. $C_{12}H_{16}NJ$ dann gemäfs IX. als *Jodmethylat des β-β-α-Trimethylindolenins* aufzufassen wäre.

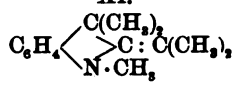
Die von ZATTI u. FERRATINI (Gaz. chim. ital. **21**. II. 326; C. **91**. II. 935) durch weitere Methylierung des sogen. Trimethyldihydrochinolins von FISCHER erhaltene

Base $C_{14}H_{19}N$, welche für das Pentamethyldihydrochinolin (X.) angesehen wurde wahrscheinlich das *α-Isopropyliden-β-β-N-trimethylindolin* (XI.), denn sie ent durch Einw. von KOH auf die aus dem *β-β-Dimethyl-α-isopropylindolenin* (und CH_3J sich bildende *Verbindung* $C_{14}H_{20}NJ$ (farblose Prismen oder Schüpp aus A., F. 185°). Letztere Substanz ist nicht, wie ZATTI und FERRATINI glau das Jodhydrat des Pentamethyldihydrochinolins, sondern nichts anderes als das *methylat des β-β-Dimethyl-α-isopropylindolenins* der Formel XIII. — Die Ko tution des α-Isopropyliden-β-β-N-trimethylindolins (grofse Prismen aus PAe., F.

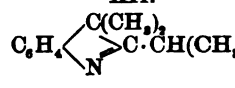
X.



XI.



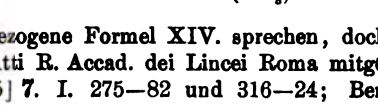
XII.



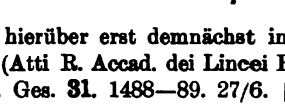
färbt sich an der Luft; ist beständig gegen $KMnO_4$; die Dämpfe riechen erfrisch doch zugleich stechend) ist vermutlich deshalb durch Formel XI. richtig wi gegeben, weil die Base auch aus dem *Phenylhydrazon des Diisopropylke* $(CH_3)_2CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$, mittels $ZnCl_2$ erhalten wurde, und es i anzunehmen ist, dafs bei dieser Rk. sich eine Methylgruppe aus dem Kon $CH(CH_3)_2$ losgelöst hat, um den Indolkern zu einem Chinolinkern zu erweitern.

Es sei noch erwähnt, dafs Vf. eine Reihe von Gründen anführt, welche g die von BRUNNER für das Trimethylmethylenindolin (VIII.) ebenfalls in Bet

XIII.

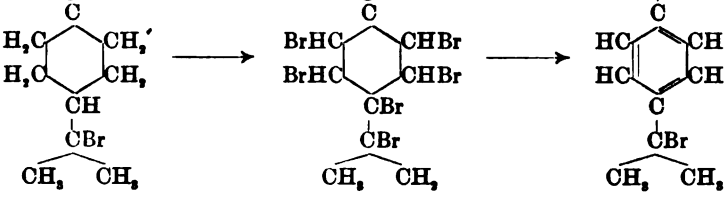


XIV.



gezogene Formel XIV. sprechen, doch soll näheres hierüber erst demnächst in Atti R. Accad. dei Lincei Roma mitgeteilt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei I [5] **7**. I. 275—82 und 316—24; Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1488—89. 27/6. Bologna.) STELZNI

Adolf Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.* 21. vorläufige Mittei **Adolf Baeyer** und **Victor Villiger**: *Überführung der monocyklischen Terpen die zugehörigen Benzolderivate.* Um die Natur des den monocyklischen Terpene Grunde liegenden Kohlenstoffgerüstes festzustellen, substituieren die Vf. die H-A durch Br unter B. eines Derivates des Benzolhexabromids und spalten die Br-A wieder durch Reduktionsmittel ab, wobei das dem Terpen entprechende Benzolde entsteht. Folgende Formeln zeigen den Verlauf der Rk. z. B. beim Dipentendihy bromid:

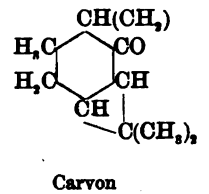


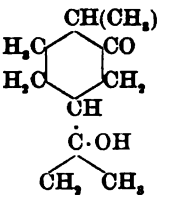
Paracymol aus Limonen: Das durch Einw. von HBr auf Limonen entsteh Dipentendihydrobromid wird in Br eingetragen, etwas Jod zugesetzt u. die Misch bis zum Aufhören der Entw. von HBr stehen gelassen. Mit alkoh. HCl und Z staub u. schliefslich mit Na u. A. wird das Einwirkungsprod. vollständig entbr mittels $KMnO_4$ von ungesättigten KW-stoffen befreit. Aus 4,5 g Limonen wu

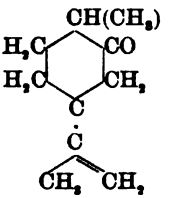
2 g eines KW-stoffes, Kp. 174—180° erhalten, welcher nach WALLACH's Angaben oxydiert, Oxyisopropylbenzoës., F. 153—155° gab.

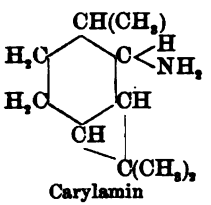
Metacymol aus Carvestren. 13,8 g Carvestrendihydrobromid, welches durch mehrstündige Einw. von 10 Tln. Eg.-HBr auf Carvestren und Ausfällen mit Eis in Form einer, nach einigen Tagen krystallisierenden M. erhalten wird, werden in 42 g Br eingetragen, nach Verlauf der ersten Rk. wird unter Abschluſs von Feuchtigkeit die gleiche Menge Br und nach einer Stde. 1,4 g Jod zugesetzt. Nach 3 Tagen wird die Lsg. mit Eis und Disulfitlsg. versetzt, mit Ä. extrahiert, ätherische Lsg. mit Disulfit und Sodalsg. gewaschen, nach dem Trocknen mit dem gleichen Vol. A. verd. u. dann abwechselnd Zinkstaub u. alkoh. HCl zugefügt. Das nach ca. 2-stünd. Behandlung nach Entfernung des Ä. gewonnene Öl wird durch Lösen in 140 g A. u. Gieſsen auf 20 g Na vollständig entbromt. Nach Entfernung der ungesättigten KW-stoffe mit $KMnO_4$ wurden 1,6 g *Metacymol* gewonnen, welches nach WALLACH's Angabe (LIEBIG's Ann. **275**. 109; C. **93**. II. 444) oxydiert, m-Oxyisopropylbenzoës., F. 122—124°, liefert.

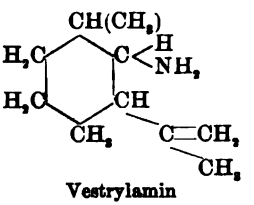
Theoretisches. Carvestren leitet sich also vom m-Cymol ab, der Übergang des Carons (vgl. BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2796; C. **97**. I. 97) u. PERKIN u. THORPE, Proceedings **1898**. 107; C. **98**. I. 1292) in ein p-Cymol- u. ein m-Cymolderivat erklärt sich also in folgender Weise:

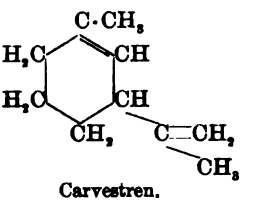

Carvon


Oxytetrahydrocarvon


Dihydrocarvon


Carylamin


Vestrylamin


Carvestren.

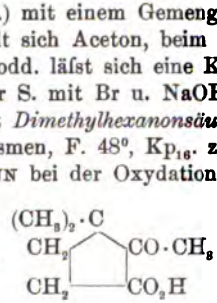
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1401—5. 13/6. [2/6.] München. Acad. d. Wiss.) HESSE.

J. Flatau u. **H. Labbé**, *Neue Trennungsmethode von Geraniol und Citronellol.* Das durch Kochen mit 5%ig. alkoh. KOH verseifte Öl (indisches Geraniumöl, Bourbonöl, Citronellöl, Rosenöl etc.) wird im Vakuum fraktioniert, die Fraktion Kp_{20}. 120 bis 140° mit dem gleichen Gewicht Phtalsäureanhydrid und dem gleichen Vol. Bzl. 1 Stde. gekocht, die Ester nach Entfernung des Bzls. in die Na-Salze verwandelt, die gelatinöse M. in lauwarmem W. aufgelöst, die Lsg. mit Ä. extrahiert, die in Freiheit gesetzten Ester bei 20—25° in Lg. gel. und auf —5° abgekühlt. Hierbei scheidet sich der Geranylphtalsäureester aus, während der Citronellylphtalsäureester, ein citronengelbes Öl, in dem Lg. gel. bleibt. Durch Verseifen der beiden getrennten Ester erhält man dann die Alkohole. Das durch dieses Verf. gewonnene *Geraniol* hat Kp_{20}. 122°, Kp_{750}. 228°, D^0. 0,8965, das *Citronellol*, Kp_{755}. 221,5°, riecht ähnlich wie Geraniol, aber stärker und rosenartiger. Mittels dieser Methode wurde festgestellt, daſs *indisches Geraniumöl* 63% Geraniol u. 17% Citronellol, *Citronellöl* 40% Geraniol und 6% Citronellol, *Bourbongeraniumöl*, 70% Citronellol u. 10% Geraniol, *bulgarisches Rosenöl* (stearoptenfrei) 70% Geraniol und 15% Citronellol, *Melissenöl* 20% Geraniol und 12% Linalool erhält.

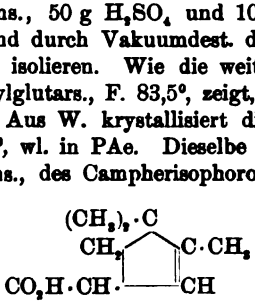
Neue Derivate des Geraniols und Citronellols. *Geranylphtalsäuree* $(CH_3)_2 \cdot C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2OCOC_6H_4.COOH$, rhombische Taf F. 47°, ll. in Chlf., A., Bzl., Aceton, Ä., Essigester, l. bei 25° in Lg., scheidet bei +5° vollständig wieder aus. — Ag-Salz, weifses Pulver, F. 133,8°. — *Tetrabr geranylphtalsäureester*, F. 114—115°. — *Citronellylacetat*, Kp_{14}. 172—173°. — *Ci nellylvalerianat*, Kp_{21}. 194—196°. — *Citronellylcapronat*, Kp_{23}. 168—170°. — *Citrone krotonat*, Kp_{35}. 138—140°. — *Geranylvalerianat*, Kp_{20}. 130—132°. — Alle E riechen stark und angenehm. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1725—27. [13/6. HESSE

G. Blanc, *Über die Konstitution der Isolauronolsäure und der Camphersä* Bei der Oxydation der Isolauronols. mit HNO_3 (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 2 C. **98**. I. 1055) entsteht *α-α*-Dimethylglutars. Oxydiert man 15 g Isolauronols. in 100 g W.) mit einem Gemenge von 35 g Chroms., 50 g H_2SO_4 und 100 g H so entwickelt sich Aceton, beim Erwärmen CO_2 und durch Vakuumdest. der sau Reaktionsprodd. läfst sich eine Ketons., $C_8H_{14}O_3$, isolieren. Wie die weitere O dation dieser S. mit Br u. NaOH zu *α-α*-Dimethylglutars., F. 83,5°, zeigt, ist di Ketons. mit *Dimethylhexanonsäure* (I.) identisch. Aus W. krystallisiert diese S. schönen Prismen, F. 48°, Kp_{16}. zwischen 150—170°, wl. in PAe. Dieselbe S. wu von TIEMANN bei der Oxydation der *β*-Campholens., des Campherisophorons u.

I.

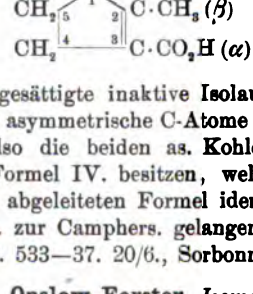


II.

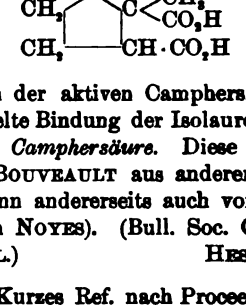


Campholenoxyds. erhalten. Aus diesen Oxydationsresultaten ergiebt es sich, dafs *Isolauronolsäure* die Formel II. oder III. besitzen mufs. Da aber die Isolauron inaktiv ist, so bleibt nur die Formel III. über, und die Isolauronols. ist als *Dimeth 1.1-methyl-2-cyklopenten-Δ_2-methylsäure-3* zu bezeichnen.

III.



IV.



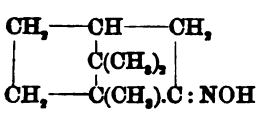
Die ungesättigte inaktive Isolauronols. kommt von der aktiven Camphers. h welche zwei asymmetrische C-Atome besitzt. Die doppelte Bindung der Isolauron verbindet also die beiden as. Kohlenstoffatome in der *Camphersäure*. Diese m daher die Formel IV. besitzen, welche mit der von BOUVEAULT aus anderen trachtungen abgeleiteten Formel identisch ist. Man kann andererseits auch von Isolauronols. zur Camphers. gelangen (vgl. Arbeiten von NOYES). (Bull. Soc. Ch Paris [3] **19**. 533—37. 20/6., Sorbonne. Lab. v. FRIEDEL.) HESSE

Martin Onslow Forster, *Isomere Bornylamine*. (Kurzes Ref. nach Proceedi Chem. Soc., s. **98**. I. 1172.) Zur Trennung der beiden bei der Reduktion von Ca pheroxim mit Natrium und Amylalkohol erhaltenen Basen diente die Krystallisat der salzsauren Salze aus W., in welchem, ebenso wie in Ä., das Salz der rech drehenden Base weniger l. ist. Die rechtsdrehende, als *Bornylamin* bezeichn Base, $C_{10}H_{17}$, ist eine weifse, flüchtige M., F. 173°, die dem Campher ähnlich ist, deren Geruch an Piperidin erinnert. Sie ist sll. in k. organischen Fll., unl. in eine 4%ige Lsg. in absolutem A. ergiebt $[\alpha]_D$ +45,5°. Das salzsaure Salz bildet W. und A. lange, weifse Nadeln und ist darin u. in Chlf. ll., wl. in Ä. Es schm noch nicht bei 320° und hat in alkoh. Lsg. $[\alpha]_D$ +22,7°. Durch Erhitzen der B mit wasserfreier Ameisens. entsteht *Formylbornylamin*, $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot COH$, Blättch

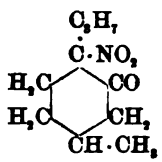
F. 93°, ll. in k. A., unl. in W., swl. in k. PAe. Die Base ist linksdrehend; $[\alpha]_D$ in A. —42,1°. Aus der linksdrehenden Verb. wurde bei der Verseifung die rechtsdrehende Base wiedergewonnen. Das *Acetylbornylamin*, $C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$, bildet aus PAe. quadratische, durchsichtige Tafeln, F. 145°, ll. in A., swl. in k., wl. in h. PAe. und in h. W.; $[\alpha]_D$ —42,9°. Das *Benzoylbornylamin*, $C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, krystallisiert aus h. PAe. in glänzenden, seidenartigen Nadeln, F. 139°, $[\alpha]_D$ in A. —21,8°. Das *Bornylaminplatinchlorid*, $(C_{10}H_{19}N)_2H_2PtCl_6$, bildet aus h., salzsäurehaltigem A. goldgelbe, sechsseitige Tafeln, swl. in h. W. und k. absolutem A., wl. in h. A.; bei 321° schmilzt es unter Zers. Beim Kochen der Base mit Kaliumcyanat entsteht das Carbamid, F. 175°, lange, glänzende Nadeln. Das Phenylcarbamid bildet weiße Nadeln, F. 270°, das Pikrat bildet schwefelgelbe, prismatische Nadeln, F. 240° unter starker Zers.

Das *Neobornylamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$, ist der rechtsdrehenden Base sehr ähnlich, ist aber pulverig u. hat F. 180°. Es ist in organischen Fll. noch leichter l. als Bornylamin, unl. in W.; $[\alpha]_D$ in A. —31,3°. Das salzsaure Salz hat $[\alpha]_D$ in A. —39,0°. Es bildet weiße Nadeln, sll. in W. und A., ll. in Chlf. und Ä., schmilzt über 320°. *Formylneobornylamin*, $C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot COH$, krystallisiert aus verd. Weingeist in dünnen Blättchen, F. 72—73°, $[\alpha]_D$ —19,4°. *Acetylneobornylamin*, $C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$, bildet aus PAe. durchsichtige Nadeln und Blättchen, F. 143°, ll. in k. A., swl. in k. Petroleum, wl. in h. Petroleum, $[\alpha]_D$ in A. —19,5°. *Benzoylneobornylamin*, $C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, giebt aus sd. Petroleum glänzende Nadeln, F. 130°, ll. in k. A., $[\alpha]_D$ in A. —44,7°. *Neobornylaminplatinchlorid*, $(C_{10}H_{19}N)_2H_2PtCl_6$, bildet orangefarbene Blättchen, l. in h. W., sll. in h. A., F. unter starker Zers. 303°. Das Carbamid bildet weiße Nadeln, F. 169°, das Phenylcarbamid dünne Nadeln, F. 254°, das Pikrat schwefelgelbe, prismatische Nadeln, F. 248° unter Zers., wl. in k., ll. in h. A.

Das Campheroxim nebenstehender Formel enthält nach der Formel von BREDT zwei as. C-Atome. Bei der Reduktion kommt ein drittes in der Gruppe $CH\cdot NH_2$ hinzu. Wenn hiervon eine rechte u. eine linke Modifikation auftreten, so sind das nicht optische Antipoden u. müssen nicht in gleichen Mengen vorhanden sein, bilden auch keine racemische Verb. Es entstehen 60% der rechtsdrehenden und 40% der linksdrehenden Base. Ähnliche Verhältnisse haben WALLACH und BINZ (LIEBIG's Ann. **276**. 323; C. **93** II. 719) u. WALLACH und KUTHE (LIEBIG's Ann. **276**. 306; C. **97**. II. 717) bei den isomeren Menthylaminen beobachtet. (J. Chem. Soc. London **73**. 386—97. Juni. London. Royal College of Science.) BODLÄNDER.



M. Konowalow u. W. Ischewsky, *Untersuchung der Stickstoffverbindungen der Mentholreihe und ihrer Derivate.* Nach BECKMANN aus Menthol mit fast theoretischer Ausbeute erhaltenes Menthon wurde nach dem (2.) Verf. von KONOWALOW (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 652; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 1054. 1852; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**. 410; C. **95**. II. 760. 1160) mittels Salpeters. der D. 1,075 nitriert. Neben geringen Mengen krystallisierter SS. noch unbekannter Art, wurde ein *Nitromenthon* erhalten, dem wahrscheinlich nebenstehende Formel zukommt. D^{20}_0. 1,0591; drehte über 39° nach rechts; das außer Rk. gebliebene Menthon hatte seine ursprüngliche Linksdrehung völlig eingebüßt. Das durch Reduktion mit Sn + HCl erhaltene *Amidomenthon*, $C_{10}H_{17}O(NH_2)$, bildete eine farblose, leicht bewegliche Fl., die in W. bis zu 12% l. war; D^0_0. 0,975; D^{20}_0. 0,9606; Kp_{15}. ca. 125°; Kp_{760}. 235—237° unter sehr geringer Zers.; n_D^{20}. 1,47397. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}NO\cdot HCl$; durchsichtige Nadeln aus sehr



konz. wss. Lsg.; F. 245—247° unter Zers. — Andere Salze wurden nicht krystallis erhalten. — *Aminomenthonoxim*, $C_{10}H_{19}N(:N\cdot OH)$. Sehr schwer bewegliche Kp_{20}. 182—185°. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{20}N_2O\cdot HCl$. Große Rhomben; F. 110°. *Aminomenthonsemicarbaxon*, $C_{10}H_{19}N(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)$. Farblose Krystalle; F. — *Amidomenthol*, $C_{10}H_{18}(OH)\cdot NH_2$, durch Reduktion des Amidomenthons mit Na A. gewonnen; glycerinähnliche Fl.; Kp_{20}. 147—150°; Kp_{760}. 254°; $[\alpha]_D$ = —6°; in W.; riecht spermaähnlich. — Sulfat, $(C_{10}H_{21}NO)_2\cdot H_2SO_4$. F. 250° unter Br färbung; wl. in W. — Bei der Red. des Amidomenthonoxims mit Na + A. entstand *Diaminohexahydrocymol*, $C_{10}H_{18}(NH_2)_2$, eine in W. l. Fl. vom Kp. 240—243°. — Salzen krystallisierten nur das $PtCl_4$- u. $HgCl_2$-Doppelsalz; bei der Einw. von K auf das Chlorhydrat bildete sich eine neutrale Verb. von menthonartigem Ger die gegen 220° siedete, Bromwasser entfärbte u. vielleicht mit Pulegen identisch isomer war. Ein von dem oben beschriebenen verschiedenes Amidomenthon Oddo kürzlich (Gaz. chim. ital. **27**. II. 97; C. **97**. II. 759) erhalten. (Ber. D chem. Ges. **31**. 1478—81. 27/6. [23/5]. Petrowskoje-Rasumowskoje). Stelzner

Medizinische Chemie.

Heinrich Eckstein, *Über den Desinfektionswert des Kresamins (Äthylendiam kresol) und seine therapeutische Verwendung bei Hautkrankheiten.* Das Kresa stellt ein einfaches Gemisch des Trikresols mit Äthylendiamin vor; eine 1%ig. desselben enthält beide Komponenten in einer Menge von je 1%. Kresol u. Äthy diamin mischen sich im Verhältnis von 1 : 1,8 mit W. in allen Verhältnissen; wss. Mischung reagiert alkal. Sie giebt mit eiweißhaltigen Fll. weniger Gerinn als eine entsprechende Lsg. ohne Zusatz des Äthylendiamins und greift Metallins mente nicht an. Die angestellten Desinfektionsverss. erwiesen die Überlegenheit Kresamins an entwickelungshemmender Kraft den anderen Desinfizienzien gegenü dem Sublimat steht es ebenbürtig hierin zur Seite. (Therap. Monatsh. **12**. 209 216. Breslau.) Proskauer

H. Strauss, *Über die Verwendbarkeit eines neuen Eiweißpräparates „Trop für die Kinderernährung.* Das von Finkler hergestellte Tropon stellt eine pulverige, mehlartige Substanz von graubraunem Aussehen dar und wird von Fabrik als chemisch reines Eiweiß bezeichnet; es ist in W. unl., völlig geruch- geschmacklos; von künstlichem u. nativem Magensaft wird Tropon gut verdaut. Verss. ergaben, daß das Tropon als ein den Magen und Darm nicht reizendes, Resorption leicht zugängliches, auch bei mehrmonatlicher Anwendung in geeigu Darreichungsform meistenteils ohne Widerwillen genommenes Eiweißpräparat stellt, das für die Kranken- und Massenernährung Beachtung verdient. Durch unschwer durchführbare Darreichung von 40—60 g Tropon pro Tag läßt sich de und Kaloriengehalt einer nicht zureichenden Nahrung billig erhöhen. (Therap. natsh. **12**. 241—44.) Proskaue

Heinrich Brunner und **Casimir Strzyzowski**, *Über den grünen oder bl Harn, der nach der Aufnahme von Methylenblau entsteht.* Nach innerlicher Ve reichung von Methylenblau, die u. a. bei Nephritis geschieht, ist der Harn oft grün oder nur normal gefärbt. Die blaue Farbe rührt von Methylenblau her grüne ist durch die Mischung der blauen des Methylenblaues mit der gelben Harnes verursacht, so daß bei Ggw. von viel Methylenblau der Harn blau, bei von wenig Methylenblau grün erscheint. Blauer Harn nimmt beim Stehen in schlossenen Flaschen oft die Farbe des normalen Harnes infolge der Reduktion d Mikroorganismen an. Nach Zutritt von Luft tritt die blaue Farbe wieder he (Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 253—55. 18/6. Lausanne. Chem. Labor d. Univ.) Sie

A. Tschirch, *Versuch einer Theorie der organischen Abführmittel, welche Oxymethylanthrachinone enthalten. (Vortrag gehalten auf der Frühjahrsversammlung des Kantonalen bernischen Apothekervereins.)* Die BORNTRÄGER'sche Rk. der Aloë ist durch die Ggw. von Emodin bedingt. Durch sie liefsen sich in folgenden Drogen Oxymethylanthrachinone nachweisen: Aloë Barbados, Curaçao, arabica, Cap (viel) Aloë Socotra lucida (wenig), Aloë Zanzibar, moscha (wenig), Rhiz. rhei chinensis (viel), Emodi, europaei (gallic., austriac. und anglic.), monachor. Rad. lapathi acuti (Rumex obtusi fol. L.), hortensis (R. Patientia), Cort. frangulae (viel), Cascara Sagrada (viel), Cort. rhamni cathartici, Fruct. rhamni cathartici, Fol. Sennae alexandrin (wenig), Fol. Sennae Tinevelly (wenig), also in den Drogen, die die Pharmakologen als spezifische Abführmittel ohne entzündlichen Nebenwirkungen bezeichnen. Die Rk. wird nicht erhalten bei: Agaricum, Podophyllum, Tamarinden, Jalappe, Gutti, Natalaloë, Catechu, Curcuma, Crocus, Gallae, Lacca, Zimmt, Kamala, Alkanna. Soll die Rk. sichere Resultate geben, muſs sie in folgender Weise ausgeführt werden: Das wss. durch Auskochen dargestellte Extrakt wird mit Bzl. ausgeschüttelt, das mit fünfprozentigem Ammoniak ausgezogen wird. Bei Ggw. eines Oxymethylanthrachinons (Chrysophans. oder Emodin) oder eines leicht Oxymethylanthrachinone abspaltenden Körpers (z. B. Frangulin, Chrysophan, Chrysarobin) wird das Ammoniak rot gefärbt und zeigt ein breites Absorptionsband, dessen Absorptionsmaximum in der Mitte zwischen D und F liegt. In den Drogen Rheum, Senna, Frangula finden sich aufser den Oxymethylanthrachinonen Körper, die bei der Hydrolyse Oxymethylanthrachinone abspalten. Bei der Aloë ist es das Aloin, welches Emodin abspaltet. Vf. glaubt, daſs die Abführwirkung dieser Drogen nicht vornehmlich den freien Oxymethylanthrachinonen, sondern hauptsächlich jenen, bei der Hydrolyse Oxymethylanthrachinone liefernden Körpern, die vielleicht Glycoside sind, und im Darme gespalten werden, zukommt. Zur Darstellung wirksamer Extrakte empfiehlt Vf. Rheum, Senna, Frangula und Carcara Sagrada mit sehr verd. Alkali, bezw. Ammoniak zu extrahieren, den Auszug mit Salzs. zu fällen, den Nd. mit A. oder Ätheralkohol zu extrahieren und diese Extrakte einzudampfen. Die erhaltenen Körpergemische werden als Anthraglucorhein, Anthraglucosennin, Anthraglucorhamnin, Anthraglucosagradin bezeichnet. Wahrscheinlich ist als „Ekkoprotikophore Gruppe", d. h. als Abführwirkung hervorrufende Atomverkettung der Methylanthrachinonkern oder allgemeiner ein Chinonkern bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hydroxylen und fetten Seitenketten anzusehen. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 237—44. 11/6. [27/5.] Bern.) SIEGFR.

G. Zuelzer, *Neue Vorschläge zur Jodtherapie der Syphilis.* Vf. hat das Verhalten von einem Jodeiweiſspräparat, dem *Jodalbacid* im menschlichen Organismus studiert. Dieses Jodalbacid wird durch Einw. von Alkalien auf jodiertes Eiweifs, wodurch das locker gebundene Jod abgespalten wird, hergestellt u. erhält 10% Jod. (Festschrift zu Ehren von FILIPP JOSEF PICK, Sep. v. Vf. Breslau. Dermatologische Universitätsklinik.) SIEGFRIED.

Kraus, *Untersuchungen zur Chemie der Diabetes-Küche.* Vf. hat im Laboratorium von Prof. NOORDEN (Frankfurt a/M.) Nahrungsmittel auf ihren Gehalt an Kohlehydraten untersucht. Frisches vollsaftiges *Obst* enthielt ca. 5—10% Kohlehydrate; an der oberen Grenze stehen Kirschen, Birnen, Äpfel, süfse Zwetschen, an der unteren Erdbeeren, Stachel- und Johannisbeeren, Pfirsiche, Heidelbeeren, Brombeeren, Himbeeren, Melonen etc. Es können daher an Stelle von 20 g Weifsbrot (mit 60% Kohlehydraten in Form von Stärkemehl) 120—140 g rohes Obst in die Kost eintreten. Orangen ohne Schalen besitzen nur 2,5—3,0% Kohlehydrate. Der Gehalt an Kohlehydraten in den in böhmischen Kurorten vielfach angewendeten amerikanischen, angeblich zuckerfreien Konserven kann sehr reich sein; so enthielt der ausgepreſste Saft von amerikanischen Birnen 19% Kohlehydrate, darunter 9% Saccharose.

Gemüse enthalten 2—5% Kohlehydrate, nach dem Kochen weniger:

	Roh Prozente	Nach Kochen u. Ablaufen des W. Prozente		Roh Prozente	Nach Kochen u. Ablaufen des W. Prozente
Spinat	2,97	0,85	Rosenkohl . . .	5,06	1,56
Sauerkraut, älteres	—	0,9	Spargel	—	1,60
„ frisches	—	1,4	Kohlrabi, jung . .	3,09	2,43
Blumenkohl . . .	2,10	1,4	Grüne Erbsen, kons.	—	12,2

Gebäck, welches ausdrücklich für Zuckerkranke bestimmt ist, enthält folgende Mengen von Kohlehydraten (die zweite Reihe zeigt an, welcher Menge des betreffenden Gebäckes 20 g Weifsbrot dem Kohlehydratgehalt nach entsprechen würden).

Gewöhnliche Weifsbrötchen 60% Kohlehydrat = 20 g.

	Prozente = ca. Grammen	
Pokorny's Diabetikerbrot (Teplitz)	0,8	1500
Mandelbrot nach Pavy	7,0	170
Glutenbrot I. (aus Holland)	8,4	140
Glutenbrot II.	34,1	35
Soyabohnenbrot.	10,3	115
Glutenmehl	16,8	70
Rademann's Diabetikerbrot	30,0	40
Aleuronatbrot (Frankfurt a/M.)	30—32,0	40
Konglutinbrot (Fromm)	38,65	30
Avedyk's Vollbrot (Berlin)	40,05	30
Aleuronatcakes (Frankfurt a/M.)	45,00	27
Aleuronatzwieback (Frankfurt a/M.)	45,00	27
Glutenmehl (Plazek-Karlsbad)	48,00	25
Seidl's Kleberbrot	50,0	24
Aleuronatbrot aus Breslau	55,5	22
Grahambrot aus Karlsbad	61,0	20
Breakfast Cakes (Hustley u. Palmers)	70,0	17
Glutenmehl (Amerika)	70,0	17
Pain sans mie (Paris)	72,0	16

Der *Diabetikerkakao* von Plazek (Karlsbad) und die *Saccharinschokolade* von Hövel (Berlin) enthalten ca. 18% Kohlehydrate. — *Gärtner's Diabetesmilch* ergab weniger als 1% Milchzucker. (Z. diätet. u. physikal. Therap. 1; Wien. klin. Wchschr. 11. 645.) Proskauer.

E. Salkowski, *Über die Wirkung der Antiseptika auf Toxine.* Vf. teilte Verss. mit, die ihn zu dem Schlusse führten, dafs die Leber (sei es durch ihr Oxydationsferment, sei es auf anderem Wege) zerstörend oder doch so weit abschwächend auf das Diphtherietoxin einwirkt, dafs die Tiere bei der sonst sicher tödlich wirkenden Dosis am Leben bleiben, weiterhin, dafs dabei ein Antitoxin nicht entsteht. Um bei den Verss. die Fäulnis zu verhindern, bediente sich Vf. des Salicylaldehyds, und daher entstand die Frage, ob letzteres nicht auf das Diphtherietoxin in geschilderter Weise eingewirkt hatte. In der That ergaben daraufhin angestellte Unterss., dafs die Leberzellen bei dem Vorgang der Zerstörung, bezw. Abschwächung des Giftes bedeutungslos sind, dieselbe vielmehr nur vom Salicylaldehyd (bezw. in einem Falle vom Chlf.) abhängt, dafs der genannte Aldehyd bei Zimmertemperatur im Laufe einiger Tage das Gift anscheinend nicht schädigt, dafs auch die Erwärmung mit W. auf 39—40° an sich keine abschwächende Wirkung auf das Gift ausübt, dafs hierzu

vielmehr die kombinierte Wirkung der Körpertemperatur und des Salicylaldehyds erforderlich ist. Die Art der Einw. des letzteren kann nur eine chemische sein. Formalin und Carbolsäure wirkten auf das Diphtherietoxin ebenso zerstörend oder abschwächend ein, wie Salicylaldehyd, u. daraus schliefst Vf., dafs wahrscheinlich alle Antiseptika unter gleichen Bedingungen, wie jener, das Diphtherietoxin beeinflussen werden. Vermutlich verhalten sich die anderen Bakteriengifte, vielleicht auch die pflanzlichen Toxalbumine, wie Ricin u. Abrin, dem Diphtherietoxin analog. Gleiche Beobachtungen liegen von EHRLICH über das Tetanustoxin (dem CS_2 gegenüber) vor. Aller Wahrscheinlichkeit nach beruht die bekannte allmähliche Abnahme der Giftigkeit von Toxinlsgg. beim Aufbewahren gleichfalls auf den Einfluſs des zur Konservierung dieser Lsg. zugesetzten Antiseptikums. Vf. zieht aus diesen Thatsachen noch andere Schlufsfolgerungen biologischer Art. (Berl. klin. Wchschr. **35**. 545—49. Chem. Lab. Pathol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

R. Jeller, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung von Sumpfgas und Kohlensäure in Ausziehwetterströmen von Kohlengruben.* (Österr. Z. Berg-Hütt. **46**. 351—54. — C. **97**. I. 74.) ROTH.

R. Jeller, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung von Sumpfgas und Kohlensäure in Ausziehwetterströmen von Kohlengruben.* (Schluſs von vorst. Ref.) (Österr. Z. Berg-Hütt. **46**. 389—92. — C. **97**. I. 74.) ROTH.

R. Frühling, *Zur Polarisation des Honigs.* Bei der optischen Prüfung des Honigs ist anscheinend bislang unbeachtet geblieben, dafs die Polarisation frisch und auf kaltem Wege bereiteter, wss. Honiglsgg., wie man sie zum Zwecke dieser Prüfung herzustellen pflegt, zunächst durchaus nicht konstant ist, sondern sich fortwährend u. stetig ändert u. erst nach Verlauf von 5—6 Stdn. auf einem festen Punkte stehen bleibt. Diese Erscheinung ist die Folge der Birotation, die bekanntlich die frisch u. mit k. W. bereiteten Lsgg. der kryst. Dextrose, wie auch konz. wss. Lsgg. von Lävulose beim Verd. mit k. W. zeigen, u. deshalb stets bei einem Honig auftreten muſs, dessen Dextroseanteil sich ganz oder zum teil kryst. ausgeschieden hat. Die Birotation nimmt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam ab u. erreicht bei der Dextrose erst nach Verlauf mehrer Stunden den normalen Stand, konz. Lävuloselsgg. erreichen dagegen schon etwa binnen $^1/_2$ Stunde nach erfolgter Verd. mit k. W. ihren konstanten Wert. Beim Erwärmen geht die Birotation schnell, beim Sd. fast augenblicklich auf die normale Höhe zurück. Ein Zusatz von 0,01—0,1% NH_3 hebt die Birotation sofort auf u. führt die normale Drehung herbei. Gegenüber der Anfangspolarisation zeigten 5 Honige binnen 5 Stdn. oder nach sofortigem Zusatz von 1—2 Tropfen NH_3 eine Vermehrung der Linksdrehung um 12,7; 9,0; 8,2; 11,8 u. 14,5° VENTZKE-SOLEIL (13,024 g Honig zu 50 ccm W. gel.; 200 mm), nur bei einem Akazienhonig betrug die Vermehrung nur 2,3°; dieser war dünnfl. u. zeigte nur ganz wenig kryst. Ausscheidungen. — Wenn die Birotation frisch bereiteter Honigzuckerlsgg., wie es den Anschein hat, unberücksichtigt geblieben ist, so wäre die Richtigkeit der bisher publizierten diesbezgl. Zahlen in Frage gestellt. — Zum Unters.-Verf. selbst möchte Vf. vorschlagen, stets die h. bereitete wss. Lsg., bei Vermeidung von Bleiessig, mit 1 oder 2 Tropfen NH_3 zu versetzen, darauf Thonerdebrei zuzufügen, sofort zur Marke aufzufüllen, zu mischen u. zu polarisieren. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **4**. 410 bis 412. 8/6. Braunschweig. Öff. Lab. v. FRÜHLING u. SCHULZ.) HEFELMANN.

Fred. Swarts, *Über eine Abänderung der Verbrennungsmethode.* Die im folgenden beschriebene Anordnung hat Vf. zunächst für die Verbrennung fluorhaltiger

organischer Substanzen ausgearbeitet; sie kann aber auch allgemein mit Vo
nutzt werden. Die Verbrennung geschieht in einem 1,5 m langen, ausg
Kupferrohr von 12—18 mm Durchm. u. 3—4 mm Wandstärke *EE'*. Das n
wird zuerst im Luftstrom ausgeglüht, wodurch sich die innere Wandung
Schicht von Kupferoxyd überzieht. Bei *B* (Fig. 17) wird, wie üblich, ein Pfro
Kupferdraht eingeschoben. Als Oxydationsmittel benutzt Vf. eine 50 cm lang
von 3 Tln. Kupferoxyd mit 1 Tl. granuliertem Bleioxyd, welches durch Erhi

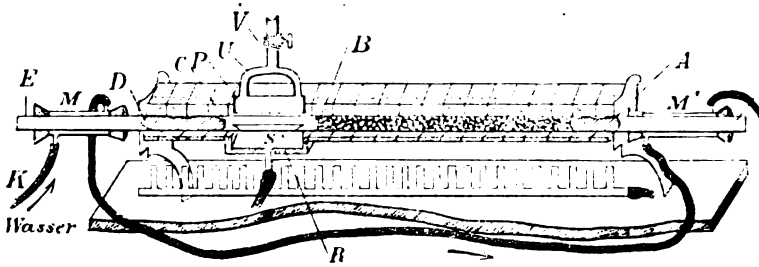


Fig. 17.

Mennige bis zum beginnenden Schmelzen erhalten wird. *A* ist ein 20 c
Kupferdrahtnetz. Um die Verkohlung der Stöpsel zu vermeiden, tragen d
Enden des Rohres die eisernen Kühlmäntel *M* und *M'*. An der Stelle, wo
Substanz befindet, liegt das Rohr auf einer gufseisernen Rinne *R*, deren Sei
W (Fig. 18) aufgebogen sind. Die Rinne ist (Fig. 18) mit einem Abflufsro
sehen. Über ihr ist ein kupfernes Rohr *P* befestigt, welches unten siebartig du
ist. Durch *U* kann in dasselbe W. eingeleitet werden, so dafs der in
lagernde Teil des Verbrennungsrohres nach Bedarf gekühlt werden kann.
fliefst dann durch *T* ab. Mit Hilfe des Hahnes *V* wird der Zufluís gere
Beginn der Verbrennung kann nun der Teil *AB* des Rohres sehr schnell zu
erhitzt werden, während man bei
Nach Einführung des kupfernen S
mit der Subst. wird auch *CD* erhit
Verbrennung wird dann unter pass
gulierung des Kühlapp. geregelt.
geht so sehr gleichmäfsig und sc
statten. Findet im Kaliapp. kein
tion mehr statt, so wird die Kühlu
brochen, *P* und *T* entfernt und
bis zum Glühen erhitzt. Zur V

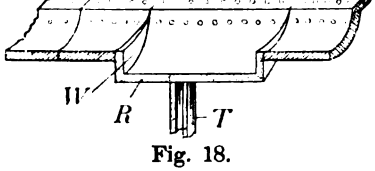


Fig. 18.

des in dem vorderen Teile des Rohres konpensierten Verbrennungswas
die vordere Stopfenkühlung *M'* unterbrochen. Die Vorteile dieser A
beruhen hauptsächlich in einer grofsen Beschleunigung der Verbrennung u
ausgezeichneten Regulierbarkeit derselben. Ein Rohr kann für 20—30 Verbr
benutzt werden, ohne deformiert zu werden. Der Preis eines Rohres bet
6 Mark. (Chem.-Ztg. **22**. 474—75. 11/6.)

Carl von Than, *Über eine Kompensationsmethode der Gasometrie.* I
liegt das Prinzip zu Grunde, dafs man bei der Bestimmung des Normalv
zu messenden Gase mit möglichst wenig Beobachtungen eine jede Korre
Rechnung durch Kompensation eliminiert. Die Kompensationsvorrichtung ha
Konstruktion (Fig. 19). Die aus Gufseisen angefertigte, dünnwandige Q

wanne besteht in dem oberen Teil aus der eigentlichen Wanne *a* u. aus einem nach unten gehenden weiteren Gefässe *a'*, das mit dichten trocknem Ahornholze ausgefüllt und mit einem Kautschuk- u. Kolophoniumkitt, u. mit Schrauben luftdicht an die Wandung der gufseisernen Wanne *a* angekittet ist. Die Holzfüllung besitzt zwei Löcher und dient dazu, dafs man die Wanne mit wenig Quecksilber füllen kann, u. damit die in die Bohrungen versenkten Eudiometer nicht mit Eisen, sondern mit Holz in Berührung kommen. In die Wanne stellt man mit Hilfe der eisernen Halter *d* u. *f* einerseits das Kompensationsrohr *c*, andererseits das Eudiometer *e* ein, so dafs beide in der Richtung der Axe der Bohrungen fixiert werden. Das Kompensations-

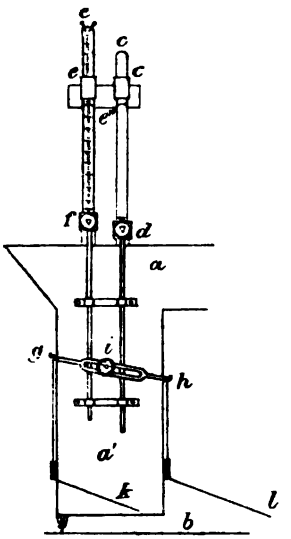


Fig. 19.

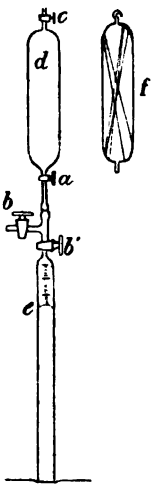


Fig. 20.

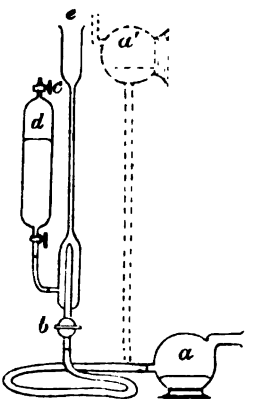


Fig. 21.

rohr enthält über dem Quecksilber eine genau abgemessene Menge von reinem Stickstoff. Das Abmessen des letzteren geschieht mittels eines eigens hierzu konstruierten App. Auf dem Kompensationsrohr sind 4 feine kreisförmige Linien aufgetragen, die 12,5, 14,28, 20 und 50 ccm Vol. entsprechen. Durch Heben oder Senken der Röhre *c*, so dafs der Meniskus des Hg einen der Striche eben berührt, beträgt der Druck des N nahezu 0,8, 0,7, 0,5 oder 0,2 Atm. Das Eudiometer *e* ist genau in 0,1 ccm geteilt. Die Halter *d* u. *f* sind an zwei abwärtsgehende Stangen befestigt, die durch zwei Führungen hindurchgleiten; die an die Stangen angebrachten Stifte greifen in den durchbrochenen Hebelarm *g h* ein. Wird letzterer um *i* gedreht, so senkt sich die eine Röhre, die andere wird dagegen gehoben. Die Rebschnüre *g k* u. *h l* an den Enden dieses Hebels laufen über Rollen zu dem 2 m entfernt aufgestellten Fernrohr, so dafs man von diesem aus das Heben u. Senken der Röhre präzise bewirken kann. Das Fernrohr ist an einem vertikalen, mit Stellschrauben versehenen Stativ verschiebbar, mit Wasserwage u. Mikrometerschraube ausgestattet, so dafs es an jeder Stelle des Stativs genau horizontal eingestellt werden kann, und besitzt eine Vorrichtung für das Verbleiben des Fernrohres in demselben horizontalen Niveau.

Nachdem das zu messende Gas in *e* eingefüllt wurde, stellt man *c* so ein, dafs der Meniskus des Quecksilbers um 1—2 mm tiefer zu stehen kommt, als jener Teilstrich, mit welchem man die Ablesung ausführen will. Dann fixiert man *e* mit Hilfe

des Halters *f* so, dafs die Höhe des Quecksilbers nahezu das gleiche Niveau err wie in *c*. Man setzt nun den die Beleuchtung regulierenden Schirm auf, de zwei mattgeschwärzten Blechcylindern *e' c'* besteht u. an einer vertikalen Stange schiebbar ist. *e' c'* werden so fixiert, dafs bei der Ablesung ihr unterer Rand 4—5 mm höher zu stehen kommt, als der Quecksilbermeniskus. *e''* ist ein mit fe Cigarettenpapier überspannter Rahmen zum Ausschluſs jedes störenden Ref Nach 5—10 Min. liest man so ab, dafs man das Fernrohr auf die Röhre *c* richt diese durch die Hebelverstellung soweit abwärts schiebt, dafs der Scheitelpunk Meniskus den eingeätzten kreisförmigen Strich der Röhre gerade berührt. Hi stellt man den Kreuzfaden des Fernrohres genau auf die oberste Meniskuskuppe Alsdann stellt man auch den Meniskus in *e* fest. Bezeichnet *V* das in *e* abgel Gasvolum, *V'* das im Kompensationsrohr befindliche Vol. Stickstoff, so erhält

das normale Vol. (V_n) des Gases, wenn man *V* mit dem konstanten Faktor

multipliziert. Der Wert des letzteren ist aber, je nachdem man die Ablesung Teilstrich 12,5 ccm, 14,28, 20 oder 50 ccm ausgeführt hat, gleich 0,8, 0,7, 0,5 0,2. Das an *e* abgelesene Volum des Gases *V* multipliziert man einfach mit betreffenden Faktor, um das Vol. V_n des Gases in ccm zu erhalten.

Bei der Explosion wird *e* auf einem kleinen mit Kautschukplatte ausgefütte gufseisernen Teller gestellt, der in die hölzerne Bohrung pafst. Liest man das des Gases im feuchten Zustande ab, so giebt man vor der Einfüllung des Hg in *e* einen Tropfen W. — Abweichend geschieht die Ablesung, wenn man eine Ab tion mit mehreren ccm Fl. ausführt. Die Lauge führt man mit der vom Vf. struierten Präzisionspipette ein. In diesem Falle zieht man das Vol. der Laug erhält dasjenige des feuchten Gases u. multipliziert das abgelesene Volum Gases noch mit der Zahl 1,002. Vf. führt Belege für die Genauigkeit des Verf

Im obigen ist der wesentlichste Teil des App. beschrieben. Der ganze App steht aus 3 Quecksilberwannen, die radial gruppiert durch eine kreisförmige R untereinander verbunden sind. Die das Gas enthaltenden Röhren können mittel mit Hg ausgefüllten Rinne aus der einen Wanne in die andere übergeführt wer Die beiden anderen Wannen dienen zur Aufbewahrung der Kompensationsr sowie zur Überführung der Gase aus einem Gefäfse in das andere u. s. w. mittlere Teil des Apparates gleicht der vom Vf. 1885 beschriebenen Revolverqu silberwanne.

Zur Dichtebestimmung der Gase dient das leichte Glasgefäfs *d* (Fig. 20), das und unten durch die Glashähne *c* u. *a* verschliefsbar ist u. am unteren Ende mi eines Schliffes auf das Eudiometer *e* aufgesteckt ist, *d* faſst ca. 100—120 ccm, Vol. ist genau kalibriert. Das Vol. des luftleeren Gefäfses wird ein für allemal g bestimmt u. letzteres in bekannter Weise mit dem zu untersuchenden Gase, Beachtung von Temperatur u. Druck, gefüllt. Dann wird das Gewicht des G bestimmt. Hierzu verwendet man das Taragefäfs *f*, welches aus der gleichen G sorte hergestellt, nahezu dasselbe Gewicht u. Vol. hat, wie *a*. Die Gewichtsdiffe beider Gefäfse wird ein für allemal festgestellt. Die Wägungen müssen nach Verf. von BORDA geschehen. Das gewogene Gefäfs *d* stellt man auf das bis *b'* Hg gefüllte Eudiometer *e* u. pumpt durch Hahn *b* den Raum zwischen *a b b'* leer; der Raum ist auskalibriert. Man schliefst *b*, öffnet *a* u. dann *b'* u. stellt normale Vol. des Gases mit Hilfe des Kompensationsrohres in der beschrieb Weise fest. Das Kompensationsrohr enthält hier 10 ccm trockenen N bei 0,8 Auf diese Weise hat man *V* u. Gewicht u. erhält direkt durch Division D. Um zur Bestimmung von D verwendete Gas zur Analyse oder Absorption u. dgl. zu nutzen, kann man das Dichtegefäfs *d* als Gasometer in der Weise verwenden (Fig. dafs man auf das obere Hahnrohr *c* von *d* eine kapillare Gasleitungsröhre anbrin

dann das untere Hahnrohr von *d* mittels Kapillarpipette mit Hg anfüllt. Man verbindet dasselbe durch Kautschuk mit dem seitlichen Fortsatze der Röhre *e b*, der vorher auch mit Hg gefüllt worden war, befestigt beide in einem Stative so, wie die Fig. 21 zeigt, stellt das Quecksilberreservoir *a* in einen höher gelegenen Ring des gleichen Stativs in Lage *a'*, füllt dann *b e* ganz mit Hg an, schließt *b* u. öffnet *d*. Um Gas aus dem Gasometer *d* nun zu entnehmen, wird *c* geöffnet u. *b* so reguliert, daſs das aus *a'* abfließende Hg in *b e* etwa um 1 cm höher zu stehen kommt, als in *d*. Ebenso verfährt man, wenn *d* mit einem Gase gefüllt werden soll. (Math. naturw. Ber. Ungarn **14**. 163—79. 27/6. [20/4*.] Budapest.) PROSKAUER.

A. Cavalli, *Über ein empfindliches Reagenz zur Bestimmung der Alkalinität der Trinkwässer*. Vf. empfiehlt zu diesem Zweck eine 1%ige Lsg. von *Toluylenrot* (-salzs. Dimethyldiamidotoluylphenazin), welche ein schwach alkal. W. anfangs orangegelb, dann blaſsrot färbt (Empfindlichkeit: 1/100000 Alkalicarbonat). (Rev. intern. falsific. **11**. 98. Mai-Juni.) V. SODEN.

H. Specketer, *Über eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene Chlor, Brom, Jod*. Eine quantitative Trennung von Cl, Br und J auf elektrolytischem Wege durch Abscheidung der freien Halogene, welche theoretisch infolge der sehr verschiedenen Zersetzungsspannung von HCl, HBr u. HJ möglich erscheint, ist praktisch nicht durchführbar, weil das Halogen wieder an die Kathode zurückdiffundiert und dort die Halogenwasserstoffss. regeniert werden. Dagegen läſst sich die Trennung ausführen, wenn man eine Silberanode anwendet, mit der das Halogen sich zu AgJ etc. verbindet. Für die praktische Ausführung ist zu beachten, daſs der Luftsauerstoff Komplikationen veranlaſst und daher durch Einleiten von Wasserstoff an die Kathode ausgeschlossen werden muſs. Für die Abscheidung von Jod benutzt der Vf. eine Spannung von 0,13 Volt, für die Abscheidung von Brom 0,35 Volt. Das Chlor wird titrimetrisch nach VOLHARD bestimmt. Die Resultate sind brauchbar. Es ist jedoch notwendig, bestimmte Konzentrationen einzuhalten und Stromquellen von ziemlicher Konstanz anzuwenden. Vf. empfiehlt die GÜLCHER'schen Thermosäulen. Das Ende der Rk. wird durch Beobachtung eines in den Stromkreis eingeschalteten empfindlichen Galvanometers erkannt. (Z. f. Elektrochemie **4**. 539 bis 542. 5/6. Göttingen.) MEYER.

A. G. Barbèra, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Alkalinität des Blutes* In ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen bringt man 2—2 ccm einer neutralen gesättigten Natriumsulfatlsg. und 0,5—1 ccm einer $^1/_{50}$-N.-Weinsäurelsg. und etwas Phenolphtaleïn, schließt das Gefäſs und wägt das ganze auf einer Analysenwage. Hierauf läſst man einen Tropfen des frisch austretenden Blutes in das Gefäſs fallen, schließt wieder u. wägt abermals, um zum Schluſs mit $^1/_{50}$-N.-NaOH zurückzutitrieren. Die Methode bewährt sich nach den Erfahrungen des Vf.'s und wird von ihm gegen RABBITTI verteidigt. Für gute alkalimetrische Unterss. des Blutes empfiehlt Vf., das ganze Blut (nicht etwa blos Plasma oder Serum), und zwar das arterielle, zu nehmen. (Annali Farmacoterapia e Ch. **1898**. 241—48. Juni. [11/3.*] Bologna. Med.-chirurg. Ges. Physiol. Univ.-Inst. d. Prof. P. ALBERTONI.) FROMM.

G. W. Chlopin, *Weitere Untersuchungen über die Methoden zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes*. Bei weiteren Unterss. zur Kontrolle des WINKLER'schen Verfahrens (Arch. Hyg. **27**. Heft 1; C. **96**. II. 683) stellte Vf fest, daſs die Temperatur des zu untersuchenden W. innerhalb derjenigen Grenzen, in denen man es unter gewöhnlichen Bedingungen findet, keinen Einfluſs auf die Resultate des genannten Verf. ausübt. Dagegen ist die Dauer der Einw. der Reagenzien auf das W. nicht ohne Einfluſs. Vermeiden läſst sich dies dadurch, daſs man das W. $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde lang stehen läſst, bis der bei der Rk. gebildete Nd. sich

abgesetzt hat. Bei Ggw. von Nitriten ergiebt auch die von WINKLER (Ber chem. Ges. **21**. 2853; C. **88**. 1590) empfohlene Abänderung seines Verf. zu Resultate. Die Mittel, welche WINKLER zur Vermeidung des schädlichen E der Nitrite vorschlägt, findet Vf. nicht ganz zweckentsprechend. Man soll n bei W., welches mehr als 0,1 mg N_2O_3 enthält, sondern bei jedem auch nu von N_2O_3 enthaltenden W. die Reagenzien nach der von WINKLER ange Reihenfolge (Jodkalium zuletzt) dem W. zusetzen.

Die Methode von SCHÜTZENBERGER und RISLER, beruhend auf Titra hydroschwefligsaurem Natrium ($Na_2S_2O_4$) und Indigo gab bei der Sauerstoff dest. W. beinahe übereinstimmende Werte mit dem Verf. WINKLER; zugle sprachen sie auch dem gasometrischen Verf. Das Gleiche wurde für Trinkw. ko bei mittlerem O-Gehalte (3,5—5,0‰). Beim niederem Gehalt (2—3 ccm i. die Werte nach ersterem Verf. höher aus. Bei Ggw. von O über 5,5% lie Verf. geringere Zahlen als nach WINKLER. Fehlerquellen, die dem SCHÜTZE und RISLER'schen Verf. noch anhaften, bestehen in der grofsen Unbeständig Titers der Lsg. von hydroschwefligsaurem Natrium; weiterhin kommt die Ko tion dieser Lsg. in Betracht, die Stärke u. Art der Indigolsg., ferner die K tion des App. Vf. macht Vorschläge zur Vermeidung der Fehler u. kommt Schlusse, dafs die Beobachtung aller angeführten Bedingungen, unter Er besonderer Aufmerksamkeit und Geübtheit, die genannte Methode umständl zeitraubend macht u. dafs sie ungeachtet der befriedigenden Genauigkeiten keiten ausgesetzt ist.

Die Methode MOHR-LEVY, beruhend auf Verwendung der Ferrosalze Lsg., gab bei dest. W., mit den Resultaten des gasometrischen Verf. von T HEMPEL verglichen, eine Differenz von 39% O_2, mit der WINKLER'schen ve um 19,9% niedrigere Werte, als diese. Bei Trinkwasser waren diesel 26,9% geringer, als die nach WINKLER gefundenen Werte. Diese Ungenaui zurückzuführen auf den Einfluſs der nicht richtig bemessenen Dauer der O des Ferrosalzes durch den Sauerstoff, dann auf den Einfluſs der Temperatur, die Rk. ausgeführt wird. (Arch. Hyg. **32**. 294—309. Juni. [12/2.] Dorpat.) F

A. Longi und **L. Bonavia**, *Über einige spezielle Fälle der Bestimmu Schwefel und von Jod.* Wenn Schwefel (in Form von Sulfiten, Thiosulfa thionaten, Tetrathionaten, Sulfiden u. Polysulfiden) neben Jod (in Form von u. Jodaten) zu bestimmen ist, kann man nach den folgenden Methoden arb

Erste Methode. a. Man neutralisiert mit K_2CO_3, oxydiert mit übersch $KMnO_4$, entfärbt mit A., säuert mit Essigs. an u. filtriert. In einem aliquo des Filtrats wird die H_2SO_4 mit Chlorbarium bestimmt, ein anderer aliquo wird mit KJ u. HCl behandelt u. das so aus dem Jodat ausgeschiedene Jo Hyposulfit titriert. — b. Die oxydierte u. filtrierte Fl. wird bei 50—60° m HNO_3 behandelt u. mit Bariumnitrat die H_2SO_4 gefällt, im Filtrat vom N das Jodat wie oben bestimmt werden.

Zweite Methode. Man oxydiert mit Natriumsuperoxyd, wobei aller in Sulfat übergeführt wird, zerstört das überschüssige Na_2O_2 u. behandelt de stand mit Zinkstaub, wobei alles Jodat zu Jodid reduziert wird. Nun ka entweder mit Essigs. ansäuern, mit Bariumacetat die H_2SO_4 bestimmen u. Filtrat mittels HNO_3 u. Silbernitrat die Jodwasserstoffs. niedergeschlagen, o kann erst mit NHO_3 u. $AgNO_3$ fällen und das Filtrat mit Bariumnitrat be (Gaz. chim. ital. **28**. I. 336—41. 25/6. [April.] Rom.) F

A. Longi u. **L. Bonavia**, *Trennung der Dithionsäure von den anderen des Schwefels.* Alle niedereren Oxydationsprodd. des Schwefels mit Ausnal Dithions. werden durch Kaliumpermanganat (oder unterbromigsaures Kali)

lischer Lsg. zu H_2SO_4 oxydiert. Man kann aus den zu unters. Lsgg. dann die H_2SO_4 mit Bariumacetat in geringem Überschusse fällen. Das Filtrat vom $BaSO_4$ wird dann zur Oxydation der Dithions. mit Königswasser oder Kaliumchlorat und HCl mehrere Stunden lang in Ggw. von $BaCl_2$ behandelt, wobei aller Schwefel der Dithions. im $BaSO_4$ übergeführt und so zur Wägung gebracht werden kann. (Gaz. chim. ital. **28**. I. 341—44. 25/6. [April.] Rom.) FROMM.

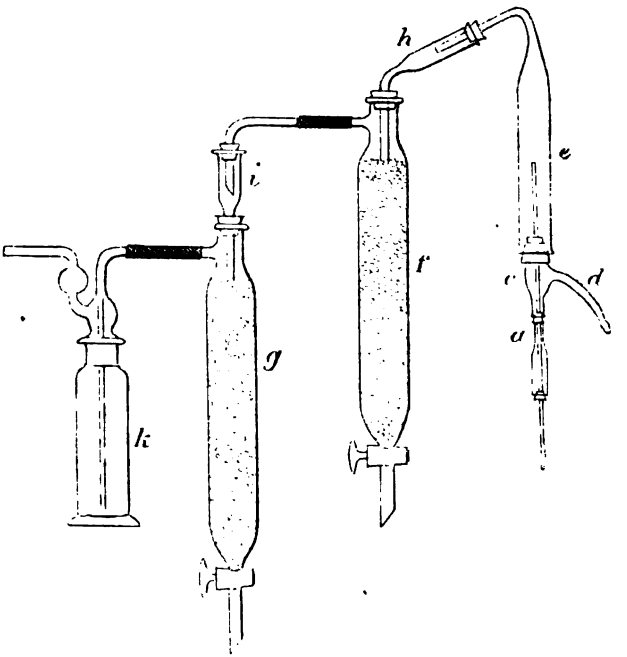


Fig. 22.

A. Longi, *Zusatz zu der Mitteilung*: *„Über die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas“*. Vf. bringt nachträglich eine Abbildung des von ihm früher (**98**. I. 630 beschriebenen Apparates, die wir hier wiedergeben. (Gaz. chim. ital. **28**. I. 322 bis 323. 6/6.) FROMM.

F. W. Küster, *Über die quantitative Trennung von Chlor, Brom und Jod.* JANNASCH (Z. anorg. Ch. **15**. 66; C. **97**. I. 503) hat gefunden, daſs in essigsaurer Lsg. Kaliumpermanganat nur Brom, nicht aber Chlor in Freiheit zu setzen vermöge, daſs aber ein Zusatz von Natriumacetat auch die Entbindung des Broms verhindert. Diese Thatsache deutet der Vf. auf Grund der Dissociationstheorie. In der Lsg. einer starken S. sind viel Wasserstoffionen und demgemäſs wenig Sauerstoffionen zugegen. Die Abspaltung der negativen elektrischen Ladungen, die zur Entladung der positiven Halogenionen erforderlich sind, wird erleichtert, wenn die Abspaltung der Sauerstoffionen, die neben den freien negativen Ladungen aus dem MnO_4-Ion abgespalten werden, durch einen geringen Gegendruck der O-Ionen in der Lsg. erleichtert wird. Das ist in einer stark sauren Lsg. der Fall, und deshalb vermag in ihr Permanganat Chlor zu entbinden. Enthält die Lsg. wenig H-Ionen, was in essigsaurer Lsg. der Fall ist, so ist die Anzahl der O-Ionen entsprechend gröſser, u. die Abspaltung neuer O-Ionen und damit auch freier negativer Ladungen wird erschwert

Sie kann nur stattfinden, wenn Ionen in der Lsg. vorhanden sind, die leichter als Chlorionen ihre Ladungen unter Neutralisation der freien negativen Ladungen geben. Das gilt für die Bromionen. Setzt man noch Natriumacetat zur Lsg., wird die Dissociation der Essigs. noch weiter erniedrigt, damit die Konzentration O-Ionen erhöht, die B. neuer O-Ionen und freier negativer Ladungen erschw Jetzt vermögen nur noch Jod-, nicht aber Bromionen die in geringer Menge v handenen freien Ladungen aufzunehmen. Dies Verhalten läfst sich dazu benut aus derselben Lsg. nacheinander Chlor, Brom u. Jod zu entbinden. (Verh. d. V Dtsch. Ntf. u. Ärzte **1897**. 91—93.) BODLÄNDER

N. Blattner und **J. Brasseur**, *Methode zur Bestimmung des Perchlorats Natrium- und Kaliumnitrat.* Zuerst wird der Cl-Gehalt des NaCl in gewöhnlic Weise ermittelt. Dann werden 5—10 g trockenen und fein gepulverten Nitrats 8—15 g reinem Kalk in einem Platin- oder Porzellantiegel erhitzt, der Tiegelinh nach dem Erkalten in chlorfreier HNO_3 gel. und in der Lsg. das Chlor bestim Auf diesem Wege wird das Chlor des Chlorids, Chlorats und Perchlorats erhalt Aus der Differenz zwischen dem zweiten und dem ersten Resultat berechnet m den Gehalt an Perchlorat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 539. 20/6.) HESSE

Lucien Robin, *Über eine Bestimmungsmethode der Nitrite in Wässern.* 50 c des zu unters. W. werden mit 2 ccm einer 20%ig. Lsg. von reinem KJ vermis dann 2 ccm Eg. zugefügt u. genau ½ Stunde stehen gelassen. Das durch die H frei gemachte J wird darauf mit unterschwefligsaurer Na-Lsg. unter Zusatz von et Stärkekleister titriert. — Ist das zu unters. W. gefärbt, so versetzt man 100 ccm 2 ccm Eg. und destilliert 50 ccm für die Unters. ab. Enthält das W. H_2S, so w es vorher mit etwas schwefels. Ag behandelt u. nach dem Filtrieren wie oben d (J. Pharm. Chim. [6] **7**. 575—77. 15/6. Paris.) v. SODEN

Albert Atterberg, *Über die Modifikationen der Kjeldahl'schen Stickstoff stimmungsmethode.* Veranlafst durch eine Mitteilung von K. WEDEMEYER (Che Ztg. **22**. 21; C. **98**. I. 416) hat Vf. einige vergleichende Unterss. über die Mod kationen der KJELDAHL'schen Stickstoffbestimmungsmethode angestellt und ist bei zu folgenden Resultaten gelangt. Als Versuchsobjekt diente eine Moorerde 15% Wassergehalt und 7% Aschengehalt. Die beste Oxydierungsfl. bei N-Best mung nach KJELDAHL's Methode ist eine Mischung von 20 ccm konz. H_2SO_4 15—18 g K_2SO_4 unter Zusatz von etwas Hg. Das K_2SO_4 kann bei nicht schäum den Substanzen gleich anfangs zugefügt werden, andernfalls wartet man mit dem satz bis nach erfolgter Auflösung der Substanz. Nach etwa 30 Minuten wird die (in Kolben von 250 ccm Inhalt) farblos; beim Vorhandensein schwer oxydierb Substanzen, z. B. Chininsulfat, mufs das Kochen weitere 15 Minuten fortges werden. Eine Vergröfserung der Kaliumsulfatmenge beschleunigt die Oxydation wenig, ruft aber leicht ein Schäumen hervor. Verss., das Hg durch ein and Metall zu ersetzen, um beim Abdestillieren den Zusatz von Schwefelkalium zu meiden, ergaben als besten Ersatz MoO_3. Am vorteilhaftesten war eine Misch von 20 ccm H_2SO_4, 10 g K_2SO_4 und 1 g MoO_3, die nicht schäumt und im Vo fertig gehalten werden kann, doch besitzt Mo nicht alle Vorteile des Hg und w daher kaum die Hg-Methode verdrängen können. (Chem.-Ztg. **22**. 505—6. 22/6. Kalm. DÜSTERBEHN

F. Poquillon, *Über die Analyse der Knochensuperphosphate.* Knochensup phosphate unterscheiden sich von Mineralsuperphosphaten durch ihren Gehalt an F Derselbe schwankt, je nach dem die Knochen vorher mit Benzin oder mit W. e fettet wurden, zwischen 6—12% der gesamten Phosphors. Die Bestimmung Fettes scheint darnach ein geeignetes Mittel, um eine Verfälschung von Knoch

superphosphaten mit mineralischen zu erkennen. (Mon. scient. [4] **12**. I. 408—9. Juni.) MUHLERT.

R. W. Mahon, *Analytische Notizen über die Phosphorbestimmung in Stahl.* Vf. berichtet in einer längeren Abhandlung eingehend über seine Erfahrungen bei der Bestimmung von P im Stahl. Seine Mitteilungen zerfallen nach vorausgehenden Bemerkungen über die Entnahme der Proben und eine Prüfung auf die Genauigkeit des Verf. in 3 Gruppen mit verschiedenen Unterabteilungen. Die Gruppe I handelt von der Herstellung einer Lsg. von Ammoniumphosphat aus dem Stahl, die sämtlichen P und nur eine geringe Spur Fe enthält. 6 Unterabteilungen behandeln den Phosphorgehalt des Stahls und die entsprechenden Analysenresultate, die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf die verd. salpetersaure Lsg. eines Stahls mit einem Gehalt von 0,108% P, die Fällung des phosphomolybdänsauren NH_3, eine Bemerkung über die Differenz in den nach Methode A und B erhaltenen Ammoniumphosphomolybdatndd., das Auswaschen u. endlich das Wiederauflösen des phosphomolybdänsauren NH_3. Gruppe II enthält Angaben über die Fällung des P als Magnesiumammoniumphosphat mit einer Unterabteilung über die Verwendung einer Mischung von $MgCl_2$, NH_4Cl und NH_3. Gruppe III berichtet über Ermittlung des richtigen Gewichts des Magnesiumpyrophosphats u. deren Unterabteilung über das Auswaschen des Magnesiumammoniumphosphats. Zum Schluſs berichtet Vf. über Versuche zur Phosphorbestimmung in einer Natriumphosphatlösung. Bezüglich der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 429—53. Juni. [4/3.].) DÜSTERBEHN.

J. Matuschek, *Über ein Filtrierverfahren bei der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes im Roheisen.* Zum Filtrieren des nach der Kupferammoniumchloridmethode abgeschiedenen Kohlenstoffes empfiehlt Vf., das Asbestfilterrohr in den Stopfen einer Saugflasche einzusetzen und das Filterrohr oben durch einen durchbohrten Stopfen zu verschlieſsen, dessen Bohrung einen groſsen Trichter trägt, welcher die gesamte zu filtrierende Fl. auf einmal faſst. Man bringt die gesamte Fl. auf den Trichter und beginnt zu saugen. Beim Waschen nimmt man zuerst den Trichter ab, gieſst h. W. auf die Substanz, setzt dann den Trichter wieder auf, so daſs seine Röhre mit dem Stopfen *c'* (s. Fig. 23) abschlieſst und wäscht durch den Trichter weiter. Hierdurch werden alle an den Wandungen hängen gebliebenen Kohlenstoffteilchen auf das Filter gespült. Nach dem Waschen und Trocknen schneidet man die Filterröhre bei *a* u. *b* ab u. bringt sie in ein Platinschiffchen behufs Verbrennung des Kohlenstoffes im Sauerstoffstrom. (Chem.-Ztg. **22**. 523. Pola 29/6.) MEYER.

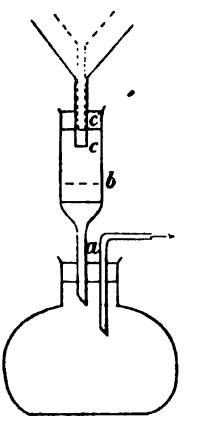


Fig. 23.

Riegler, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure auf refraktometrischem Wege.* Die vom Vf. vorgeschlagene Methode besteht in der quantitativen Fällung der Phosphors. als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, im Trocknen des lege artis ausgewaschenen Nd. und Lösen desselben, ohne ihn vom Filter zu entfernen, in einem Glascylinder von 50 ccm Inhalt mit Hilfe von genau 20 ccm wss., etwa 4%ig. Essigs. Man bestimmt dann unmittelbar nach einander den Brechungsindex der Lsg. (n') und den der wss. Essigs. (n), am besten in einem PULFRICH'schen Re-

fraktometer, bis zur 5. Dezimale. Das Gewicht des Phosphors (P), ausgedrück P_2O_5 ist alsdann:

$$P = (n'-n)c,$$

wobei c eine konstante Größe ist, die zu 0,000 48 gefunden wurde. Die Diff $(n'-n)$ ist als ganze Zahl zu betrachten. (Buletinul Soc. sc. Bucarest. **7**. 172 [3/15. März*] Jassy.) DÜSTERBEH

L. C. Jones, *Einwirkung von Kohlensäure auf lösliche Borate.* MORSE u. JONES haben (Amer. Chem. J. **10**. 154) einen Prozeſs für die *Borsäurebestimmung* gegeben, bei dem schlieſslich durch Einleiten von CO_2 in die alkoh. Lsg. der von Bariumhydroxyd Bariummetaborat (BaB_2O_4) u. Ba-Carbonat gebildet wird. prüfte diesen Prozeſs, indem er mit bestimmten Mengen von Bors. u. Ba-Anh arbeitete u. fand die Resultate nicht befriedigend und dies um so weniger, je l und mehr erhitzt wurde. Es stellte sich heraus und wurde sogar quantitativ gewiesen, daſs die Kohlens., falls sie in hinreichendem Überschuſs vorhanden is Bors. vertreibt und bei längerer Einw. vollständig zu ersetzen vermag. Hiernac der oben erwähnte Prozeſs nicht zu empfehlen; Vf. überzeugte sich andererseits daſs bei reichlichem Vorhandensein von Bors. kein Nd. von Bariumcarbonat ent (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **5**. 442—46. Kent Chemical Laboratory of University.) HAZA

Thaddeeff, *Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium.* Die Borsäure deren Kaliumsalz (ca. 1 g S.) wird in wenig W., welches 2 g KOH und einen schuſs von HF enthält, gel. Man dampft dann auf dem Wasserbade ein, läſs kalten, setzt 50 ccm einer Lsg. von essigs. Kali (D. 1,14) hinzu, schüttelt um läſst einige Stunden stehen, um das gebildete KF aufzulösen. Die Lsg. wird d mit 100 ccm A. versetzt u. 12—14 Stunden gelassen. Der Nd. des Borfluorka wird mit A. gewaschen u. bei 100° getrocknet. — Andere Borate müssen erst Behandlung mit H_2SO_4 und Methylalkohol und leiten der Dämpfe in eine P vorlage, welche 2 g KOH u. 200 g W. enthält, in das Kalisalz übergeführt w (3 ccm H_2SO_4 u. 50 ccm CH_3OH, auf 2—3 mal zugegeben, genügen). (Rev. i falsific. **11**. 98. Mai-Juni.) v. SOD

Clemente Montemartini, *Beobachtungen über die quantitative Bestimmun Borsäure.* In einer 1889 Atti R. Accad. dei Lincei Roma veröffentlichten Arbe Vf. die Methode von GOOCH als die beste zur Best. der Bors. erkannt. Die Me besteht darin, daſs die Bors. durch HNO_3 oder Essigs. in Freiheit gesetzt, u ihren Methylester verwandelt wird, diesen Ester führt man dann über gewogenen calciniert u. wägt diesen nachher wiederholt. Die Methode von ROSENBLAD Vf. damals schon verworfen. Vf. wendet sich gegen THADDEEF (Z. anal. Ch 568; C. **97**. II. 714) welcher die oben erwähnte Arbeit nicht zitiert hat. Die THADDEEF vorgeschlagene Methode ist nach Vf. kompliziert u. unbequem u. nicht so gute Resultate wie die von GOOCH. (Gaz. chim. ital. **28**. I. 344—48. [Febr.] Rom. Univ. Inst. f. pharm. Chem.) FRO

Carl E. Smith, *Vergleichung der Genauigkeit der titrimetrischen und metrischen Methoden zur Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwar schiedener Präservativmittel.* Vf. unterwirft die verschiedenen titrimetrischen gasometrischen Methoden zur Bestimmung von H_2O_2 einer genauen Prüfung kommt zu folgenden Ergebnissen: Die titrimetrische Permanganatmethode ist z lässig, wenn die Lsgg. von H_2O_2 als Verunreinigungen nur Mineralsäuren oder Alkalisalze, aber keine organischen Substanzen (Glycerin, Borglycerin, Ä. ode licyls.) enthalten. Die gasometrische Permanganatmethode ist ganz zu verwe Die DOTT'sche Hypochloritmethode nach dem Schema:

$$Ca(ClO)_2 + 2H_2O_2 = 2O_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

ist nur bei Abwesenheit von irgend welchen Präservativmitteln zu verwenden. Dagegen ist die Thiosulfatmethode:

$$H_2O_2 + 2KJ + H_2SO_4 = J_2 + K_2SO_4 + 2H_2O;$$
$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

einfach, schnell und genau; in allen Fällen, selbst bei Ggw. gröfserer Mengen Glycerin, liefert sie gute Resultate. (Amer. J. Pharm. **70**. 225—34. Mai. [März.] Pharmazeutisches Lab. New-York.) ROTH.

A. L. Winton u. **H. J. Wheeler**, *Über die Lindo-Gladding-Methode der Kalibestimmung.* J. H. VOGEL u. H. HAEFCKE (Landw. Vers.-Stat. **47**. 97; C. **96**. II. 319) bezeichneten die LINDO-GLADDING'sche Modifikation des FINKENER'schen Verf. der K_2O-Bestimmung als unzureichend u. stimmten dem Urteile von TH. BREYER u. H. SCHWEITZER (**93**. I. 179; 442) zu. Auf die Verss. von PAYNE u. von dem Verein amerikanischer Agrikulturchemiker hin wurde 1897 das LINDO-GLADDING-Verf. verworfen; zwar nicht deshalb, weil es ungenaue Resultate ergeben hätte, sondern lediglich aus technischen Gründen. Im Gegenteil hatte sich gezeigt, dafs man mit und ohne Verwendung von NaCl praktisch die gleichen Resultate erlange. Die Befürchtungen, dafs durch Verwendung von NH_4Cl eine doppelte Zers. mit K_2PtCl_6 eintreten könne, blieben bestehen. Die Verss. von BREYER u. SCHWEITZER, sowie von N. ROBINSON sprachen scheinbar für eine erhebliche Zers. des K_2PtCl_6 durch NH_4Cl-Lsg., sind aber nach Ansicht der Vff. nicht mit allen Kautelen ausgeführt, insbesondere fehlten die Reinheitsprüfungen aller verwendeten Reagenzien. Vergleichende K-Bestimmungen in reinem KCl nach dem üblichen A. Waschverfahren für K_2PtCl_6 u. dem LINDO-GLADDING'schen Waschverf. mit A. u. NH_4Cl-Lsg. ergaben bei 10 landwirtschaftlichen Versuchsstationen thatsächlich die beste Übereinstimmung. Die absoluten Fehler beider Verff. waren etwa gleichgrofs. Hiernach ist die Zers. des K_2PtCl_6 durch NH_4Cl-Lsg. nur sehr minimal u. kommt für die analytische Praxis nicht in Betracht, wenn man im Goochtiegel arbeitet. (Forts. folgt.) (Chem. News **77**. 263—65. 10/6.) HEFELMANN.

A. L. Winton und **H. J. Wheeler**, *Über die Lindo-Gladding-Methode der Kalibestimmung.* (Fortsetzung von vorst. Ref.) Der Ansicht von BREYER & SCHWEITZER, dafs es zweifelhaft wäre, ob die LINDO-GLADDING Methode eine Vereinfachung der FRESENIUS'schen sei, begegnen Vff. mit dem Hinweis auf die in dieser Hinsicht gemachten Erfahrungen der Association. Die von den erstgenannten Forschern im K_2PtCl_6 aufgefundenen Verunreinigungen — hauptsächlich $MgSO_4$ und $CaSO_4$ — seien, da keine ziffernmäfsige Angaben vorliegen, wahrscheinlich in unwägbarer Menge vorhanden gewesen. Sind diese Verunreinigungen als Chloride vorhanden, so werden die entstandenen Pt-Doppelsalze ebenso, wie nach der Stafsfurter Methode, durch Waschen mit Alkohol sicher entfernt. Vom $MgSO_4$ und $CaSO_4$ wird das K_2PtCl_6 durch das nachfolgende Waschen mit einer NH_4Cl-Lösung sicher befreit; $CaSO_4$, welches zwar in dieser Waschfl. nicht so ll., wie $MgSO_4$ ist, findet sich in den, in den Vereinigten Staaten auf den Markt gebrachten Kalisalzen nur in geringer Menge. Bezüglich weiterer Bemerkungen der Vff. über Umwandlungsfaktoren etc. kann auf eine frühere Abhandlung von A. L. WINTON. (Journ. Americ. Chem. Soc. **17**. 453; C. **95**. II. 63) verwiesen werden. Auf die Kritik der Methode von Seiten VOGEL & HAEFKE's erwidern die Vff., dafs gleichlautende Einwände bereits vor Jahren von der Association geprüft und die Ergebnisse diesbezüglicher Unterss. in den Berichten der Association veröffentlicht seien, die aber anscheinend den beiden Forschern nicht bekannt geworden wären. (Chem. News **77**. 275—76. 17/6.) DÜSTERBEHN.

Albert Atterberg, *Die Kalibestimmungsmethoden und die besten Fällungsm des Platins.* Vf. bespricht die verschiedenen Methoden der Kalibestimmung. sogen. „verkürzte" FRESENIUS'sche Methode, die, wie in anderen Ländern, so in Deutschland allgemein eingeführt ist, hat den Nachteil, daſs man bei der fällung der Sulfate keinen Überschuſs von Chlorbarium zufügen darf. Es sind halb eine Reihe von anderen Verff. vorgeschlagen worden, von denen Vf. die VILLIERS-BORG angegebene besonders empfiehlt. Bei dieser wird das gel. Kali platinchlorid durch Magnesium in Bandform reduziert. Die Reduktion geht in Wärme schnell vor sich. Das abgeschiedene Platin muſs wegen seines Gehalte Magnesia gründlich mit Salzs. gewaschen werden. Um die dem gewogenen P entsprechende Kalimenge zu finden, muſs nach den Verss. des Vf.'s das Platingew mit 0,481 multipliziert werden. (Schluſs folgt.) (Chem.-Ztg. **22**. 522—23. Kalmar. Schweden.) MEYE

Bibliographie.

Lehmann, F., Kompendium der organischen Chemie. Berlin 1898. 8. Leinenb Mark 2,50.

Loewenthal, R., Die Färberei der Spinnfasern, nebst Bleicherei und Zeugdruc einem Anhang: Die Appretur der Gewebe. Leipzig 1898. gr. 8. IV. u. 97 mit Abbildungen. Mark 2,50.

Medicus, L., Einleitung in die chemische Analyse. (4 Hefte.) Heft I: Kurze leitung zur qualitativen Analyse. 9. Auflage. Tübingen 1898. 8. VIII u. 158 mit 4 Abbildungen. Mark 2.

Meusel, E., Darf wissenschaftliche Raumchemie noch weiter das Raummaſs ignorie Liegnitz 1898. gr. 8. 32 SS. Mark 1.

Neuhauss, R., Die Farbenphotographie nach LIPPMANN's Verfahren. Halle 1 8. mit 1 Tafel u. 3 Abbildungen. Mark 3.

Neumann, C., Die elektrischen Kräfte. Darlegung u. genaue Betrachtung der hervorragenden Physikern entwickelten mathematischen Theorien. Teil II: die von H. v. HELMHOLTZ in seinen älteren und neueren Arbeiten angestel Untersuchungen. Leipzig 1898. gr. 8. 37 u. 462 SS. mit Holzschnitten. M. Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1873—98. 287 u. 499 SS. mit H schnitten. Mark 21,20.

Peters, F., Die angewandte Elektrochemie. Band III: Organische Elektroche Wien 1898. 8. 240 SS. mit 5 Abbildungen. Mark 3.
Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1897—98. 352, 468 u. 240 SS. 120 Abbildungen. Mark 12.

Proctor, H. R., Leather Industries Laboratory Book on analytical and experime Methods. London 1898. roy. 8. 302 pg. cloth. Mark 9,50.

Pyljajew, M., Die Edelsteine, ihre Eigenschaften, Fundorte u. Benutzung. 3. lage v. A. SUWORIN. St. Petersburg 1896. gr. 8. 403 SS. — Russisch. M

Rosenboom, E., und **Grummach, L.**, Die Kräfte der Natur und ihre Benutz Physikalische Technologie. 9. Auflage. Leipzig 1898. gr. 8. XII. u. 792 SS. 3 Tafeln u. 986 Abbildungen. Mark 8.

Rümpler, A., Die Nichtzuckerstoffe der Rüben in ihren Beziehungen zur Zuc fabrikation. Braunschweig 1898. gr. 8. XII u. 523 SS. Mark 12.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben F. B. AHRENS. Band III, Heft 4: **Donath, E.**, u. **Pollak, K.**, Neuerunge in der Chemie des Kohlenstoffs und seiner anorganischen Verbindungen. St gart 1898. gr. 8. SS. 127—164 mit 2 Abbildungen. Mark 1.

Siemon, P., Der physikalisch-chemische Unterricht in der höheren Mädchensch Berlin 1898. 4. 27 SS. Mark 1.

hmann, F., Die Milch- und Molkereiprodukte. Ein Handbuch für Milchtechniker u. Nahrungsmittelchemiker. Braunschweig 1898. gr. 8. 29 u. 1031 SS. mit 235 Abbildungen. Leinenband. Mark 18.

gl, A. E., Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- u. Genufsmittel, mit besonderer Berücksichtigung der mikroskopischen Untersuchung auf ihre Echtheit, ihre Verunreinigungen und Verfälschungen. (In 8 Lieferungen.) Wien 1898. gr. 8 mit zahlreichen Abbildungen. — Lfg. I (SS. 1—64). Jede Lieferung Mark 2.

edemann, G., Die Lehre von der Elektrizität. 2., umgearbeitete und vermehrte Auflage. (4. Auflage der Lehre vom Galvanismus u. Elektromagnetismus). (In 5 Bänden). Band IV. Braunschweig 1898. gr. 8. 13 u. 1238 SS. m. 269 Holzschnitten. Mark 32.

Band I—III. 1893—95. 1031, 1134 u. 1147 SS. mit 3 Tafeln u. 781 Holzschnitten. Mark 82.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

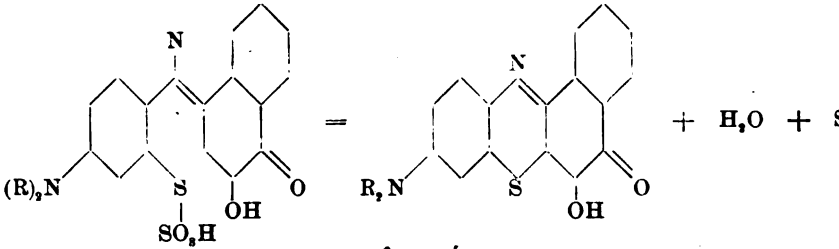
Farbstoffe. **Badische Anilin- u. Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verf. zur rstellung von o-Tolylrhodamin u. o-Tolylrhodolderivaten.* Das Verf. stellt eine Abderung des durch das Patent 44002 (vgl. C. **88**, 1253) geschützten dar. Es besteht darin, Iol. Phtalsäureanhydrid statt mit 2 Mol. m-Oxyphenyl-o-tolylamin mit 1 Mol. dieses u. Iol. eines anderen m-Amidophenols zu kondensieren und alsdann die gebildeten itlöslichen Farbstoffe durch Sulfieren in wasserlösliche zu verwandeln. Durch Er- des zweiten Mol. eines m-Amidophenols durch Resorcin (speziell bei Verwendung Calciumbisulfat als Kondensationsmittel) wird eine der Rhodaminsynthese anologe rst. eines Farbstoffs bewirkt, welcher zwischen den Rhodaminen u. dem Fluoresceïn der Mitte steht und nach der in der Patentschrift 54684 (vgl. Ber. Dtsch. chem. . **24**. Ref. 378 u. C. **91**. I. 608) in Vorschlag gebrachten Nomenklatur als o-Tolylrhodol bezeichnen ist. Dieser giebt durch Sulfieren gleichfalls einen wasserlöslichen Farbf von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die vorgenannten. (Patentbl. **19**. 308. P. 96668. 31/7. 96, IX. Zus.-Pat. zu 44002. 13/11. 87; vgl. VIII. Zus.-Pat. 87028, . Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 573 u. C. **96**. II. 647.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure.* Die α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure des entes 89061 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 1026 u. C. **97**. I. 144) besitzt bemerkenswerte Eigenschaft, sich mit zwei Molekülen Diazoverbindungen zu vergen. Als besonders wertvoll haben sich bis jetzt die Farbstoffe erwiesen, welche ch Einw. der Zwischenprodd. aus den Tetrazoverbb. der p-Diamine mit Oxycarbonss. Monoazofarbstoffe, die die genannte Naphtylendiaminsulfos. als Komponente ent-en, entstehen. Als Zwischenprodd. werden nach der Patentschrift die aus Ben- u. Salicyls. verwendet. Als Komponente der Monoazofarbstoffe dienen Sulfaniis., phtylamin, γ-Naphtolsulfos. u. Amidosalicyls. Die so erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle in salzhaltigem oder schwach alkalischem Bad in rotbraunen bis tiefunen Nüancen an; durch Nachbehandeln der gefärbten Faser mit gewissen Metallen werden Farblacke gebildet. In W. lösen sie sich mit rotbrauner bis roter, in zentrierter Schwefels. mit violetter bis blauer Farbe. Aus den schwefelsauren g. wird beim Verd. mit W. die Farbs. in Form eines braunen Niederschlages get. Der Ersatz des Benzidins durch andere p-Diamine oder der Salicyls. durch ere Oxycarbonss. hat keinen wesentlichen Einfluſs auf die Endprodd. des Verfahrens. tentbl. **19**. 291. DRP. 96669 1/5. 97.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Überrung von Indophenolthiosulfosäuren in Thiazinfarbstoffe.* Die Indamine u. Indonole sind bekanntlich durch ihre aufserordentliche Unbeständigkeit gegen Säuren, st gegen verd. und gegen organische SS., typisch gekennzeichnet, wie in einer he von Veröffentlichungen eingehend dargethan worden ist (vgl. Schultz, Chemie

des Steinkohlenteers, 2. Aufl., II. Bd., S. 703 und 704; FRIEDLÄNDER, Fortsch der Teerfarbenfabrikation, Bd. I, S. 281; NIETZKI, Chemie der organischen Farbst II. Aufl., S. 164, 165; JULIUS, Farbstoffe, S. 178). Auch bei jenen Indaminderiv in deren Molekül Schwefel eingetreten ist, den Indaminthiosulfoss. u. Indaminsulf findet sich die gleiche typische Zersetzlichkeit durch SS. wieder (vgl. A. BERNTH LIEBIG's Ann. **251**. S. 72. 75).

Es hat sich nun gezeigt, daſs merkwürdigerweise diejenigen Indophenolthiosu und -sulfide, welche sich von den p-Diaminthiosulfoss. des Patentes 45839 (vgl. Dtsch. chem. Ges. **22**. Ref. 80 u. C. **89**. 560) etc. einerseits und Derivv. des α Dioxynaphtalinsäure oder α_1-Amido-β_1-naphtols, zumal deren β_2-Sulfossäure and seits ableiten, und welche im Weiteren als Oxynaphtindophenolthiosulfoss bezeichnet werden, wie auch deren Salze gegen Säuren ein vollkommen an Verhalten zeigen. Zwar werden auch sie noch von verdünnten Mineralsä beim Erhitzen zerstört, aber konzentrierter Mineralss., speziell konz. Schwefels konz. Phosphors. und selbst konz. Salzs. bewirken statt einer solchen Zerstörung höchst eigentümliche Umwandlung, welche sich äuſserlich daran zu erkennen g daſs die ursprünglich gelbrot gefärbte Lsg. sich intensiv und schön grün färbt. tritt hierbei die gleiche Ringschlieſsung unter B. eines Thiazinringes ein, welche bei den früher bekannten Indaminthiosulfoss., z. B. durch Kochen mit Chlo unter Methylenblaubildung vollzieht, und es entstehen blaue beizenfärbende Thi in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Rk. scheint etwa nach folgender Gleic zu verlaufen:



(Patentbl. **19**. 291. DRP. 96690. 22/10. 93.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darste direkt färbender Trisazofarbstoffe.* Die Tetrazoverbb., welche beim Diazotieren Zwischenprodd. aus 1 Mol. eines tetrazotierten Diamins mit 1 Mol. Amidonap disulfos. des Patentes 53023 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 53) entste liefern bei der Kombination mit zwei voneinander verschiedenen Komponenten mischte Trisazofarbstoffe.

Verwendet man hierbei einerseits 1 Mol. einer Sulfos., wie z. B. β-Napht sulfos, und andererseits 1 Mol. einer nicht sulfonierten Farbstoffkomponente, z. B. α_1-α_2-Amidonaphtol oder m-Phenylendiamin, so entstehen direkt färbende F stoffe, welche vor den bisher bekannten Prodd. von ähnlichem Typus den Vo haben, daſs sie bei vollkommener Löslichkeit gut auf die Faser gehen und dabe durch die Anwesenheit des α_1-α_2-Amidonaphtols, bezw. m-Phenylendiamins bed wertvolle dunkle Nüance zeigen. (Patentbl. **19**. 324. DRP. 96767. 19/1. 92.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur stellung von substantiven Baumwollfarbstoffen.* Chlornaphtolsulfoss., in welchen eine Sulfogruppe zur Hydroxylgruppe in der Metastellung befindet, verleihen den ihnen durch Kombination mit Diazoverbb. entstehenden Azofarbstoffe die Eigens gegen Alkalien und gegen SS. und Licht äuſserst widerstandsfähig zu sein. In vorragender Weise äuſsert sich diese Thatsache bei denjenigen Baumwolle direkt färbenden Azofarbstoffen, welche man erhält, wenn man die Diazoverbb. des Deh thiotoluidins, bezw. seiner Analogen oder der Sulfoss. dieser Derivate mit so Chlornaphtolsulfoss. kuppelt, welche als Chlorsubstitutionsprodd. der im Patent 7 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 352 u. C. **94**. I. 1134) verwendeten α_1-Napht monosulfos. oder der sich von dieser ableitenden Disulfoss. aufzufassen sind. diesen Chlornaphtolsulfoss. sind bis jetzt mit besonderem Vorteil die folgenden wendet worden:

β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_3-sulfos.,
β_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfos.,
β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-α_3-disulfos. und
α_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-β_3-disulfos.

Die auf diese Weise entstehenden Thioazofarbstoffe ziehen sehr leicht auf unebeizte Baumwolle und erzeugen auf derselben sehr klare rote und blaurote bis otviolette Nüancen, welche sich durch vollkommene Alkali und Säureechtheit auseichnen.

In der folgenden Tabelle finden sich die Nüancen für einen Teil der nach dem orliegenden Verf. erhältlichen Farbstoffe zusammengestellt.

Farbstoff aus:	Nuance
Dehydrothiotoluidin + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_3-sulfosäure . .	Rot
Dehydrothiotoluidin + β_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure . .	Blaustichig rot
Gemisch aus Dehydrothiotoluidin + Primulinbasis + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-α_3-disulfosäure	Rot
Gemisch aus Dehydrothiotoluidin + Primulinbasis + α_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-β_3-disulfosäure	Blaurot
Dehydrothio-m-xylidin + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure .	Blaustichig rot
Dehydrothio-m-xylidin + β_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure .	Blaurot
Dehydrothio-m-xylidin + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-α_3-disulfos. .	Blaurot
Dehydrothio-m-xylidin + α_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-β_3-disulfos. .	Blaurot
Dehydrothio-ψ-cumidin + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure .	Blaustichig rot
Dehydrothio-ψ-cumidin + β_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfosäure .	Blaurot
Dehydrothio-ψ-cumidin + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-α_3-disulfos..	Blaurot
Dehydrothio-ψ-cumidin + α_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-β_3-disulfos..	Rotviolett
Dehydrothiotoluidinsulfosäure + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfos.	Rot
Dehydrothiotoluidinsulfosäure + β_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfos.	Blaustichig rot
Dehydrothiotoluidinsulfos. + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-α_3-disulfos.	Rot
Dehydrothiotoluidinsulfos. + α_4-Chlor-α_1 naphtol-β_2-β_3-disulfos.	Blaustichig rot
Dehydrothioxylidinsulfos. + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfos. . .	Blaurot
Dehydrothioxylidinsulfos. + β_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-sulfos. . .	Blaurot
Dehydrothioxylidinsulfos. + β_3-Chlor-α_1-naphtol-β_2-α_3-disulfos.	Blaurot
Dehydrothioxylidinsulfos. + α_4-Chlor-α_1-naphtol-β_2-β_3-disulfos.	Rotviolett

(Patentbl. **19**. 345. DRP. 96768. 10/5. 94.)

Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Dis- und Polyazofarbstoffen mittels Acidyl-m-diaminen.* Im Hauptpatent 96791 ist die Verwendbarkeit der Oxalyl-m-diamine zu wertvollen Polyazofarbstoffen dargethan worden. Es hat sich nun weiter gezeigt, dafs in ganz ähnlicher Weise auch andere Acidyl-m-diamine, z. B. die Acetyl- und Benzoyl-m-diamine zu Herstellung von Azofarbstoffen dienen können, welche Acidyl-m-diaminreste in Mittelstellung enthalten. Ferner können aufser den Tetrazoverbb. der zumeist verwendeten Diamine (Benzidin, Tolidin u. Dianisidin) auch die Tetrazoverb. der Diamidostilbendisulfos., sowie Diazoverbb. von Monaminen mit den Acidyl-m-diaminen (Acetyl-, Benzoyl- und Oxalyl-m-diaminen) gekuppelt und die entstehenden Zwischenprodd. nach ihrer Weiterdiazotierung auf der Faser oder in Lsg. mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen und deren Sulfo- oder Carbonss. verbunden werden. Die Farbstoffe erzeugen auf Wolle und, soweit sie sich von den p-Diaminen ableiten, auch auf ungebeizter Baumwolle dunkle, braune, violette bis blauschwarze Nüancen. Von den letzteren geben einige auf Wolle mit den Baumwollfärbungen fast gleiche Nüancen, so dafs sie sich auch gut zu Halbwollfarben eignen. Eine ausführliche Tabelle der Patentschrift giebt Auskunft über die verschiedenen Nüancen, Färbevorschrift und Faserkuppelung. (Patentbl. **19**. 345. DRP. 96769. 13/2. 95; II. Zus.-Pat. zu 86791. 19. 94; vgl. I. Zus.-Pat. 94635; vgl. C. **98**. I. 358.)

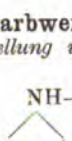
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Neuerung im Verfahren zur Darstellung von neuen Trisazofarbstoffen aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_3-*

sulfosäure S. In weiterer Verfolgung des dem Patente 88391 nebst Zusätzen 893 u. 91036 zu Grunde liegenden Erfindungsgedanken wurde eine gröfsere Anzahl neu Kombinationen nach dem Schema:

$$\text{p-Diamin} < \begin{matrix} \text{Dioxynaphtalinsulfosäurediazoverbindung} \\ \text{R} \end{matrix}$$

dargestellt. Die neuen Farbstoffe zeichnen sich bei mindestens gleichen Echtheit eigenschaften vor den Farbstoffen des Hauptpatentes, welche ein rötliches, bei bräunliches Schwarz liefern, durch blaue, bezw. blaustichig schwarze Nüance a Das Patent steht in teilweiser Abhängigkeit zu den Patenten 54116, 57857, 703 und 73551; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 286. 815. **26**. Ref. 954 u. **27**. R 440. C. **91**. I. 520; II. 856. **93**. II. 990 u. **94**. I. 1134. (Patentbl. **19**. 345. DR 96858. 10/11. 96. III. Zus.-Pat. zu 88391. 1/12. 93; vgl. II. Zus.-Pat. 91036; vgl. **97**. I. 1140.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren z Darstellung von Disazofarbstoffen mit m-Amidophenylglycin als Komponente.* D



m-Amidophenylglycin von nebenstehender Form vereinigt sich mit Tetrazodiphenyl — oder dess Homologen oder Oxyalkylderivaten — zu rot bis violetten Farbstoffen, welche die Eigensch besitzen, die ungebeizte Baumwollfaser im alk Bade mit gröfser Leichtigkeit anzufärben. Da sind diese Farbstoffe gut lösl., während die frü bekannten entsprechenden Farbstoffe aus Ami phenyloxamins. in W. unl. oder so schwer lösl. sind, dafs sie praktisch unverwert sind. Die Kuppelung kann sowohl in alkalischer als auch in saurer Lsg. vor nommen werden. Die erhaltenen Farbstoffe färben die ungebeizte Baumwolle bis violett. (Patentbl. **19**. 345. DRP. 96857. 23/9. 96.)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., *Verfah zur Darstellung einer Azostilbendisulfosäure.* Die Dinitrosostilbendisulfosäure (Pat 79241, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 402 u. **26**. 2233 u. C. **95**. I. 720) g durch Behandeln mit geeigneten alkal. Reduktionsmitteln in die Azostilbendisulfos. ü nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_8N_2O_2(SO_3H)_2 + H_4 = C_{14}H_8N_2(SO_3H)_2 + 2H_2O.$$

Die Alkalisalze derselben sind brauchbare Farbstoffe, die ungebeizte Baumw im Kochsalzbade rotorange anfärben u. sich in konz. Schwefels. mit rein grünstic blauer Farbe lösen.

Als geeignetstes Reduktionsmittel hat sich Eisenoxydul erwiesen. Getrocknet sitzt der Farbstoff grünlichen Metallglanz; das fein zerriebene Pulver ist rot. In ist es ziemlich leicht mit tief oranger Farbe l.; aus heifsem, verd. A. scheidet der Körper beim Erkalten krystallinisch ab. Das Barytsalz ist auch in kochend W. unl. In konz. Schwefels. l. sich der Farbstoff rein grünstichig blau; aus der L wird durch Wasserzusatz ein schwarzer Nd. abgeschieden, der sich beim weite Verdünnen mit schwach gelber Farbe auflöst. (Patentbl. **19**. 346. DRP. 968 16/4. 93.)

Basler chemische Fabrik Bindschedler, Basel, *Verfahren zur Darstell substantiver Baumwollfarbstoffe mittels der α_1-β_4-Dioxy-β_1-naphtoë-α_2-sulfosäure.* α_1-β_4-Dioxy-β_1-naphtoë-α_2-sulfos. des Patentes 84653 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. Ref. 154; C. **96**. I. 680) läfst sich mit den Tetrazoverbb. des Dianisidins u. Tolidins Farbstoffen kombinieren, welche besonders dadurch wertvoll sind, dafs sie in Baumwollfärberei unerreichte Nüancen bezüglich Grünstichigkeit u. Reinheit erzeug aufserdem ist ein besonderer, technisch wichtiger Erfolg darin zu erblicken, dafs Farbstoffe zur Verwendung in der Halbwollfärberei besonders geeignet sind, wodu sie sich vorteilhaft von den Farbstoffen nach Patent 75258 (Ber. Dtsch. chem. G **27**. Ref. 821 u. C. **94**. II. 631) unterscheiden. (Patentbl. **19**. 346. DRP. 96930. 19/1.

Schlufs der Redaktion: den 11. Juli 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 5. 3. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rudolf Peters, *Über Oxydations- und Reduktionsketten und den Einfluſs plexer Ionen auf ihre elektromotorische Kraft.* Man kann die reduzierende Wirg eines Ferrosalzes aus der elektromotorischen Kraft einer Kette Hg | HgCl + | $FeCl_2$ | Pt messen. Es oxydiert sich das Eisenchlorür zum Teil zu Eisenchlorid, rend sich Quecksilber ausscheidet. Umgekehrt wird Eisenchlorid durch Queckr in Eisenchlorür und Calomel verwandelt. Die elektromotorische Kraft beider gänge giebt ein Maſs zur Bestimmung des Gleichgewichtes in einer Lsg. von ro- und Ferrichlorid. Je mehr Ferriionen in der Lsg. vorhanden sind, um so wächer wird die reduzierende Kraft der Ferrosalzlsg. sein. Es ergab sich bei den sungen, daſs die Konzentration der Ferroionen $10^{7,45}$ mal so groſs sein muſs als der Ferriionen, damit eine Mischung beider Salze in Ggw. von $^1/_{10}$-norm. Salzs. en die Normalelektrode die elektromotorische Kraft Null giebt. Verkleinert man Konzentration der Ferriionen, so findet eine Reduktion des Calomels durch das rosulfat statt. Eine gewisse Menge Ferriionen muſs immer in der Ferrosalzlsg. nanden sein. Man kann diese Menge verringern u. damit die reduzierende Kraft Ferrosalzlsg. steigern, wenn man die Lsg. mit einem Fluorid versetzt. Wie ERSEN beobachtet hat (Z. physik. Ch. **4**. 384; C. **89**. II. 898), sind die Fluorob. des dreiwertigen Eisens sehr wenig elektrolytisch dissociiert. Es war daher erwarten, daſs durch Zusatz von Fluornatrium Ferriionen weggefangen wurden, daſs dadurch das Potential der Ferrolsg. gegen die Calomelelektrode steigen muſste. Beobachtungen der Leitfähigkeit u. der Gefrierpunktserniedrigung ergaben, daſs ornatrium mit Eisenchlorid unter Verminderung der Anzahl der freien Ionen giert, während mit Eisenchlorür eine solche Rk. nicht erkennbar ist. Die Messungen elektromotorischen Kraft ergaben, daſs auf Zusatz von Fluornatrium zu einer roferrisalzmischung das Verhältnis der Ferro- zu den Ferriionen von 1 auf $10^{7,5}$ eigert wurde. Das Verschwinden der Ferriionen ist aber nicht oder nicht ausiefalich auf B. des wenig dissociierten Ferrifluorids zurückzuführen, sondern wahreinlich auf B. eines komplexen Salzes $FeF_3 \cdot 3NaF \cdot {}^1/_2 H_2O$. Dieses Salz fällt auf atz von Ferrifluorid zu Fluornatriumlsg. als weiſser Nd. aus. Die Bestimmung Überführungszahl ergab, daſs das Salz ein komplexes ist, also das Salz einer rofluorwasserstoffsäure.

Ähnlich wie gegen Ferrosalze verhält sich Fluorwasserstoff u. seine Salze auch en Chromo- und Manganosalze. Eine Chromosalzlsg. hat gegen die Calomelelekde ein höheres Potential als eine Wasserstoffelektrode. Damit steht es im Einng, daſs sich eine Chromosalzlsg., namentlich bei Ggw. von platiniertem Platin selbst unter Entwickelung von Wasserstoff oxydiert. Eine Messung des Gleichichtes zwischen Chromo- und Chromi-, Mangano- und Manganisalz gelang nicht. physik. Ch. **26**. 193—236. 1/7. Leipzig. Phys.-chem. Lab.) BODLÄNDER.

Max Roloff, *Über Lichtwirkungen. I. Teil. Physikalische Lichtwirkungen.* Als sikalische Lichtwirkungen werden die Umwandlungen eines Stoffes unter der Einw. Strahlen beliebiger Wellenlänge bezeichnet, welche ohne chemische Veränderung

vor sich gehen. Umlagerungen der Atome im Molekül, die hierher gehören, sind von LIEBERMANN an organischen Stoffen beobachtet worden. Als Photopolymerisation wird die Änderung in der wechselseitigen Anziehung von Molekülen bezeichnet, ohne daſs hiermit eine Vergröſserung des Molekulargewichts verbunden sein muſs. Aus der Durchmusterung der einzelnen Fälle ergiebt sich, daſs die Modifikationsänderung im Lichte stets so verläuft, daſs die Substanz nach der Umwandlung geringeren Dampfdruck, höheren F. und Kp., geringere Löslichkeit, geringere spezifische Wärme und zuweilen gröſseres Molekulargewicht besitzt. Die Umwandlung ist immer exotherm. Abgesehen von den Elementen zeigen nur solche Verbb. Photopolymerisation, welche Doppelbindungen enthalten. Der Mechanismus der physikalischen Lichtwirkungen wird dadurch zu erklären versucht, daſs die Ionen im Molekül eine gewisse elektrische Polarität besitzen, und daſs die elektromagnetischen Lichtwellen — nach HELMHOLTZ — durch ihre verschiedene Wirkung auf die beiden Pole eine Streckung oder Verkürzung unter Umständen eine Auseinanderreiſsung der elektrischen Axe des Moleküls verursachen. Umgekehrt kann eine Erschütterung der Moleküle zu elektromagnetischen Wellen, eventuell zu Lichtwellen Anlaſs geben.

Hierdurch erklären sich die Leuchterscheinungen bei Modifikationsänderungen, sowie die Phosphoreszenz und die Fluoreszenz. Die einzelnen hierher gehörigen Erscheinungen werden eingehend besprochen. Der Verfasser teilt die Anschauung von BECQUEREL, daſs die Phosphoreszenz dadurch zu stande kommt, daſs bei der Belichtung eine neue Modifikation gebildet wird, die dann umgekehrt unter Leuchterscheinungen zerfällt. Die Färbung der Alkalihaloide durch Licht faſst der Vf. mit ABEGG als Polymerisation auf. Den Einfluſs fremder Beimischungen auf die Phosphoreszenz, auf Umlagerung von Stereoisomeren, auf die Färbung von Kaliumsulfat im Licht und auf ähnliche Erscheinungen deutet der Vf. durch die Annahme, daſs die Fremdkörper sich nicht in fester Lsg. befinden, sondern als Centren dienen, von denen aus die Umlagerung ähnlich wie von einem Krystallkeim leichter vor sich geht. (Z. physik. Ch. **26**. 337—61. 1/7.) BODLÄNDER.

A. de Gramont, *Dissociationsspektren geschmolzener Salze, Metalloide: Kohlenstoff.* Vf. berichtet über das Spektrum des freien Kohlenstoffs und des Kohlenstoffs in geschm. Carbonaten, Cyaniden, Sulfocyaniden und Sulfocarbonaten (vergl. die früheren Arbeiten des Vf.'s C. **97**. II. 787. 788; **98**. I. 4. 549. 550. 1154). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 548—50. 5/7.) HESSE.

A. de Gramont, *Dissociationsspektren geschmolzener Salze, Metalloide: Silicium.* Geschm: Silikate geben mittels der gewöhnlichen Anordnung ein schönes Spektrum. Vf. teilt das bei Anwendung von geschm. Salzen u. von reinem Si gewonnene Spektrum mit und bespricht dasselbe. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 551. 5/7.) HESSE.

J. A. Groshans, *Chemische Studien.* Bei den organischen Verbb. der allgemeinen Formel $C_pH_qO_r$ bestehen zwischen den Siedepunkten (T = 273 + Siedepunkt), dem Molekulargewicht (A) u. der Atomsumme (B = p + q + r) gewisse Beziehungen, welche sich durch die Formel ausdrücken lassen:

$$T \cdot \frac{B}{A} = \text{Konstante (k)} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Diese Konstante ist zwar nicht für sämtliche organische Verbb. die gleiche, aber doch stets für eine gewisse Reihe. Für W., Ä. u. eine Reihe anderer Verbb. beträgt sie 62,2, bei einer anderen Reihe 73,6 u. s. f. In homologen Reihen steigt der Wert von k mit einer gewissen wiederkehrenden Regelmäſsigkeit, z. B. bei den folgenden Alkoholen und Estern.

Tabelle I.

	Formel	$T \cdot \frac{B}{A}$		Formel	$T \cdot \frac{B}{A}$
Äthylalkohol . . .	C_2H_6O	68,7	Ameisensäureamyl . .	$C_6H_{12}O_2$	68,3
Propylalkohol	C_3H_8O	74,0	Buttersäurepropyl . .	$C_7H_{14}O_2$	73,5
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	79,1	Propionsäureamyl . .	$C_8H_{16}O_2$	78,2
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	83,5	Essigsäureheptyl . . .	$C_9H_{18}O_2$	83,3
Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	87,9	Essigsäureoktyl . . .	$C_{10}H_{20}O_2$	88,0
Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	92,8	Nonylsäureäthyl . . .	$C_{11}H_{22}O_2$	92,2
Oktylalkohol	$C_8H_{18}O$	97,2	Essigsäuredekyl . . .	$C_{12}H_{24}O_2$	95,6
Nonylalkohol	$C_9H_{20}O$	101,2	Valeriansäureoktyl . .	$C_{13}H_{26}O_2$	100,0
Dekylalkohol	$C_{10}H_{22}O$	105,2	Hexylsäureoktyl . . .	$C_{14}H_{28}O_2$	104,7

Der Wert von k läfst sich aufl. in $27{,}801\sqrt{xsd}$. xsd hat meist den Wert ganzer Zahlen oder einfacher Brüche. Wie die Tabelle II zeigt, stimmen die berechneten Werte von k mit den in Tabelle I gefundenen ziemlich gut überein.

Tabelle II.

xsd	k	xsd	k	xsd	k	xsd	k	xsd	k
1	27,80	5	62,17	9	83,40	13	100,2	17	114,6
2	39,05	6	68,10	10	87,92	14	104,0	18	118,0
3	48,16	7	73,56	11	92,2	15	107,7	19	121,2
4	55,60	8	78,63	12	96,3	16	111,2	20	124,3

Mit Hilfe der gefundenen Gesetzmäfsigkeiten lassen sich noch manche interessante Beziehungen auffinden. So läfst sich z. B. T zurückführen auf den Wert:

$$T = 27{,}801 \frac{A}{B} \sqrt{xsd} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Das Volum ferner von A Grammen einer Verb. bei dem k ist nach bekannten Gesetzen:

$$Ag = 22327 \frac{T}{273} \text{ ccm} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

oder:

$$1\,g = 22327 \frac{T}{273} \times \frac{1}{A} \text{ ccm} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Setzt man den gefundenen Wert für T hier ein, so erhält man, da $22\,327 : 273 = 81{,}87$ ist:

$$1\,g = \frac{81{,}78 \times 27{,}801}{B} \sqrt{xsd} \text{ ccm} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

daraus:

$$Bg = 2273{,}6 \sqrt{xsd} \text{ ccm}$$

d. h., für Körper, welche gleiches xsd haben, ist bei ihren KK. das Volum von Bg gleich grofs, z. B.:

Wasser	H_2O	$B = 3$	$2273{,}6 \sqrt{5} = 5084$	ccm
Allylalkohol	C_3H_6O	$B = 10$	„ =	„ „
Propions.	$C_3H_6O_2$	$B = 11$	„ =	„ „

Für die latente Wärme (ldw.) von 1 g eines Körpers gilt die Gleichung von Trouton:

$$\frac{ldw.\ 1\ g \times A}{T} = \text{Konstante.}$$

Für eine grofse Anzahl von Körpern ist die Konstante = 21,139. Ve man hiermit die umgeschriebene Formel (4.) für das Dampfvolum von Ag bei

$$\frac{DV\,1\ g \times A}{T} = 81{,}78 \quad \text{und} \quad \frac{ldw\ 1\ g \times A}{T} = 21{,}139,$$

so geben die bei den Gleichungen durch einander dividiert:

$$\frac{D\,V\,1\ g}{ldw\ 1\ g} = \frac{81{,}78}{21{,}139} = 3{,}8687,$$

d. h., jede Calorie, welche verbraucht wird zur Verdampfung eines chemisch pers, erzeugt 3,8687 ccm Dampf. Durch Einsetzung des Wertes (2) für T in TON's Formel erhält man:

$$ldw\ 1\ g \times B = 587{,}69\ \sqrt{x\,s\,d} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

$$ldw\ 1\ g = \frac{587{,}69\ \sqrt{x\,s\,d}}{B} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

Die Gleichungen (5) und (7) haben das Interessante, dafs sie der A sind für Naturgesetze, in welchen der einzig mafsgebende Faktor B, die Ato ist, während A, das Molekulargewicht, darin völlig eliminiert ist.

Eine gewisse Regelmäfsigkeit beherrscht auch die Expansion der $C_pH_qO_r$, d. h. den Quotient $\frac{\text{Dampfvolum } Bg}{\text{flüssiges Volum } Bq}$. Es zeigt sich nämlich, d per mit gleichem xsd auch gleiche Expansion haben. (Maandbl. Natuurw bis 58. 27/4.) MUL

I. Traube, *Über die Verdampfungswärmen einiger Elemente und ü kulargewicht im flüssigen Zustande.* TROUTON's Gleichung für die Berechn molekularen Verdampfungswärme $\frac{m\varrho}{T} = 20{,}63$ erhält man durch Integra der bekannten Gleichung von CLAUSIUS $\varrho = T\frac{dp}{dT}(v_1 - v_2)$, vorausgesetzt, Molekulargewicht beim Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustan Änderung erleidet. Ist dies jedoch der Fall, und ist demnach die Fl. asso gilt zwar die Gleichung von CLAUSIUS, nicht aber diejenige von TROUTO wurde bereits früher an zahlreichen Verbb. nachgewiesen. Über die M gewichte homogener flüssiger Elemente weifs man bisher sehr wenig. Da verschiedene Elemente in der Litteratur Angaben über die Abhängigkeit d temperatur mit dem Druck finden, so konnte Vf. die Formel von CLAUSIU rechnung der Verdampfungswärme anwenden; mittels dieser Werte, wel direkt beobachteten Verdampfungswärmen hinreichend übereinstimmen, bere sodann das Prod. $\frac{m\varrho}{T}$, indem er das Molekulargewicht im flüssigen gleic gasförmigen Zustande setzt. Für die Elemente Br, J, Zn, Cd, Hg und B sich für $\frac{m\varrho}{T}$ die Werte 21,7; 19,4; 21,0; 22,5; 20,7 u. 21,8. TROUTON's erweist sich als gültig; die Molekulargewichte sind somit in beiden Zustä selben. Für Schwefel dagegen ist $\frac{m\varrho}{T} = 30{,}2$. Der flüssige Schwefel associiert. Für gasförmigen Schwefel nimmt der Vf. im Einklang mit den von BILTZ auch bei niederen Temperaturen die Molekularformel S_2 an. (B chem. Ges. **31**. 1562—65. 27/6. Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.)

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte im System: Wasser, Benzoësäure d Bernsteinsäurenitril.* In dem untersuchten System bilden zwei von den drei aren fl., nicht mischbare Schichten. Die Temperaturen, bei denen die Schichtenldung erfolgt, sind im System Wasser—Nitril 18,5 bis 56,5°, im System Wasser—nzoësäure 95 bis 115,5°. Bernsteinsäurenitril bildet mit Benzoësäure allein keine nischbaren Schichten. Es wurden die Gleichgewichte in den Systemen mit zwei l mit drei Komponenten bestimmt und die Gestalt der Oberfläche, welche die altenen Gleichgewichte ausdrückt, wird durch Projektionen angegeben. (Z. physik. **26**. 237—54. 1/7. Leiden. Anorg.-chem. Lab.) BODLÄNDER.

Karl Knüpffer, *Chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft.* Als spiel einer umkehrbaren Rk., deren Gleichgewicht sich sowohl rein chemisch, als ch Messungen elektromotorischer Kräfte bestimmen läfst, wählte der Vf. die Umndlung von festem Thalliumchlorür durch Rhodankaliumlsg. in Thalliumrhodanür l Chlorkaliumlsg.:

$$TlCl + KSCN\,aq. \rightleftarrows TlSCN + KCl\,aq.$$

Es ergiebt sich für die elektromotorische Kraft π des Elementes die Gleichung: $= \frac{RT}{F} \cdot ln\,\frac{k}{\alpha}$. Hier bedeutet k das Konzentrationsverhältnis von Chlorionen Rhodanionen im Gleichgewicht bei der Temperatur T, und α das Verhältnis von or zu Rhodanionen in einem bestimmten Fall. Zur chemischen Bestimmung des ichgewichtes wurde Thalliumchlorür mit Rhodankaliumlsg. und Thalliumrhodanür Chlorkaliumlsg., sowie ein Gemisch beider festen Salze mit einer gemischten Lsg. 0,8, 20 und 39,9° bis zum Gleichgewicht geschüttelt. Um in der Lsg. Chlor ben Rhodan zu bestimmen, wurde letzteres durch Oxydation mit Jods. und wefels. zu Blaus. oxydiert. Bei der Rk. wird Jod frei, welches durch Dest. zumen mit der Blaus. entfernt wird. Man zerstört die Jods. durch schweflige S., rt den Jodwasserstoff durch Kaliumnitrit in Jod über, verjagt dieses u. bestimmt Rückstand das Chlor nach VOLHARD. In einem anderen Teil der ursprünglichen . bestimmt man Chlor und Rhodan zusammen mit Silbernitrat u. erhält aus der ferenz das Rhodan.

Die elektromotorische Kraft der Ketten Thalliumamalgam | Thalliumchlorür | rkaliumlsg. | Kalilauge | Rhodankaliumlsg. | Thalliumrhodanür | Thalliumamalgam de nach der POGGENDORFF'schen Methode bestimmt. Bei den drei Versuchsperaturen stimmte die aus der Gleichgewichtskonstante k u. dem Konzentrationsältnis α berechnete elektromotorische Kraft mit der beobachteten sehr genau rein. Bei $k = \alpha$ ist die elektromotorische Kraft 0, und es tritt bei weiterer Zume von α der Polwechsel in dem erwarteten Sinne ein. Um die Wärmetönung Rk. zu ermitteln, wurde die Wärmetönung der Rk.:

$$Tl_2SO_4\,aq. + 2KSCN\,aq. = 2TlSCN + K_2SO_4\,aq.$$

rimentell zu 266,6 K. bestimmt. Da nach THOMSEN bei der entsprechenden setzung des Sulfats mit Kaliumchlorid 203,0 K. frei werden, so hat die Rk.:

$$TlCl + KSCN\,aq. = TlSCN + KCl\,aq.$$

Wärmetönung $^1/_2 \cdot 63{,}6 = 31{,}8$. Hieraus läfst sich nach der HELMHOLTZ'schen mel der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft berechnen. Die beneten stimmen mit den gefundenen Werten sehr gut überein. Nach der Formel VAN'T HOFF erhält man aus der Bildungswärme das Verhältnis der Gleichichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen. Das so berechnete Verhältnis mt mit den auf elektrischem und auf rein chemischem Wege gefundenen sehr e überein. Es liefs sich ferner aus der Bildungswärme und den Gleichgewichts-

konstanten die Temperatur berechnen, bei der die Gleichgewichtskonstante = Es ist somit der Nachweis erbracht, daſs man alle Gleichgewichtsbedingungen umkehrbaren Rk. auf chemischem Wege ebenso wie auf elektrischem bestir kann. (Z. physik. Ch. **26**. 255—84. Leipzig. Phys.-chem. Inst.) BODLÄND

G. Tammann, *Über die Krystallisationsgeschwindigkeit* II. (vgl. Z. physik **24**. 152; C. **97**. II. 884). Es lassen sich vier Temperaturgebiete bei der Kr lisationsgeschwindigkeit unterscheiden. In dem ersten A. steigt die Geschwind schneller als die Unterkühlung; die Krystalle sind voneinander getrennt und flü reich. Im Gebiet B, in welchem die Krystallisationsgeschwindigkeit der Unterkü proportional ist, bilden sich Säulen, zwischen denen sich noch Fl. befindet. In biet C, in welchem die Geschwindigkeit von der Unterkühlung unabhängig ist, ebenfalls Säulen auf, zwischen denen Luftschichten und nur geringe Flüssigkeit vorhanden sind; die Krystalle sind trüb. Im vierten Gebiet D nimmt die Gesc digkeit ab, während die Unterkühlung steigt; hier besteht keine scharfe G zwischen Krystallen und Fl. Bei starkem Druck kann man bewirken, daſs Krystalle immer klarer werden, weil die Fl. die Luftblasen verdrängt. Bei E phenon nimmt die Krystallisationsgeschwindigkeit mit steigendem Druck zu. bei groſser Unterkühlung zwischen den Krystallen keine Fl. verbleibt, läſst theoretisch beweisen und quantitativ verfolgen. Sehr wichtig ist der Einfluſs Krystallisationsgeschwindigkeit auf den Habitus der Krystalle. Je gröſser di schwindigkeit ist, um so mehr überwiegen die Flächen, in deren Normale die stallisationsgeschwindigkeit am gröſsten ist, um so einfacher werden also die Kry

Im Gebiete B ist die Temperatur der Grenzschicht die des Schmelzpunktes konstant. Unaufgeklärt bleibt wie trotz konstanter Temperatur in der Grenzs sich die Umwandlungsgeschwindigkeit ändert. Vielleicht findet jenseits der G in der Fl. eine die Krystallisation vorbereitende Einw. der Krystallschicht stat mit steigender Unterkühlung wächst. Das Teilungsverhältnis eines fremden S zwischen Krystall und Schmelze nimmt mit steigender Unterkühlung rasch daſs man bei starker Unterkühlung feste Lsgg. erhält, während geringe Unterkü nötig ist, um eine Substanz durch Umkrystallisieren zu reinigen. Graues u. Guſseisen bieten hierfür ein gutes Beispiel. — Der Vf. wendet sich gegen die führungen von KÜSTER (Z. physik. Ch. **25**. 480; C. **98**. I. 979). Es kann s Grenzschicht sehr wohl die Temperatur des F. herrschen, ohne daſs Gleichge einzutreten braucht, weil nach beiden Seiten der Grenzschicht die Temperatu fällt, u. zwar nach der flüssigen Phase schneller als nach der festen Phase. (Z. p Ch. **26**. 307—16. 1/7.) BODLÄNI

R. Luther, *Die Knallgasdissociation des Wassers in Gemengen von Wasse Äthylalkohol.* Aus der elektromotorischen Kraft der Gaskette läſst sich berec daſs im gesättigten Wasserdampf von 20°, 10×10^{-27} Grammmoleküle freier W stoff und 5×10^{-27} Grammmoleküle freier Sauerstoff enthalten sind. Der W dampf, der sich über einem Gemisch von W. u. A. befindet, ist gleichfalls tei in Knallgas dissociiert. Da die Dampfspannung des W. geringer ist als in r W., die Dissociationskonstante der Gleichung:

$$K(H_2O)^2 = H^2 \cdot O$$

aber dieselbe bleibt, so ist die Knallgaskonzentration eine andere. Aus der Lö keit von Wasserstoff und Sauerstoff in Alkoholwassergemischen berechnet der V Dissociationskonstanten für die Knallgasdissociation des W. in der Fl. Die stanten nehmen, bezogen auf K. des reinen W. = 1, bis auf 0,39 bei einem holgehalt bis zu 30% ab, und dann bei weiter steigendem Alkoholgehalt rasc Bei 90 Gewichtsprozent A. ist das Verhältnis der Konstanten 238 : 1. Die W

konzentration der Gemische aus A. und W. wurde aus den Gefrierpunktser-gungen dieser Gemische mit Hilfe der KIRCHHOFF'schen Formel berechnet. ie elektrolytische Dissociation des W. hatte LÖWENHERZ (Z. physik. Ch. **20.** C. **96.** II. 522) gefunden, dafs sie mit steigendem Alkoholgehalt beständig ab-t. (Z. physik. Ch. **26.** 317—20. 1/7. Leipzig.) BODLÄNDER.

. **Dolezalek**, *Beiträge zur Theorie der Dampfspannung homogener Gemische.* er Konventrationskette vom Typus Zink | Zinkchlorid konz. | Kalomelelektrode | elelektrode | Zinkchlorid verd. | Zink entspricht die elektromotorische Kraft nur rbeit, die gewonnen wird, wenn ein Äquivalent Zinkchlorid aus der konz. in rd. Lsg. gebracht wird. Man kann diese Arbeit nach der Formel von HELM-aus den Wasserdampfspannungen der Lsgg bestimmen. Eine einfachere Formel man aber, wenn man die Dampfspannungen der gelösten oder allgemein der ement entstandenen und verbrauchten Stoffe in Betracht zieht. Sind diese fspannungen in den beiden Lsgg. π_2 und π_1, so ist die elektromotorische Kraft onzentrationskette $\Delta E = \frac{RT}{96540} \ln \frac{\pi_2}{\pi_1}$. Zur Prüfung dieser Formel wurden ntrationsketten untersucht, in denen Chlorwasserstoff gebildet und zer-wurde.

s war für die Prüfung der Formel die Kenntnis der Dampfspannung π des wasserstoffs über seinen wss. Lsgg. erforderlich. Es wurde hierfür ein gemessenes lum durch Salzsäurelsgg. geleitet, und die Menge des darin enthaltenen Chlor-rstoffs und Wasserstoffs wurde bestimmt. Beschrieben und durch Zeichnungen ert wird ein vorzüglich funktionierender Thermostat. Um die Menge des durch-eten Gases genau zu bestimmen, wurde in einem gewogenen App. Knallgas olytisch aus Kalilauge entwickelt und getrocknet. Die Gewichtsabnahme des ergab die Menge des zersetzten W. und damit das Volum des Gases. Nach-das Knallgas die zu unters. Salzsäurelsgg. passiert hat, wurde es durch ge-ne Kalilauge vom Chlorwasserstoff, durch gewogene Chlorcalcium- und Phos-entoxydröhren vom Wasserdampf befreit. Konzentrierte Salzs. mit gröfserer alspannung des Chlorwasserstoffs wurde untersucht, indem ein gröfserer Gasraum dem gesättigten Dampf gefüllt wurde. Dann liefs man so lange Kalilauge in Raum einfliefsen, bis der infolge der Absorption des Chlorwasserstoffs entstandene erdruck durch die Verkleinerung des Gasraums um das Volum der Kalilauge aufgehoben wurde. Die Konzentrationskette, welche untersucht wurde, hatte orm Platin mit Wasserstoff | wss. Salzs. | Platin mit Chlor.

s wurden die Partialdrucke von Salzs. von 5—12 Grammmolekülen im Liter sucht. Der Chlorwasserstoffdruck beträgt bei 30° in Millimetern Quecksilber.

5	6	7	8	9	10	11	12-fach Normal
0,245	0,52	0,96	4,10	11,20	31,5	112	277 mm.

Die gemessenen elektromotorischen Kräfte der Gaskette variierten von 1,189 für rmal bis 0,974 für 12,25 Normal. Die nach der obigen Formel berechneten romotorischen Kräfte stimmen mit den gefundenen sehr nahe überein. Es ist der experimentelle Nachweis für den von NERNST theoretisch entwickelten Satz cht, dafs sich die Änderung der freien Energie von Lsgg. aus der Dampf-nung des gelösten Stoffes leicht berechnen läfst. — Durch Kombination der MHOLTZ'schen Formel mit der von NERNST erhält man eine ziemlich einfache hung zwischen den Wasserdampfspannungen einer Lsg. u. den relativen Dampf-nungen der gelösten Stoffe. Es wurden nach dieser Formel aus den Werten DIETERICI die Schwefelsäurespannungen für Lsgg. zwischen 58 und 4% berechnet. l die Schwefelsäurespannung über einer Lsg. mit 58,37% = 1 gesetzt, so ist sie

bei einer Lsg. mit 3,91% 2,66 × 10^{-8}. (Z. physik. Ch. **26**. 321—36. 1/7. Göttingen. Inst. f. Elektrochemie.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

R. Metzner, *Über das Kupferselenat und seine Anwendung zur Darstellung von Selensäure.* Eine Lösung von seleniger Säure wird mittels Cl oder Br oxydiert, Kupferoxyd zugesetzt und die Lösung eingedampft. Beim Abkühlen scheidet das *Kupferselenat*, $CuO \cdot SeO_3 \cdot H_2O$ (bei 100° getrocknet), sich in schönen Prismen aus. 1 l H_2O l. bei 15° 257 g, bei 35° 346 g, bei 55° 435 g Kupferselenat. Bei 70° wird eine gesättigte Kupferselenatlsg. unter B. einer krystallinischen Verb. von der Zus. $2(CuO \cdot SeO_3)CuO \cdot 5H_2O$ zers. Das Kupferselenat ist in Selens., welche mit 3 bis 4 Tln. W. verd. ist, in der Wärme l., beim Abkühlen krystallisiert es unverändert wieder aus. Bei Vermehrung der Menge der Selens. entsteht hierbei eine Verb. von der Zus. $CuO \cdot SeO_3 \cdot 2H_2O$. — Bildungswärme: SeO_3 (gel.) + CuO = SeO_4Cu . . . +18,12 cal. — Lösungswärme: $SeO_3 \cdot CuO \cdot 5H_2O$ + Wasser = SeO_4Cu (gel.) . . . −2,66 cal. — Bei der Elektrolyse des Kupferselenats mit einem Strom von 2 bis 3 Volt und 5 Amp., bis das gesamte Cu niedergeschlagen ist, erhält man in 10 Stdn. 300 ccm Selensäuremonohydrat, gel. in 2—3 l W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 54—57.) HESSE.

H. Brereton Baker, *Das Trocknen von Ammoniak und Chlorwasserstoff.* (J. Chem. Soc. London **73**. 422—26. Juni. — C. **98**. II. 82.) BODLÄNDER.

Paul Redenz, *Über Antimonpentafluorid und einige seiner Doppelsalze mit organischen Basen.* — Behufs Darst. von SbF_5 löst man gut ausgewaschenes frisches Antimonsäurehydrat in einer ohne Rückstand flüchtigen HF, (MERCK). Diese Lsg. kann durch Eindampfen konz. werden, u. man bekommt zuletzt eine hygroskopische gummiartige, in W. unvollkommen l. M., aus welcher ein krystallisiertes SbF_5 nicht darg. werden konnte. Auch die Versuche, durch Lösen von Sb_2O_5 in HF etc. kryst SbF_5 zu bekommen, waren erfolglos. Zur Darst. nachstehender Doppelverbb. wurde eine käufliche SbF_5-Lsg. (DE HAËN) benutzt.

Antimonpentafluoridpyridinchlorhydrat. Man versetzt eine verd. salzs. Pyridinlsg. mit SbF_5-Lsg. und dampft vorsichtig auf $^2/_3$ des Volums ein, oder man läßt freiwillig verdunsten. In beiden Fällen entstehen glänzende Nadeln von $SbF_5 \cdot C_5H_5NHCl$, F. 176—177°, welche durch W. u. A. zers. werden. Beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. bildet sich auch daneben ein in Rhomboëdern krystallisierendes Doppelsalz der Zus. $2SbF_5 \cdot 5C_5H_5NHCl$(?), F. 180°. (Die Antimonbestimmung wurde vorteilhaft elektrolytisch vorgenommen, indem das durch Erwärmen mit etwas Natronlauge von Pyridin befreite Doppelsalz mit ca. 120 ccm Natriumsulfidlsg. versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur u. 0,5 Amp. und 1,5 Volt in mattierter Platinschale elektrolysiert wurde. — Fluorbestimmung im ÖTTEL'schen Fluorometer.) — *Antimonpentafluoridpicolinchlorhydrat*, glänzende mit W. u. A. zers. Nadeln, $SbF_5 \cdot C_6H_7NHCl$, F. 117°. — Mit salzs. Collidin gab SbF_5 einen gelben krystallinischen Nd. — *Antimonpentafluoridchinolinchlorhydrat*, $SbF_5 \cdot C_9H_7NHCl$, seidenglänzende, mit W. u. A. zers. Nädelchen, F. 200°. — *Antimonpentafluorid-p-toluidinchlorhydrat.* Man erhält entweder ein in Nadeln krystallisierendes Doppelsalz, $2SbF_5 \cdot 5(C_6H_4CH_3NH_2HCl)$ oder ein in Blättchen krystallisierendes $3SbF_5 \cdot 7(C_6H_4CH_3NH_2HCl)$, vom F. 232°. — Mit Nikotin u. Coniin giebt SbF_5 gelbe Ndd., aus denen krystallinische Verbb. nicht darg. werden konnten. — *Antimonpentafluoridchininchlorhydrat*, $SbF_5 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2HCl$, citronengelbe Krystalle, in h. W. ohne Zers. löslich, F. 213—214°. — Ausgenommen der letzteren, müssen die vorstehenden Verbb. wegen ihrer Zersetzlichkeit aus salz-

säurehaltigem W. umkrystallisiert werden. (Arch. der Pharm. **236**. 263—77. 18/6. [28/4.].) v. Soden.

Pouget, *Über die Sulfoantimonite der Erdalkalimetalle. Bariumorthosulfoantimonit*, $Sb_2S_6Ba_3 + 8H_2O$, entsteht beim Behandeln von Sb_2S_3 mit Bariumsulfhydratlsg. in der Wärme, goldgelbe Krystalle. In der Kälte ist die Einw. eine sehr langsame. Mit neutralem Bariumsulfid entsteht in der Wärme gleichfalls das Bariumorthosulfoantimonit, in der Kälte bildet sich, wenn nicht ein Überschufs von BaS vorhanden ist, das *Bariumpyrosulfoantimonit*, $Sb_2S_5Ba_3 + 8H_2O$, graugrüne Krystalle. Durch W. werden beide Verbb. unter B. einer kastanienbraunen M. von der Zus. $Sb_4S_9Ba_3 + 10H_2O$ zers. — Vf. beschreibt ferner die in ähnlicher Weise erfolgende Darst. von *Strontiumorthosulfoantimonit*, $Sb_2Sr_3S_6 + 10H_2O$, weifse Krystalle, von *Strontiumpyrosulfoantimonit*, $Sb_2S_5Sr_3 + 15H_2O$, gelbe Krystalle, u. von *Calciumpyrosulfoantimonit*, $Sb_2S_5Ca_3 + 15H_2O$. Alle Verbb. werden an der Luft sehr leicht oxydiert, die Darst. mufs daher im H-Strom erfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1792—93. [20/6.*].) Hesse.

James Dewar, *Notiz über die Verflüssigung von Wasserstoff und Helium.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. **98**. II. 83.) Nachzutragen ist noch, dafs Kp. des Wasserstoffs bei Atmosphärendruck —238° ist und D des flüssigen Wasserstoffs 0,07. Der kritische Druck ist wahrscheinlich 15 Atmosphären. Beim Kp. des Wasserstoffs ist die Dampfspannung der festen Luft kleiner als 0,002 mm. (J. Chem. Soc. London **73**. 528—35. Juni.) Bodländer.

A. Ditte, *Einwirkung des Calciumsulfats auf einige Alkalihaloide.* (Ann. Chim. Phys. [7] **14**. 294—311. 2/7. — C. **98**. I. 981.) Hesse.

Guntz, *Über die Bildungswärme des Lithiumcarbids.* Zur Bestimmung dieses Wertes wird die beim Lösen einer bestimmten Menge Lithiumcarbid in W. entwickelte Wärmemenge gemessen. Vf. fand bei 17°:

C_2Li_2 (fest) + nH_2O (flüssig) = $2LiOH$ (gel.) + C_2H_2 . . . . +37,10 Cal.

Hieraus berechnet sich die Bildungswärme des Li_2C_2:

C_2 (Diamant) + Li_2 (fest) = C_2Li_2 (fest) . . . . +11,3 Cal.

Dieser grofse Wert, welcher gröfser ist, als der für CaC_2 und NaC_2 gefundene Wert, erklärt die Leichtigkeit der B. dieser Verb. unter verschiedenen Umständen. Das Lithiumcarbid entsteht beim ½-stünd. Erhitzen gleicher Teile Li u. C in einem Eisenschiffchen in einer evakuierten Glasröhre, welche mit einer Porzellanröhre umgeben ist, auf Dunkelrotglut. Dabei bildet sich auch LiH. Wird Lithiumcarbid mit geschmolzenem LiCl oder mit einem Gemenge von LiCl + KCl erhitzt, so zers. es sich unter B. von Li_2Cl u. Kohlenstoff. Bei hoher Temperatur wird Li_2Cl unter B. von LiCl und Li zers. Das Li greift dann den C wieder unter B. von Carbid an, so dafs bei hoher Temperatur ein Gleichgewicht sich einstellt. Diese umkehrbare Rk. erklärt auch, warum bei der Elektrolyse von LiCl nicht ein Kohlenstift als negativer Pol benutzt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1866—68. [27/6.*] [Nancy. Chem. Inst.) Hesse.

V. Thomas, *Über die gemischten Halogensalze des Bleies.* Vf. kündigt eine weitere Mitteilung an, in der er auf eine, während des Druckes der vorliegenden, erschienene Arbeit von Herty und Boggs (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 820—24) näher eingehen wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 488—94. — C. **98**. II. 88.) Posner.

H. Pélabon, *Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelsilber und die umgekehrte Reaktion.* Geschlossene Röhren, welche H_2S und Ag oder H und Ag_2S enthalten, werden auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, dann schnell abgekühlt und der gas-

förmige Inhalt untersucht. Mit H und Ag_2S entsteht bei einer Temperatur >250° H_2S, dessen Menge anfangs mit der Zeit gröfser wird, dann aber sich mehr ändert. Erhitzt man umgekehrt H_2S mit metallischem Ag, so vermindert der Gehalt an H_2S bis zu einer bestimmten unteren Grenze. Für eine und di Temperatur >350° sind die beiden Grenzen identisch. Der Wert des Verhält ϱ des Partialdruckes des H_2S zum Gesamtdruck des Gemenges vermindert sich sam mit der Erhöhung der Temperatur. Das Gleichgewicht wird in einer l längeren Zeit erreicht, je niedriger die Temperatur ist. Bei 360° mufs man zu langung der Grenzzusammensetzung 160 Stdn., bei 440° nur 48 Stdn., bei 580° einige Minuten erhitzen. Für einen bestimmten Temperaturwert ist ϱ unabh vom physikalischen Zustande des Ag oder Ag_2S. Dieser Grenzwert ist noch selbe, wenn man anfangs S, Ag und H in die geschlossene Röhre bringt. (C l'Acad. des sciences **126**. 1864—66. [27/6.*] Lille. Fakultät d. Wiss.) He

Ernst Schmidt, *Über die Ammoniakverbindungen des Kupfercyanürcy* Schon vor 20 Jahren machte Vf. die Beobachtung, dafs sich aus einer mit kalium annähernd entfärbten ammoniakal. Kupfersulfatlsg. (in 10%ig. NH_3 Stehen in offenen Gefäfsen allmählich tiefgrüne Krystalle der Zus. $Cu_2(CN)_4 +$ abscheiden. Dieselbe Zus. war von Denner für ein im Marburger Laboratoriu Zwenger unter ähnlichen Bedingungen darg. Präparat ermittelt worden, w Vf. dort 1884 vorfand. — Die in Verein mit Malmberg angestellten Unterss. (v Ref.) haben nun gezeigt, dafs eine Reihe von in der Litteratur erwähnten Kupfercyanürcyanidverbb., welchen verschiedene Formeln beigelegt worden sin obige Zus. haben. — Das grüne Kupfercyanürcyanidammoniak geht durch Amm aufnahme in die wenig beständige blaue *Verb.*, $Cu_2(CN)_4 + 4NH_3$, u. durch Abgabe in das violette *Salz*, $Cu_2(CN)_4 + 2NH_3$, über (für diese Verbb. hypothetische Konstitutionsformeln angegeben). — Eine ammoniakal. Nickelsu scheidet unter ähnlichen Bedingungen wie oben ein violettes Salz ab. (Arc Pharm. **236**. 246—48. 18/6. Marburg, pharm. chem. Univ.-Inst.) v. So

Edward Malmberg, *Über Kupfercyanürcyanidammoniak.* — Die *Cyanl mungen* der nachstehenden Verbb. wurden in der Weise vorgenommen, dafs analysierende Verb. mit verd. HCl der Dest. unterworfen, der ausgetriebene in verd. NaOH aufgefangen und nach Liebig mit $^1/_{10}$ Normal-$AgNO_3$-Lsg. wurde. Zur Ammoniakbestimmung wurden die Verbb. mit Natronlauge, unt satz von Na_2S-Lsg. (zur Bindung des Cyans) dest. u. das Dest. in $^1/_{10}$ N H_2SO_4 aufgefangen. Der mit übgegangene H_2S wurde dann durch CO_2 u. g Erwärmen entfernt und hierauf die überschüssige S. mit $^1/_{10}$ Normalkalilaug sols. als Indikator) zurücktitriert. *Grüne Kupfercyanürcyanidammoniake.* D Hilkenkamp früher (Liebig's Ann. **97**. 218) darg. grüne Verb. $Cu(CN)_2 +$ $(CN)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$ hat die Zus. $Cu_2(CN)_4 + 3NH_3$. — Dufau (J. pr. [1] **59**. 498. — C. r. d. l'Acad. des Sciences **36**. 1099; C. **53**. 488) erhielt Nadeln eines Kupfercyanürcyanidammoniaks, dem er die Zus. $Cu_2(CN)_2 + Cu(C$ $4NH_3$ zusprach, welche ebenfalls die Formel $Cu_2(CN)_4 + 3NH_3$ haben. — D gilt für die von Schiff u. Bechi (Liebig's Ann. **138**. 24) darg. Verb. Cu(C $2Cu_2(CN)_2 + 6NH_3$. Auch die von Fleurent (C. r. d. l'Acad. des Science 1045 u. **114**. 1060; C. **92**. I. 277 u. 924) erhaltenen grünen Krystalle der angeb Zus. $Cu_2(CN)_2 + 2Cu(CN)_2 + 2NH_3 + 3H_2O$, haben die Formel $Cu_2(CN)_4 +$

Violettes Kupfercyanürcyanidammoniak, $Cu_2(CN)_4 + 2NH_3$. Das fein zerr $Cu_2(CN)_4 + 3NH_3$ wird mit W. oder mit W. u. etwas NH_3 so lange gekoch eine Probe der filtrierten Mischung rein violette Krystalle abscheidet. Au mäfsig. Das violette Salz ist luftbeständig.

Blaue Kupfercyanürcyanidammoniake, $Cu_2(CN)_4 + 4NH_3$. Das grüne

$CN)_4 + 3NH_3$, wird mit einer Mischung gleicher Volume von nicht zu verd. . von NH_3 u. $(NH_4)_2CO_3$ einige Stunden auf dem Wasserbade unter Druck er- . Beim Erkalten scheidet sich die an der Luft wenig beständige (B. der grünen . unter NH_3-Entw.) Verb. in blauen Krystallen aus. Mit diesem Körper sind nfalls die von HILKENKAMP (l. c.), FLEURENT (l. c.), DUFAU (l. c.), SCHIFF u. H (l. c.), MILLS (Zeitschr. f. Chemie u. Pharm. **1862**. 545; C. **63**. 154) auf che und verschiedene Weise darg. blauen Kupfercyanürcyanidammoniake identisch. *Kupfercyanürammoniak.* Bei der Darst. der von FLEURENT (l. c.) erhaltenen en Verb. entsteht auch eine weiße; letztere bildet sich ausschließlich, wenn man FLEURENT'sche Mischung anstatt auf 140—145° auf 160—170° erhitzt. Diese an Luft leicht zers. Krystalle haben wahrscheinlich die Zus. $Cu_3(CN)_2 + 2NH_3$ und n mit NH_3, je nach der Konzentration, in die violette, grüne oder blaue Verb. . (Arch. der Pharm. **236**. 248—60. 18/6. Marburg.) v. SODEN.

Organische Chemie.

R. List und **M. Stein**, *Über die isomeren Chloride der o-Sulfobenzoësäure, ein essanter Fall von Tautomerie.* Bei der Einw. von PCl_5 auf Salze der o-Sulfoben-, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich ein Gemisch von omeren Chloriden, von denen das eine bei 79°, das andere bei 40° schm. (das SEN'sche Chlorid vom F. 21—22° [vgl. Amer. Chem. J. **17**. 308; **18**. 790; C. **95**. 43; **97**. I. 231 ff.] ist ein Gemenge dieser beiden von konstanter Zus.). Beide oride reagieren bald im Sinne der symmetrischen Formel I, bald nach der un-metrischen II; die Bezeichnungen „symmetrisches" u. „unsymmetrisches" Chlorid h REMSEN) ersetzen Vff. deshalb, unter Berücksichtigung der geringeren oder seren Leichtigkeit, mit welcher die Körper Umsetzungen erleiden, durch *„stabiles"*,

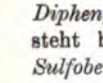
I. $C_6H_4\langle^{CO \cdot Cl}_{SO_2 \cdot Cl}$ II. $C_6H_4\langle^{C:Cl_2}_{SO_2}>O$ III. $C_6H_4\langle^{CO}_{SO_2}>NH$

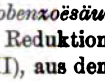
. *„labiles Chlorid"*, da sich eine bestimmte Formel für keine dieser tautomeren bb. aufstellen läßt. Das stabile Chlorid vom F. 79° läßt sich aus dem Roh-rid durch Einw. von NH_3 auf die äther. Lsg. desselben, wobei die labile Form h zerstört wird, rein abscheiden; die Isolierung des labilen Chlorides vom F. 40° ng durch Destillation des Rohchlorides unter vermindertem Druck, wobei die ile Modifikation in SO_2 und o-Chlorbenzoylchlorid, $ClC_6H_4 \cdot COCl$, zerfällt; ferner et sich das labile Chlorid ausschließlich, wenn man neutrales o-sulfobenzoës. K $POCl_3$ im Rohr auf 130° erhitzt. Die beiden Chloride gleichen sich, nach Unter-uungen von ZIRNGIEBL, auch in krystallographischer Beziehung außerordent-, obwohl das eine rhombisch und das andere monoklin krystallisiert; doch gelang

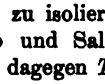
IV. $C_6H_4\langle^{C(NH \cdot C_6H_5)_2}_{SO_2}>O$ V. $C_6H_4\langle^{CO}_{SO_2}>N \cdot C_6H_5$

direkte Überführung der einen Verb. in die andere nicht. Bei der Einw. von geben beide o-Sulfobenzoës. und HCl; mit NH_3 liefert das stabile langsam *Benzäuresulfimid (Saccharin*; III), das labile dagegen nur geringe Mengen Imid und wiegend *o-Cyanbenzolsulfosäure*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$; Anilin erzeugt aus beiden oriden nebeneinander: das *symm. Dianilid der o-Benzolsulfos.*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, das *unsymm. Dianilid* (IV) und *o-Sulfobenzoësäureanil* (V). A. liefern beide Chloride *o-Äthylsulfobenzoësäure*, $C_2H_5OOC \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot OH$, wo-

bei aus dem labilen Körper primär das Chlorid dieser S., $C_2H_5OO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$ steht; mit Phenol werden gewonnen das *Phenyläthersulfobenzoësäurechlorid*, $OOC \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$, und der *o-Sulfobenzoësäurediphenylester*, $C_6H_5OOC \cdot C_6H$ OC_6H_5; bei der Kondensation mit Bzl. u. $AlCl_3$ entsteht aus beiden Chloriden ga wiegend das symm. *o-Benzoyldiphenylsulfon*, $C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_2.C_6H_5$; nur in Fällen gelang es, aus dem Rohchlorid oder dem labilen Chlorid auch das u *Diphenyl-o-sulfobenzoësäureanhydrid* (VI) zu isolieren; aus dem stabilen Chlo steht bei der Reduktion mit Zn-Staub und Salzs. in äther. Lsg. aussch *Sulfobenzid* (VII), aus dem labilen Chlorid dagegen *Thiosalicylsäure*, $HS \cdot C_6H_4$ -

VI. 

VII. 

VIII. 

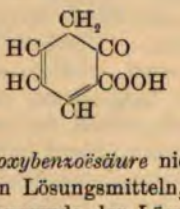
Experimenteller Teil. *Dichloride der o-Sulfobenzoësäure* (I. u. II). *Chlorid*: Nadeln, bezw. größere, monokline, tafelartige Krystalle aus viel PA allmählich an der Luft verwittern; F. 79°; sll. in Ä., $CHCl_3$. — *Labiles* Rhombische, prismatische Tafeln aus Ä. oder viel PAe., F. 40°; sll. in Ä., CH Das *Rohchlorid* enthält ca. 30—40% des stabilen und 60—70% des labilen K es bildet ein schweres, weingelbes Öl der D^{15}. 1,537, welches in starker Kälte e bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder schmilzt; gießt man seine äther. L festes kohlens. Ammon, so bilden sich in lebhafter Rk. nur ca. 30—34% Sa der Rest ist in das *NH_4-Salz der o-Cyanbenzolsulfosäure*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$ übergegangen. Dieses Salz, daſs aus A. in Nädelchen krystallisiert, liefert m *o-Cyanbenzolsulfochlorid*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ (vgl. Jesurun, Ber. Dtsch. chem. G 2288; C. **93**. II. 862). — Wss. NH_3 zers. das stabile Chlorid in der Kälte nu sam; beim Kochen liefert es quantitativ das NH_4-Salz des Benzoësäuresulfini labile Chlorid reagiert schon in der Kälte explosionsartig unter starkem Z wobei o-cyanbenzolsulfons. Ammonium, neben geringen Mengen Benzoësäures bezw. deren NH_4-Salz, entsteht. — Als Remsen (l. c.) aus seinem Chlori F. 21—22° bei diesem Versuch Krystalle des stabilen Chlorides vom F. 79° folgerte er hieraus auf eine Umwandlung der labilen in die stabile Form; sei obachtung beweist jedoch nur, daſs er ein Gemisch der beiden Chloride unt Händen hatte. — Die o-Cyanbenzolsulfonsäure, im Sinne der von Hoogewer van Dorp (Rec. trav. chim. Pays-Bas **11**. 84; C. **92**. II. 708; **93**. I. 88) bew Umlagerung von o-Cyanbenzoës. in Phtalimid, in Benzoësäuresulfinid überzu gelang nicht. — Die Einwirkungprodd. des Anilins (s. o.) sind schon von R (l. c.; Remsen und Hunter, Amer. Chem. J. **18**. 809; C. **97**. I. 233) ein untersucht worden. — Über die Umsetzung der Chloride mit A. vergl. Remse Dohme (Amer. Chem. J. **11**. 341; C. **89**. II. 323); den Vff. gelang jetzt au Darst. des *Na-Salzes der Benzoëäthyläthersulfosäure*, $C_2H_5OOC \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$. S glänzende Nädelchen aus A. + Ä.; F. 206—207°; l. sich sehr leicht in W krystallisiert daraus mit 2 Mol. H_2O. — Bezüglich der Einw. von Phenol a Chloride ergänzen Vff. die Beobachtungen von Remsen wie folgt: Erwärm 1 Mol. Chlorid mit 2 Mol. Phenol. einige Stunden auf dem Wasserbad, so färb die M. dunkelrotgelb; in geringerer Menge entsteht hierbei ein in Alkalie karminroter Farbe l. Farbstoff, welcher vielleicht das dem Phenolphtaleïn sprechende Sulfobenzoësäurederivat ist. Nach Entfernung dieses Körpers durc kantieren mit h. W., wurde der blaſsgelbe Rückstand durch fraktionierte Krystall mittels Eg. zerlegt in: *o-Phenyläthersulfobenzoësäurechlorid*, $C_6H_5OOC \cdot C_6H_4$ (große, prismatische, unsymmetrische Krystalle aus Eg.; F. 103—104°) un *o-Sulfobenzoësäurediphenylester*, $C_6H_5OOC \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot OC_6H_5$ (Nadeln oder Blä vom F. 117—118°). Das Chlorid ist in W. unl. und wird auch beim Kochen

angsam zers.; wss. oder alkoh. Alkalien, sowie NH_3, spalten die Phenolgruppe nter B. des NH_4-Salzes des Benzoësäuresulfinids. — Den *o-Sulfaminbenzoësäure-lester*, $C_6H_5OOC \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$, nach REMSEN zu erhalten, gelang nicht. — er Einw. von Bzl. und $AlCl_3$, deren gewöhnliches Prod. *o-Benzoyldiphenylsulfon* s. o.) ist, das unsymm. *Diphenyl-o-benzolsulfosäureanhydrid* (s. o.) zu erhalten, g nur unter Bedingungen, die sich nicht genau feststellen ließen, in einigen n aus dem rohen oder dem labilen Chlorid; der Körper, den auch schon EN sowie FRITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2298; C. **96**. II. 1101) nnt haben, krystallisiert aus Eg. in prismatischen Täfelchen vom F. 162°, er ist len Solvenzien etwas leichter l., als das symm. Prodd.; über die Aufspaltung, r durch alkoh. KOH erleidet, wobei wahrscheinlich eine Oxys., $HOO_2S \cdot C_6H_4 \cdot I)(C_6H_5)_2$, entsteht, werden Vff. noch Näheres mitteilen. — Durch ihr Verhalten er Reduktion unterscheiden sich die Chloride, wie schon erwähnt, scharf von der: Bei der Reduktion in sauren oder neutralen Lgg. liefert das stabile id *Sulfobenzid* (VII), das labile *Thiosalicyls.*, $HS \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, bei der Reduk- in alkal. Lg. mittels Na-Amalgam wird aus dem labilen Chlorid *Dithiosalicyl-*, $S_2(C_6H_4 \cdot COOH)_2$, aus dem stabilen, unter Abspaltung der SO_2H-Gruppe, öës., $C_6H_5 \cdot COOH$, erhalten. — Sulfobenzid. Spießförmige Blättchen aus A.; 2—113°; ll. in k. A., Ä., Eg.; krystallisiert aus W. in Nadeln; wird von Alka- ur *o-Oxymethylbenzolsulfosäure*, $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot OH$, aufgespalten, die nur rup gewonnen wurde. Die Salze sind ll. — K-Salz, $C_7H_7SO_4K$. Große Tafeln. a-Salz, $(C_7H_7SO_4)_2Ba + H_2O$. Seidenglänzende Nadeln. — Cu-Salz, $(C_7H_7 \cdot Cu + 2H_2O$. Hellblaue, rosettenförmig gruppierte Nädelchen. — Ag-Salz, $SO_4 \cdot Ag$. Nädelchen aus A. + Ä.; sll. in W., A. — Das Sulfobenzid ließ sich aus seinem im DRP. 94948 (C. **98**. I. 540) beschriebenen Chlorderivat (VIII) Reduktion mit Zn + HCl erhalten; dagegen ließ es sich nicht auf dem Wege, auf em HJELT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 412) von der o-Toluyls. zum Phtalid gte, durch Einw. von Br-Dampf auf o-Toluolsulfos. bei höherer Temperatur, ellen.

Die durch Reduktion des labilen Chlorids mit Zn-Staub und Salzs. in äth. Lg. bildende Thiosalicyls. (vergl. GRAEBE, DRP. 69073, sowie die Dissertation von CH, Genf 1893) krystallisiert aus Eg. oder A. in schwefelgelben, verzwillingten chen oder auch in Nadeln; sie beginnt bei 158° zu erweichen und schmilzt bei 164°; in Soda mit grüngelber Farbe unter CO_2-Entw. l.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. vorübergehend blau u. oxydiert dann zur Dithiosalicyls.; die Lg. in Schwefels. sich beim Erwärmen karminrot. — Ag-Salz, orangegelber, amorpher Nd. — -Salz, weiße Nädelchen; nach AULICH der Formel $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot HgCl$ ent- hend. — Alkal. $KMnO_4$-Lg. oxydiert zu o-Sulfobenzoës. — Die sich in den der Thiosalicyls. durch den Luftsauerstoff leicht bildende *Dithiosalicylsäure*, $H_4 \cdot COOH)_2$, scheidet sich aus viel A. in diamantglänzenden Kryställchen ab, eim Pulvern sehr stark elektrisch werden. — Mit dieser S. sind anscheinend örper identisch, welche DELISLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2206; C. **89**. II. bei der Reduktion der o-Sulfobenzoës. und JONES (Amer. Chem. J. **16**. 366; C. . 35) bei der Einw. von NaSH, Zn u. HCl auf das Rohchlorid der o-Sulfobenzoës. en haben. — NH_4-Salz der Dithiosalicyls., $S_2(C_6H_4 \cdot COO \cdot NH_4)_2 + 2H_2O$, nreiche, unsymm. Krystalle. — Das krystallinische Ca-Salz enthält nach AULICH . H_2O. — *Dithiosalicylsäurechlorid*, $S_2(C_6H_4 \cdot COCl)_2$, beim Verreiben der S. mit entstehend; große Prismen aus Bzl.; F. 153—154°; gegen W. u. wss. Alkalien beständig; ergab beim Kochen mit den entsprechenden Alkoholen: *Diäthyläther*, $H_4 \cdot COOC_2H_5)_2$, Nädelchen aus A., F. 119—120°; unl. in W. — *Dimethyläther*, $H_4 \cdot COOCH_3)_2$, Nädelchen aus A., F. 130,5°; unl. in W.; vgl. AULICH. — Das dem DRP. 80713 durch Erhitzen der Dithiosalicyls. mit Ammoniumcarbonat

leicht erhältliche *Amid* giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Saccharin. chem. Ges. **31**. 1648—72. 11/7. [Mai.] Lab. d. Saccharinfabrik FAHLBERG, Salbke-Westerhusen.)

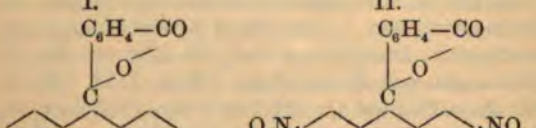
I. Traube, *Einige Eigenschaften aromatischer o-Oxyverbindungen.* normale wss. Lsgg. von p- und m-oxybenzoësaurem Natrium bei 25° das Lösungsvolum 89,9 haben, ist der entsprechendende Wert für salicylsaur 95,6. Da der Ketosauerstoff ein um 3—4 Einheiten gröfseres Volum h Hydroxylsauerstoff, so erwägt Vf., ob die *Salicylsäure* nicht eine Ketos der Formel:



Hiermit im Einklang steht das ab halten der Salicyls. in bezug auf die Neu wärme, die magnetische Rotation, die elektrischer Schwingungen etc. Bemerk noch, dafs diese Unterschiede im molekular volum für die *Hexahydrosalicylsäure* und *hydro-m-oxybenzoësäure* nicht vorhanden sind. Löst man Salicylsäureder schiedenen Lösungsmitteln, so nimmt die Intensität der Eisenchloridrk. Associationsgrade der Lösungsmittel, wie dies Vf. früher für die Acetessi gewiesen hat. Vf. glaubt jedoch nicht an die Existenz zweier Salicylss., hervor, dafs hier und in ähnlichen Fällen in der aromatischen Reihe Ketoverbb. die Eisenchloridrk. geben. In ähnlicher Weise folgert der molekularen Lösungsvolumen, der Neutralisationswärme, dem Gefrierpu kolorimetrischen Verss. die Existenz zweier *Brenzkatechine*. Das freie Br besteht wesentlich aus e-Brenzkatechin und geht bei Natronzusatz über katechin. Diese Beispiele sind typisch für das Verhalten der aromatis verbb. überhaupt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1566—71. 27/6. Berlin. der Techn. Hochsch.)

F. Dietze, *Über den Schmelzpunkt von Gemischen aus Vanillin und* Ein Gemisch von 50 Tln. Vanillin und 50 Tln. Acetanilid schm. zwisch 88°, ein solches von 60 Tln. V. u. 40 Tln. Ac. bei 62,5—86°, ein solches V. u. 30 Tln. Ac. bei 62—75,5°. Ein 20% Ac. enthaltendes V. zeigt F. ein 10% Ac. enthaltendes V., F. 65,5—78°. (Pharm. Centr.-H. **39**. 48 Berlin. Lab. v. J. D. RIEDEL.)

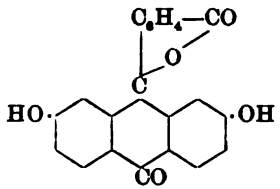
Richard Meyer und **Leo Friedland**, *Studien in der Phtaleïngru* man 5 g Fluoran (I.) nach und nach in 50 g Salpeters. der D. 1,5 bei g Temperatur ein und erwärmt dann bis zum Eintritt einer lebhaften Rk man *2,7-Dinitrofluoran* (II.). Grofse Nadeln oder prismatische Krystal



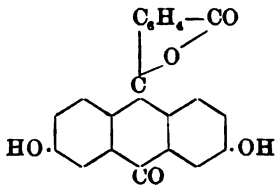
F. 261—264°; die gelbe Lsg. in konz. Schwefels. fluoresziert nicht; wss ohne Einw.; konz. alkoh. KOH liefert eine hellgelbe, durch W. nicht fi die beim Kochen rotgelb wird und sich bald trübt. — *2,7-Diamidofl* entsteht bei der Reduktion von II. mit $SnCl_2 \cdot 2$ aq. + rauch. alkoh. Salzs.

smen oder Tafeln aus A., die im polarisierten Licht lebhafte Farben zeigen; F. 280 282°; die violette Lsg. in h. Eg. färbt sich bald rosa; die gelbe Lsg. in k. konz. hwefels. wird beim Erhitzen intensiv kirschrot und zeigt dann nach dem Erkalten e schwach gelbe Fluoreszenz, die beim Erwärmen verschwindet, um beim Abkühlen eder aufzutreten; verdünnt man die rote schwefelsaure Lsg. mit W., so färbt sie n grün u. nach dem Übersättigen mit NaOH tief violett. — Chlorhydrat. Kurze, Warzen gruppierte Nädelchen aus Salzs. — $HgCl_2$-Salz, mkr. Nadeln. — Pt-Salz, blose oder hellgelbe mkr. Nädelchen. — $SnCl_4$-Salz, Nadeln. — Während $HAuCl_4$ n der neutralen Lsg. des Chlorhydrates sofort reduziert wird, fällt es aus der k. zsauren Lsg. gelbe, mkr. Nädelchen des Au-Salzes. — Beim Eintragen der diazo- rten salzsauren Lsg. in sd. A. bildet sich *Fluoran* (I.); erwärmt man die Diazolsg. och bei Ggw. von Schwefelsäure bis zum Aufhören der N-Entw., so erhält man *-Dioxyfluoran* (*Hydrochinonphtaleïn;* IV.), ein Isomeres des Fluoresceïns (V.); teres krystallisiert aus verd. A. in feinen, langen Nadeln, aus absol. A. in rhom- chen Täfelchen; gröfsere prismatische Krystalle erhält man durch Kochen der s.-alkoh. Fl. bis nach Verjagung des A.; F. 225—227°; in Alkali mit violetter rbe l., die bei längerem Stehen oder beim Erhitzen allmählich verschwindet. —

IV.



V.



initrofluoran, $C_{20}H_9O_5(NO_2)_3$, wird beim Eintragen einer Lsg. von 2 g Fluoran in cm konz. Schwefels. in eine auf 0° gehaltene Mischung von je 5 ccm konz. Schwefels. d Salpetersäure der D. 1,5 gewonnen. Nadeln aus Eg. + W.; F. 250°; in konz. hwefels. mit gelber Farbe ohne Fluoreszenz l.; beim Erwärmen bis zur SO_2-Entw. rd die Fl. dunkelrotbraun; die Lsg. in alkoh. KOH ist rotgelb. — *Pentanitro- oran*, $C_{20}H_7O_5(NO_2)_5$, bildet sich beim Erwärmen der obigen Nitrierlsg.; rhom- che Blättchen aus Nitrobzl. + A.; sternförmig gruppierte Nadeln aus Eg. + W.; efsige Krystalle aus Aceton + W.; schm. noch nicht bei 335°; beim Erwärmen t konz. Schwefels. entsteht zunächst eine fast farblose, nicht fluoreszierende Lsg., nn entwickelt sich SO_2, und die Fl. wird rotbraun; alkoh. KOH erzeugt eine rot- be Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1739—44. 11/7. [26/6.] Lab. f. analyt. und hn. Chemie. Techn. Hochschule. Braunschweig.) STELZNER.

Fritz Ullmann, *Über Schmelz- und Siedepunkte der Chlorhydrate des Anilins, Toluidine und der Xylidine.* Die Kpp. der Anilinbasen liegen bekanntlich häufig

	Kp_{728}. der freien Base	F. des Chlorhydrats	Chlorhydrate Kp_{728}. Grade	Chlorhydrate Kp_{760}. Grade
$C_6H_5 \cdot NH_2$	182	198	243	245
o-$C_6H_4(CH_3)^1(NH_2)^2$	199,4	214,5—215	240,2	242,2
m-$C_6H_4(CH_3)^1(NH_2)^3$	202,5	228	247,8	249,8
p-$C_6H_4(CH_3)^1(NH_2)^4$	200	243	255,5	257,5
v-o-$C_6H_3(CH_3)_2^{1,2}(NH_2)^3$	223,5	254	256	258
m-$C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(NH_2)^4$	215,8—216	235	253,1	255,1
p-$C_6H_3(CH_3)_2^{1,4}(NH_2)^2$	217,1	228	245,4	247,4
a-o-$C_6H_3(CH_3)_2^{1,2}(NH_2)^4$	224	256	264	266

zu dicht bei einander, als daſs eine Trennung der Isomeren durch fraktio
durchführbar wäre; dagegen sind die Differenzen in den FF. und Kpp. d
hydrate dieser Basen erheblich gröſsere (vergl. vorst. Tabelle), so daſs
Hilfe eine scharfe Charakterisierung u. vielleicht auch eine Trennung de
Amine voneinander möglich erscheint.

Während die Chlorhydrate bei der Siedetemperatur sich nicht im
zers., dissociieren sie bei höherem Erhitzen völlig; so gab z. B. salzs. p-T
Diphenylamindampf, also bei einer seinen Kp. nur um 52° übersteigend
ratur, für die DD. den Wert 2,5, während für das undissociierte Salz sic
4,97 berechnet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1698—1700 11/7. [20/6.] U
laboratorium. Genf.) St

P. Cazeneuve und **Moreau**, *Über neue aromatische Diurethane des*

1. *Piperazin-o-chlorphenyldiurethan*, $ClC_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N<^{C_2H_4}_{C_2H_4}>N \cdot CO$

durch $^1/_2$-stündiges Erhitzen von 10 g Piperazin mit 30 g o-Chlorphenylca
100 ccm 93%ig. A. dargestellt, weiſse Krystalle, F. 165—172°, unl. in W.
und Ä., ll. in Chlf., l. in Bzl. und Nitrobzl. — 2. *Piperazinthymyldiureth*

$$^{CH_3}_{C_3H_7}>C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot N<^{C_2H_4}_{C_2H_4}>N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3<^{C_3H_7}_{CH_3},$$

aus 10 g Piperazin, 40 g Thymolcarbonat und 100 ccm A., weiſse Krysta
bis 140°, unl. in W., l. in A., wl. in Ä., l. in Bzl. und Nitrobzl. — 3. *P*

kresyldiurethan, $(CH_3)^2 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot CO \cdot N<^{C_2H_4}_{C_2H_4}>N \cdot CO \cdot O^1 \cdot C_6H_4(CH_3)^2$, d
stündiges Erhitzen von 10 g Piperazin, 30 g o-Kresylcarbonat und 100
wonnen, F. 135°, unl. in W., l. in A., Ä., Nitrobzl., ll. in Chlf. u. Bzl. — 4.

m-kresyldiurethan, $(CH_3)^3 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot CO \cdot N<^{C_2H_4}_{C_2H_4}>N \cdot CO \cdot O^1 \cdot C_6H_4(CH_3)^3$,
Weise aus m-Kresylcarbonat erhalten, F. 138°, unl. in W., wl. in A. un
Nitrobzl., sll. in Chlf. und Bzl. — 5. *Piperazin-p-kresyldiurethan*:

$$(CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot CO \cdot N<^{C_2H_4}_{C_2H_4}>N \cdot CO \cdot O^1 \cdot C_6H_4(CH_3)^4,$$

weiſse Blättchen, F. 238°, swl. in sd. A., ll. in Chlf., wl. in Ä., Bzl., Nitr
Alle diese Urethane sind wie die früher beschriebenen sehr beständig.
l'Acad. des sciences **126**. 1802—5. [20/6.*].)

M. Scholtz, *Über Xylylendiaminbasen und über ein elfgliedriges*
Aus o-Xylylendibromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, und sekundären aliphatischen A
stehen, wie Vf. gezeigt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 414; C. **98**. I. 84
Ammoniumbromide vom Typus I, bei weiterer Einw. jedoch Tetraalkyl
diamin) der Formel $C_6H_4[CH_2 \cdot NRR']_2$. Läſst man auf die Ammoniumbr
bei hoher Temperatur reagieren, so bilden sich — jedoch nicht in allen Fi
— zweifach sekundäre Basen, indem eine Alkylgruppe von einem N-
anderen übertritt:

$$\text{I.}\quad C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>\underset{Br}{N}<^{R}_{R'} + NH_3 = C_6H_4<^{CH_2 \cdot NH \cdot R}_{CH_2 \cdot NH \cdot R'} + HB$$

Pentamethylen-Xylylendiamin (II.) bildet sich beim 10-stündigen Er
Xylylenpiperidoniumbromid (III.) mit konz. NH_3 auf 200°. Farblose Fl. von
Geruch; Kp_{20}: 180—182°. — Sulfat. Nadeln. — Dinitrosoverb., $C_{19}H_{18}N_2(N$
Nadeln aus Ä.; F. 104° unter Aufschäumen. — Beim Schütteln der in
gel. Base II mit Benzolsulfochlorid erhält man das Dibenzolsulfamid (IV.)

A. vom F. 132°, die in KOH u. Ä. unl. sind. — Fügt man zur Lsg. von 1 Mol. amethylenxylylendiamin und 2 Mol. o-Xylylenbromid in A. 2 Mol. alkoh. KOH, illt sofort KBr aus, u. es entsteht das Diammoniumbromid (V.). Letzteres wird

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH-CH_2-CH_2\\CH_2-NH-CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$

$CHCl_3$ durch Ä. als sehr hygroskopische Krystallmasse vom F. 65° gefällt, die n KOH beständig ist, von Ag_2O aber in eine sirupöse, in W. ll., stark alkal. ierende Ammoniumbase übergeführt wird; durch Schütteln der Lsg. des Bromides

IV. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N(SO_2\cdot C_6H_5)-CH_2-CH_2\\CH_2-N(SO_2\cdot C_6H_5)-CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$

AgCl entsteht das analoge *Chlorid* $C_{28}H_{34}N_2Cl_2$. — Pt-Salz, $C_{28}H_{34}N_2Cl_2\cdot PtCl_4$. Nadeln. — Au-Salz, $C_{28}H_{34}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Krystallisiert, unter geringer , aus viel W. in Nadeln. — *Perbromid*, $C_{28}H_{34}N_2Br_2\cdot Br_4$. Krystallinisches gelbes er aus A. + W. — *Diisobutyl-o-xylylendiamin*, $C_6H_4(CH_2\cdot NH\cdot C_4H_9)_2$, ist aus ylendiisobutylammoniumbromid (VI.) durch 10-stündiges Erhitzen mit konz. NH_3

V. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}<\begin{matrix}CH_2\text{———}C_6H_4\text{———}CH_2\\CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$

200° erhältlich; nahezu farbloses Öl; Kp_{20}. 188—190°; die Nitrosoverb., sowie die e blieben ölig; das Dibenzolsulfamid, $C_6H_4[CH_2\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_4H_9]_2$, bildet zende Prismen vom F. 157°; das mittels o-Xylylenbromid gewonnene Diammonium- id (VII.) wird aus $CHCl_3$ durch Ä. in Blättchen gefällt, die sehr hygroskopisch u. bei 57° schm. — Als das Xylylendiäthylammoniumbromid (VIII.) der Einw.

VI. VII.

$H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}(C_4H_9)_2$ $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}<\begin{matrix}C_4H_9\\CH_2-C_6H_4-CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$

NH_3 bei 200° ausgesetzt wurde, bildete sich nicht das erwartete Diäthylxylylen- in, $C_6H_4(CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5)_2$, sondern *N-Äthyldihydroisoindol* (IX.), welches auch Zufügen von 33%ig. Äthylaminlsg. zu in A. gel. Xylylenbromid gewonnen le. Öl vom Kp. 219—220°. — Chlorhydrat Nadeln aus A. + Ä.; sll. in W., A. t-Salz, $(C_{10}H_{13}N\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$. Gefiederte Nadeln; F. 192°; zll. in W. — Mit

VIII. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}(C_2H_5)_2$ IX. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N\cdot C_2H_5$

J vereinigt sich die Base in heftiger Rk. zu dem *Jodmethylat*, $C_{10}H_{13}N\cdot CH_3J$; pakte Krystalle aus A., bezw. Krystallpulver aus A. + Ä.; F. 165°; sll. in W., Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1700—7. 11/7. [22/6.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

STELZNER.

M. Scholz, *Anwendung des o-Xylylenbromids zur Charakterisierung von Basen.* ezug auf ihr Verh. gegen o-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, lassen sich die Amine l. Vf. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 414. 627. 1154; C. **98**. I. 842. 1108; II. 34) lgende 8 Gruppen einteilen: 1. Primäre aliphatische Amine wirken auf das Di- id unter B. von *N-Alkyldihydroisoindolen* (I.) von basischem Charakter ein. 2. ndäre aliphatische Amine ergeben Ammoniumbromide vom Typus II. 3. Tertiäre atische Amine werden zu Diammoniumbromiden, $C_6H_4[CH_2\cdot N(RR'R'')\cdot Br]_2$ ert. 4. Primäre aromatische Amine, die in o-Stellung zur NH_2-Gruppe keine titUenten besitzen, liefern ebenfalls Dihydroisoindole (I.), die jedoch keine basischen II. 2.

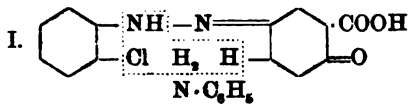
Eigenschaften mehr besitzen. 5. Primäre aromatische Amine mit einem o-Su zur NH_2-Gruppe bilden symmetrische Dialphyl-o-xylylendiamine, $C_6H_4(CH$ 6. Primäre aromatische Amine mit 2 o-Substituenten wirken in der Kält und zerstören bei längerem Erhitzen das Dibromid. 7. Sekundäre aromati u. fett aromatische, z. B. Methylanilin, liefern tertiäre Basen der Formel $NR \cdot R']_2$ und 8. Tertiäre aromatische Amine reagieren überhaupt nicht.

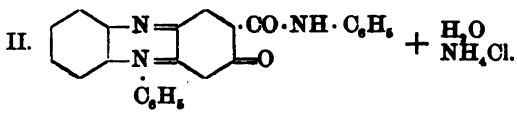
I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N \cdot R$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}<\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$

verhält sich wie eine tertiäre aliphatische Base. — Da die einzelnen Rkk. eintreten und meist gut definierte Prodd. ergeben, wird man das o-Xy mit Vorteil zur Charakterisierung und zur Erkennung der chemischen Aminen verwenden. — Bezüglich der Einw. von Anilin auf o-Xylylenb Vf. noch nach, daſs man, bei Anwendung eines groſsen Überschusses an Phenyldihydroisoindol auch geringe Mengen *symm. Diphenyl-o-xylylendi* ($CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$), erhält. Blättchen aus A.; F. 114°; sll. in A., Eg., Bzl. Lg.; unl. in konz. Salzs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1707—9. 11/7. [2 Inst. d. Univ. Breslau.) S

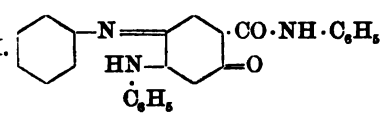
J. T. Hewitt u. **H. E. Stevenson**, *Über einige von Wroblewski's Bro* $CH_3^3 \cdot C_6H_3Br^1 \cdot (NH_2)^6$, *ableitbare Azophenole.* Durch Diazotieren und K alkalischen Phenollsgg. wurden aus dem genannten Amin die folgenden, Indulinen benutzten Azofarbstoffe erhalten (vgl. nachstehendes Ref.). *3- 4-azophenol*, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$; hellgelbe, $^1/_2$ Mol. W. haltig aus Eg. + W.; F. 104°; ll. in Aceton, Ä., A., Eg.; l. in Amylalkohol, Toluol; swl. in CS_2, Lg.; geht bei längerem Erhitzen auf 70° in eine rote Modifikation über. — Acetat, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OCOCH_3$, gelbe K A.; F. 84—85°. — Benzoat, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OCOC_6H_5$, rote Na F. 137—139°. — Benzolsulfonat, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, o chen aus A.; F. 115°. — Das durch Einleiten von HCl in die Benzoll phenols erhältliche Chlorhydrat wird durch W. zerlegt. — Das Ba-Salz aus viel h. W. — *3-Bromtoluol-4-axo-α-naphtol*, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:N$ Dunkelrote Krystalle aus $CHCl_3$ + Lg.; F. 160°; sll. in Aceton, Ä., CS_2; l. in A., Anilin, Eg., Nitrobenzol; fast unl. in Lg. — Acetat, C_{1} kleine braune Krystalle aus A.; F. 155°. — Benzoat, $C_{24}H_{17}BrN_2O_2$, d zende Krystalle aus A., F. 150°. — *3-Bromtoluol-4-axo-salicylsäure*, C $N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH$. Krystalle aus A.; F. 228°; aus der neutralen Lsg. einen braungelben, PbN_2O_6 einen blaſsgelben, krystallinischen, $HgNO_3$ gelben, HgN_2O_6 einen gelben, $CuSO_4$ einen braungelben, $FeCl_3$ einen $MgSO_4$, $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ einen hellgelben, krystallinischen Nd. — Durch Kochen von 1 g S., gel. in 10 ccm Methyl-, bezw. Äthylalkohol, mit 1 g kon wurden dargestellt: Methylester, $C_{15}H_{13}BrN_2O_3$; F. 134°; ll. — Äthyle BrN_2O_3. Gelbe Nadeln; F. 116°. (Ber. Dtsch. chem. Gesellsch. **31**. 1782—85. East. London Technical College.) S

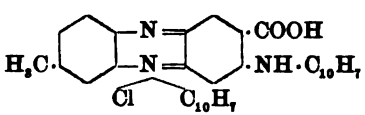
J. T. Hewitt und **H. E. Stevenson**, *Die Einwirkung von α-Naph Bromtoluolazosalicylsäure.* Wie Vff. gezeigt haben (J. Chem. Soc. Lond C. **96**. II. 664) entsteht bei der Einw. sd. Anilins auf o-Chlorbenzolazo $ClC_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH$, bezw. die tautomere Chinonhydrazonfo S. ein in Alkali unl. Körper, der als *Aposafranoncarbonsäureanilid* faſst wurde:



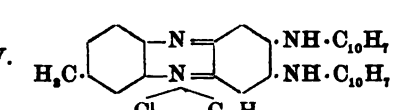


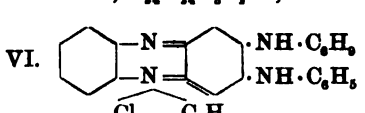
Die B. dieser Substanz hätte aber auch einen anderen Verlauf, als in der eichung angedeutet, nehmen können; analog wie bei der Entstehung des Azo-enins aus Sulfanilsäureazodiphenylamin, bei welcher eine Verdrängung des Restes $O_3S \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$ durch $C_6H_4 \cdot NH_2$ erfolgt, hätte die Rk. in der Weise vor sich hen können, dafs $ClC_6H_3 \cdot NH_2$ zunächst durch $C_6H_4 \cdot NH_2$ ersetzt, ein Analogon I.) des Azophenins gebildet und dieses dann zum Aposafranonderivat II. oxydiert rden wäre. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die *3-Bromtoluol-4-azosalicyl-*





ure (vgl. voranstehendes Ref.) mit α-Naphtylamin und dessen Chlorhydrat bei 150 160° verschmolzen, bis eine rein purpurne Färbung der M. eingetreten war; es tstand ein chlorhaltiges Prod. $C_{34}H_{24}ClN_3O_2$, dessen Halogen an N und nicht im rn haftet; der Bromtolylrest war nicht durch Naphtyl ersetzt worden, da die neue bstanz sich als *α-Naphtylaminonaphtyltoluphenazoniumchloridcarbonsäure* (IV.) wies, und nebenher nur W. u. NH_4Br entstanden. Das Chlor wurde durch alkoh. OH oder Ag_2O leicht herausgenommen, doch gelang es nicht, die zu erwartende ydroxylverb. völlig rein zu erhalten. — Chlorid. Violettes Krystallpulver; fast unl. W., KW-stoffen; l. in Aceton mit rötlicher, in Anilin, Eg., A. mit violetter, bezw. auvioletter, in Nitrobenzol mit blauer Farbe. — Bromid, $C_{34}H_{24}N_3O_2Br$, violettes,

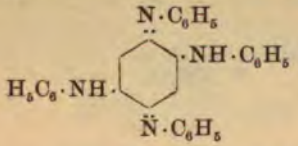


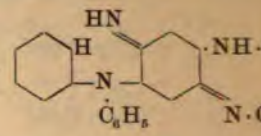


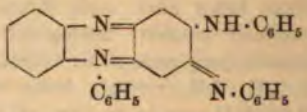
k. W. etwas l. Krystallpulver. — Jodid. Violetter, krystallinischer Nd.; unl. in — Nitrat, $C_{34}H_{24}N_3O_2 \cdot NO_3$, krystallinisch; in W. wl. — Sulfat, $(C_{34}H_{24}N_3O_2)_2 \cdot$ O_4. In konz. Schwefels. lösen sich die Base u. ihre Salze mit grünstichiger Indigo-be, die beim Verdünnen mit W. in rotviolett übergeht; schliefslich fällt das Sulfat violetten, in W. nur wl. Kryställchen aus. — Beim Verschmelzen von *3-Brom-uolazophenol*, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, mit Naphtylamin und dessen Chlor-drat bildet sich das *Dinaphtylaminonaphtyltoluphenazoniumchlorid* (V.), welches nliche Eigenschaften wie das Phenylindulinchlorhydrat (VI.; Fischer, Hepp, Ber. sch. chem. Ges. **28**. 2268; C. **95**. II. 714) besitzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 85—89. 11/7. [25/6.] East London Technical College.) Stelzner.

J. T. Hewitt und **H. E. Stevenson**, *Notiz über Azophenin*. Dem *Azophenin*, lchem Fischer u. Hepp (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 676; C. **88**. 468) die symm. rmel I. zuschreiben, könnte, seiner B. nach, auch die asymm. Formel II. zu-mmen, welche z. B. die Überführung des Azophenins in Phenylindulin (III.) leicht klären würde. Doch ist die Ansicht von Fischer und Hepp, die sich im wesent-

lichen darauf stützt, daſs bei der Einw. alkoh. Schwefels. das Athoxyani phenylimid, $C_6H_2(:O)(OC_2H_5)(:N\cdot C_6H_5)(NH\cdot C_6H_5)$, von ZINCKE und H. Dtsch. chem. Ges. **18**. 788) entsteht, die richtige, denn den Vff. gelang es n

I. 

II. 

III. 

den Prodd. der Verseifung des Azophenins Diphenylamin, $NH(C_6H_5)_2$, und zufinden. Im gleichen Sinne spricht die Beobachtung, daſs das *Hydrazo* N_2O_3 wohl verändert — es bilden sich zwei Körper, von denen der in CH grünen Nadeln krystallisiert, die unscharf gegen 230—235° schm., währ $CHCl_3$ l. eine rotbraune M. vom F. 222° darstellt —, aber nicht diaz letzteres hätte aber eintreten sollen, wenn dem Hydrazophenin die unsym $C_6H_2(NH\cdot C_6H_5)_2\cdot[N(C_6H_5)_2]\cdot NH_2$ eigen wäre u. nicht die symmetrische $C_6H_5)_4$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1789—91. 11/7. [25/6.] East London College.) St

Edgar Wedekind und **Leo Stauwe**, *Über die Fernwirkung von Su auf den Ringschluſs zu Tetrazoliumbasen.* Bei der Unters. der Frage, we fluſs Substituenten auf die Verkettung innerhalb eines Moleküles, d. h. be schlieſsung, ausüben, ergab sich bei der Oxydation von Formazylverbb. z liumbasen (vgl. WEDEKIND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1852; **30**. 444. **31**. 473. 479. 942; LIEBIG's Ann. **295**. 324; **300**. 239; C. II. **96**. 538; **97**. 1050; **98**. I. 335. 846. 847. 1172. 1270), daſs in dem System $X\cdot C\begin{smallmatrix}N-NH\\N=N\cdot\end{smallmatrix}$ der Einfluſs von X ein erheblich gröſserer ist, als derjenige von X′ und man hier also eine Fernwirkung anzunehmen hat. Die folgende Tabell Ausbeuten an Tetrazoliumbasen an, wenn X = CN,C_6H_5 etc. ist:

CN . . .	101 %	$C_6H_5\cdot CO$ . . .	57,4%	CH_3 . . .	
C_6H_5 . . .	87,6 „	$C_6H_5\cdot N:N$ . .	47,1 „	COOH . .	
$COOC_2H_5$.	66,7 „	$CH_3\cdot CO$ . . .	37,6 „	H	

Der Einfluſs von Substituenten, speziell der Nitrogruppe, im Benz Komplexes $\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot X''$ gab sich, bei einer Reaktionsdauer von 10 folgt zu erkennen:

o-NO_2 . . .	15,76%	m-NO_2 . . .	46,44%	p-NO_2 . . .	4

bei gleichzeitigem Vorhandensein einer m-COOH-Gruppe in dem anderen wurden dagegen folgende Werte ermittelt (die in Klammern beigefügten deuten die Reaktionsdauer in Stunden):

H . . .	99 % (25)	m-NO_2 . . .	58,75% (25)	o-COOH . . .	58,3
o-Cl . .	77,4 „ (31)	m-NO_2 . . .	84,44 „ (42)	m-COOH . . .	63,7
o-NO_2.	12,86 „ (25)	p-NO_2 . . .	27,54 „ (25)	p-COOH . . .	76,5
o-NO_2.	22,04 „ (42)	p-NO_2 . . .	58,08 „ (42)		

Den stark hindernden Einfluſs der NO_2-Gruppe glaubt Vf. mit der

ringes $-N<^{O}_{O}>$ (vgl. BRÜHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1358; C. **98**.
klären zu sollen.

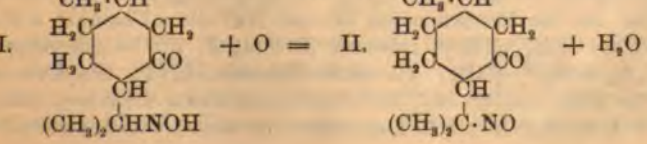
rimenteller Teil. *Formazylbenzol-II-m-III-o(m,p,)-dicarbonsäuren*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COOH) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, bilden sich aus den diazotierten Ami-. und *m-Benzylidenhydrazonbenzoësäure*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH^3$, sg. — o-Verb. Hellrotes, krystallinisches Pulver aus Aceton + W.; F. 225°. ., F. 214°. — p-Verb., F. 218°. — Die o- und p-Dicarbonss. l. sich in vefels. mit fuchsinroter, die m-Dicarbons. mit etwas dunklerer Farbe. — *enzol-II-m-carbonsäure*, $C_6H_5 \cdot C(\cdot N : N \cdot C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH^3$, aus lenhydrazonbenzoës. und Benzoldiazoniumchlorid. Schwarzrote Nädelchen 202°. — Die durch Oxydation mittels N_2O_5 in alkoh. Salzs. erhältliche nbase wurde in Form des *Triphenyl-II-m-carbonsäuretetrazoliumjodids* (I.) Hellgelbes, etwas lichtempfindliches Pulver aus A.-Ä.; F. 217°. — *III-o-xylbenzol-II-m-carbonsäure*, $C_6H_5 \cdot C(N : N \cdot C_6H_4Cl^2) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH^3$. e Nadeln aus Aceton; F. 217°. — *III-Nitroformazylbenzol-II-m-carbon-* $H_5 \cdot C(N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH^3$. aus m-Benzylidenhydrazon-

$$I.\ {}_5C_6 \cdot C<^{N-N \cdot C_6H_4 \cdot COOH^3}_{N=N(J) \cdot C_6H_5} \qquad II.\ H_3C \cdot C<^{N-N \cdot C_6H_5}_{N=N(Cl) \cdot C_6H_5}$$

nd den diazotierten drei Nitranilinen. Rote bis rotbraune Pulver aus A. oder $CHCl_3$ + Lg. — F. der m-Verb. 185°. — *III-Nitroformazylbenzole*, $: N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus den diazotierten Nitranilinen u. Ben-nsäurephenylhydrazon, $C_6H_5 \cdot C(COOH) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. — o-Verb. Rubin-ln aus Aceton; F. 150°. — m-Verb. Nädelchen; F. 180°. — p-Verb., 0°; krystallisiert aus verd. Methylalkohol bei Ggw. von etwas Schwefels. s den diazotierten Basen und Benzoylameisensäurephenylhydrazon analog en *as-m-Xylyl-*, *o-Tolyl-* und *Cumidylformazylbenzole* krystallisieren gut u. 137°, 154—155°, bezw. 173—174°. — Das *Methyldiphenyltetrazoliumchlorid* e in Form seines Pt-Salzes, $C_{28}H_{26}N_8PtCl_6$, analysiert; gelblich-graues Phenol + A.-Ä.; F. 238—239° unter Zers., jedoch schon von 220° ab rz gefärbt; l. in Phenol, sonst unl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1746—57. .*] Chem. Lab. d. Polytechnikums. Riga.) STELZNER.

rries und **R. Gley**, *Über eine Umlagerung des β-Mesityloxims*. Beim n β-Mesityloximchlorhydrat mit W. wird die Oximgruppe abgespalten u. das freie Hydroxylamin an die doppelte Bindung an. Beim Kochen von d mit Hydroxylaminchlorhydrat u. W. sollte sich also *Diacetonhydroxyl-*n, was der Vers. in der That beweist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1808. *.] Berlin, Univ.-Lab. I.) HESSE.

rries und **Georg Roeder**, *Über Pulegonhydroxylamin*. Das *Pulegonoxim-* 137°, bildet ein Oxalat, Prismen, F. 145°, reduziert FEHLING'sche Lsg. bei der Oxydation in wss.-alkoh. Lsg. eine Nitrosoverb. Das Pulegon-t hat also Formel I. Die beim Oxydieren entstehende Verb. ist das *8-thon* (II.), F. 35°, welches bei Einw. von HNO_2 des *8-Nitromenthon*, F. 80°,



liefert. Die B. des von BECKMANN u. PLEISSNER aus Pulegonoximhydrat den, sauerstoffhaltigen Amins wird jetzt erklärlich. Es entsteht *8-Amino* Bei der Reduktion giebt *Pulegon* eine krystallinische Verb. von der wahrs Formel $(C_{10}H_{17}O)_2$, F. 116—117°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1809—10. 1 Berlin. Univ.-Lab. I.)

C. Harries, *Über Oxydation des Oxaminocarvoxims.* Das *Oxami* entsteht bei Einw. von 2 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Carvon in met Lsg., lichtgelber, dicker Sirup, wl. in W., ll. in SS. und Alkalien, red FEHLING'sche Lsg. — Oxalat, F. 122—125°. — Pikrat, $C_{18}H_{18}N_2O_2 \cdot C_6H$ F. 150—151°. — Bei der Oxydation (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1 II. 179) des Oxaminocarvoxims mit gelben Quecksilberoxyd entsteht ei mehrerer Substanzen, feine Nadeln, F. 160—170°. Ein in A. swl. Ant menges hat F. 194°. — Der Hauptanteil ist ein *Dioxim*, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, F. 153—155°, reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, giebt beim Kochen H_2SO_4 eine *Verbindung*, $C_{10}H_{14}O_2$, von sauren Eigenschaften, F. 193—19 die Erklärung dieser Oxydation vgl. Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31** 13/7. [28/6*.] Berlin, Univ.-Lab. I.)

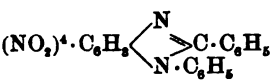
F. Muttelet, *Über einige Iminoamine (Amidine). Beitrag zur U der Azofarbstoffe.* In der Einleitung zu dieser Arbeit, welche eine verv Zusammenfassung der früheren Arbeiten des Vf.'s (vgl. C. **97**. II. 483. 54 **98**. I. 244. 451. 457) ist, spricht der Vf. über die gemeinsamen Grup sogen. substantiven Farbstoffen und über seine Verss. zur Darst. von welche die Gruppe $\begin{matrix} -C-N \\ \| \\ -C-N(R) \end{matrix} \Rightarrow C-$ (vgl. l. c.) enthalten. Durch Diazo Kuppeln mit Hydroxyl-, Amido- u. Sulfonverbb. des Naphtalins liefern eine Reihe substantiver Azofarbstoffe. Der erste Teil der Arbeit enthä schreibung der Ausgangsmaterialien, u. zwar 1. der o-Diamine, 2. der N und 3. der Amidoamidine, während der zweite Teil in zwei Abschnitte tierung und Kuppelung und 2. Färbung zerfällt. Einige der folgenden bereits früher (l. c.) beschrieben. Da dort die Namen der Verbb., für eine besondere Nomenklatur einführt, nicht angegeben sind, erfolgt in kurz eine neue Beschreibung aller neuen Verbb.

Erster Teil. Ausgangsmaterialien. Kapitel I. Monosub o-Diamine. Das schwer bewegliche Cl-Atom des Monochlorbenzols wir führung von Nitrogruppen in den Kern leicht beweglich, so daſs z. B. be von Dinitromonochlorbenzol mit einer alkoh. Lsg. einer primären Base d leicht durch den Basenrest ausgetauscht wird. Durch Einw. von 1,2,4-C benzol auf die betreffenden Basen wurden folgende Basen dargestellt: *Di anilin*, $C_6H_3 \cdot [NH \cdot C_6H_5]^1 \cdot [NO_2]_2^{2.4}$, gelbe Nadeln, F. 156—157°. — *Din anilin*, $C_6H_3[NH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^4]^1 \cdot (NO_2)_2^{2.4}$, orangegelbe Nadeln, F. 137°. *o-tolylanilin*, $C_6H_3[NH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^2]^1 \cdot [NO_2]_2^{2.4}$, orangegelbe Krystalle, F. — *Dinitro-β-naphtylanilin*, $C_6H_3[NH \cdot C_{10}H_7(\beta)]^1 \cdot [NO_2]_2^{2.4}$, rote Prismen,

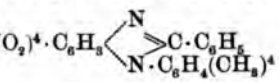
Die durch Einw. von Mononitrobrombenzol auf Anilin, bezw. Toluidin den Basen, *o-Nitrophenylanilin*, $C_6H_4[NH \cdot C_6H_5]^1 \cdot [NO_2]^2$, orangegelbe F. 75°, und *o-Nitro-p-tolylanilin*, $C_6H_4[NH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^2]^1 \cdot [NO_2]^2$, oran F. 68°, geben bei der Reduktion mit Sn und HCl die o-Diamine: *o-A anilin*, $C_6H_4[NH \cdot C_6H_5]^1[NH_2]^2$, rosenrote Nadeln, F. 79°. — *o-Amido-p* $C_6H_4[NH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^4]^1 \cdot [NH_2]^2$, glänzende Blättchen, F. 74°. Die dinitrie geben bei der Einw. von Sn und HCl monosubstituierte Triamine, wäh Einw. von NH_3 u. H_2S in alkoh. Lsg. zuerst die zu der substituierten N

Stellung stehende NO_2-Gruppe reduziert wird und ein mononitriertes, monosubiertes o-Diamin entsteht. Dabei bilden sich aber auch Triamine. Nach der eren Methode wurden folgende Verbb. gewonnen: *p-Nitro-o-amidophenylanilin*, [NH·C_6H_5][1]·[NH_2][2][NO_2][4], F. 125°. — *p-Nitro-o-amido-p-tolylanilin*, C_6H_3[NH· ·(CH_3)[4]][1]·[NH_2][2]·[NO_2][4], F. 155—156°. — *p-Nitro-o-amido-o-tolylanilin*, C_6H_3· ·C_6H_4·(CH_3)[2]][1]·[NH_2][2]·[NO_2][4], F. 118—120°. — *p-Nitro-o-amido-β-naphtylanilin*, [NH·$C_{10}H_7$(β)][1]·[NH_2][2]·[NO_2][4], F. 195°.

Kapitel II. Nitroamidine. Zur Benennung der Nitro- u. der Amidoamidine tzt der Vf. den Namen des betreffenden monosubstituierten o-Diamins und veret diesen Namen mit dem Präfix: Benzenyl-, p-Nitrobenzenyl-, p-Amido-

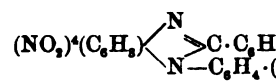


I. $(NO_2)^4 \cdot C_6H_3$(N, C·C_6H_5, N·C_6H_5)

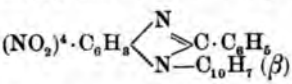


II. $(NO_2)^4 \cdot C_6H_3$(N, C·C_6H_5, N·$C_6H_4(CH_3)^4$)

enyl etc. Eingehend beschrieben werden die Darst. (vgl. **97**. II. 484 u. **98**. I. und die Eigenschaften der folgenden Nitroamidine: 1. *Benzenyl-p-nitro-o-amidoylanilin* (I.), farblose, kleine Nadeln, F. 181°. — 2. *Benzenyl-p-nitro-o-amidoylanilin* (II.), Nadeln, F. 177—178°. — 3. *Benzenyl-p-nitro-o-amido-o-tolylanilin*

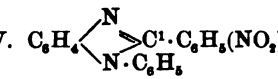


III. $(NO_2)^4(C_6H_3)$(N, C·C_6H_5, N—C_6H_4·$(CH_3)^2$)

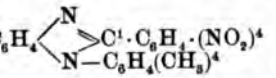


IV. $(NO_2)^4 \cdot C_6H_3$(N, C·C_6H_5, N—$C_{10}H_7$ (β))

), feine Nadeln, F. 172—173°. — 4. *Benzenyl-p-nitro-o-amido-β-naphtylanilin*), weifse Nadeln, F. 177—178°. — 5. *p-Nitrobenzenyl-o-amidophenylanilin* (V.), matische Nadeln, F. 174°. — 6. *p-Nitrobenzenyl-o-amido-p-tolylanilin* (VI.), gelbe

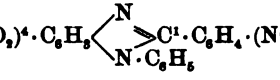


V. C_6H_4(N, C[1]·$C_6H_5(NO_2)^4$, N·C_6H_5)

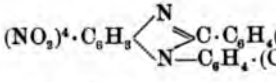


VI. C_6H_4(N, C[1]·C_6H_4·$(NO_2)^4$, N—$C_6H_4(CH_3)^4$)

zende Nadeln, F. 176°. — 7. *p-Nitrobenzenyl-p-nitro-o-amidophenylanilin* (VII.), e Schuppen, F. 195—205°. — 8. *p-Nitrobenzenyl-p-nitro-o-amido-p-tolylanilin* II.), glänzende Schuppen, F. 250—251°.

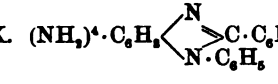


(NO$_2$)^4·C$_6$H$_3$(N, C[1]·C$_6$H$_4$·(NO$_2$)^4, N·C$_6$H$_5$)

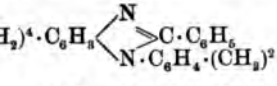


VIII. $(NO_2)^4 \cdot C_6H_3$(N, C·$C_6H_4(NO_2)^4$, N—C_6H_4·$(CH_3)^4$)

III. Kapitel. Amidoamidine (vergl. **97**. II. 548; **98**. I. 457): 1. *Benzenylnido-o-amidophenylanilin* (IX.), glänzende Nadeln oder Schuppen, F. 191°. — enzenyl-p-amido-o-amido-o-tolylanilin (X.), lange, dünne Nadeln, F. 145°. —

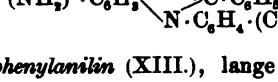


IX. $(NH_2)^4 \cdot C_6H_3$(N, C·C_6H_5, N·C_6H_5)

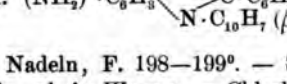


X. $(NH_2)^4 \cdot C_6H_3$(N, C·C_6H_5, N·C_6H_4·$(CH_3)^2$)

enzenyl-p-amido-o-amido-p-tolylanilin (XI.), dicke, rote Krystalle (aus A.), F. 193°. . *Benzenyl-p-amido-o-amido-β-naphtylanilin* (XII.), F. 195°. — 5. *p-Amidobenzenyl-*



XI. $(NH_2)^4 \cdot C_6H_3$(N, C·C_6H_5, N·C_6H_4·$(CH_3)^4$)

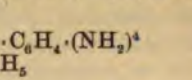


XII. $(NH_2)^4 \cdot C_6H_3$(N, C·C_6H_5, N·$C_{10}H_7$ (β))

nidophenylanilin (XIII.), lange, fadenförmige Nadeln, F. 198—199°. — Sulfat, $H_{15}N_3)_2 \cdot H_2SO_4 + {}^1/_2 H_2O$, krystallinischer Nd., wl. in Wasser. — Chlorhydrat, $H_{15}N_3 \cdot HCl + 1{}^1/_4 H_2O$, l. in sd. verd. HCl, wl. in k. W. — 6. *p-Amidobenzenylnido-p-tolylanilin* (XIV.), glänzende Nadeln, F. 100—105°, erstarren dann wieder

bei 130° und schm. von neuem bei 187—188°. — Sulfat, $(C_{20}H_{17}N_3)_2 \cdot H_2S$ — Chlorhydrat, $(C_{20}H_{17}N_3)HCl + {}^1/_2 H_2O$, wl. in W. — 7. *p-Amidobenzen*

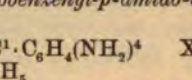
XIII.

XIV. 

$+ {}^1/_2$ Mol. Krystalla

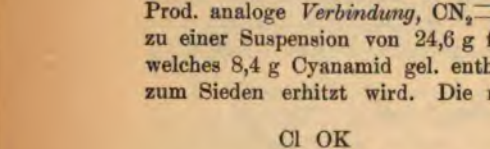
o-phenylanilin (XV.), rötliche Nadeln, F. 270—272°. — Sulfat, $(C_{19}H_{16}N_4$ $1^1/_2 H_2O$. — 8. *p-Amidobenzenyl-p-amido-o-amido-p-tolylanilin* (XVI.),

XV.

XVI. 

Nadeln, F. 252—253°. — Sulfat, $(C_{20}H_{18}N_4)H_2SO_4 + 4H_2O$. (Ann. Chir **14**. 391—432. 2/7.)

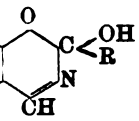
H. Imbert, *Einwirkung von Cyanamid auf Chloranil in Gegenwar* Eine dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 529; C. **98**. I. 714) be Prod. analoge *Verbindung*, $CN_2{=}C_6Cl_2(OK)_2{=}N_2C + 2H_2O$, erhält man, zu einer Suspension von 24,6 g fein pulverisiertem Chloranil in 150—200 welches 8,4 g Cyanamid gel. enthält, allmählich 22,4 g KOH giebt, währe zum Sieden erhitzt wird. Die neue Verb. giebt beim Kochen mit über

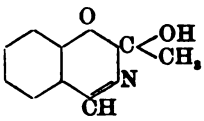


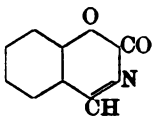
KOH und beim Ansäuern ein orangegelben Nadeln, welcher $O{=}C_6Cl_2(OH)_2{=}O$, ist. Hier es sich, daſs der neuen Verb. stehende Konstitutionsformel z und dem früher beschriebenen die analoge Formel. Läſst man auf die Kaliumverb. eine S. einwirken, die *Verbindung* $CN_2{=}C_6Cl_2(OH)_2{=}N_2C$, blauschwarze Prismen, welche rhombischen Krystallen vermischt sind. Letztere entstehen unter noch gehend erforschten Bedingungen. Vf. berichtet über einige unvollständi über diese Verb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1879—82. [27/6.*].)

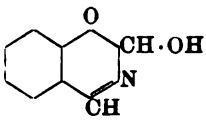
Franz Cebrian, *Kondensation von Salicylaldehyd mit Säureamide* Verss., Aldehyde mit Säureamiden zu kondensieren, reagierte nur der Sali $HO^2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO^1$. Die durch Erhitzen der Komponenten bei Ggw. von en Na-Acetat erhaltenen Prodd. sind *Alkyloxycumarazine* vom Typus I; Körper sind amorph, in W. unl., in organischen Solvenzien meist wl., in dagegen ll.; sie sind sehr beständig gegen verdd. SS. u. Alkalien, erst bei Erhitzen mit sehr konz. KOH auf 150° werden sie in Disalicylaldehyd, N zerlegt; in der Kalischmelze liefern sie Salicylsäure, NH_3 und SS., bei der entsteht Cumarazon; Reduktionsmittel wirken nicht ein; konz. Schwefels. cumarazine selbst mit schön roter, deren Ä. mit tiefbordeauxroter, die orangeroter Farbe. — *Methyloxycumarazin* (II), durch 2—3stündiges Er 5 g fein gepulvertem Acetamid, $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$, mit 6 g frisch entwässertem und 10 g Salicylaldehyd auf 130—140° mit fast theoretischer Ausbeute citronengelbes Pulver; zers. oberhalb 150° allmählich unter tiefer Braunfä unl.; die gelbe Lsg. in Alkali zeigt im auffallenden Licht schwach rotvio reszenz; unl. in Alkalicarbonaten; in viel konz. Schwefels. mit tiefroter Farb Salz. Gelblicher Nd., der sich fast augenblicklich schwärzt. — Pb- und Gelbe, sich allmählich bräunende Fällungen. — Cu-Salz. Grünlichweiſser verfärbender Nd. — Ba-Salz, $(C_9H_8O_2N)_2Ba + 2H_2O$. Gelber, gegen Lu sehr unbeständiger Nd. — Acetylverb., $C_6H_5ON(CH_3)O \cdot COCH_3$, durc Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt; weiſses Pulver; F. 263—264

$_2$, Eg.; wird von Alkali schon in der Kälte verseift. — Benzoylverb., $C_8H_5ON\cdot$ $)O\cdot COC_6H_5$, nach SCHOTTEN-BAUMANN, doch unter Anwendung einer nur g. Kalilauge gewonnen; weifses amorphes Pulver; F. 191° unter Zers.; l. in A., $CHCl_3$; unl. in Ä.; gegen kaltes Alkali beständig. — *Methyläthoxycumarazin*, $ON(CH_3)\cdot OC_2H_5$, durch Kochen der alkal.-alkoh. Lsg. des Methyloxycumarazins

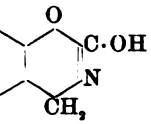
I. 

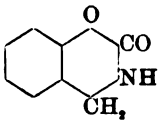
II. 

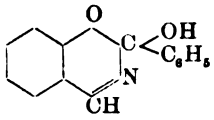
III. 

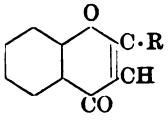
IV. 

$_2H_5J$ bereitet; gelblich weifs; zers. bei 235—240°, ohne zu schm.; l. in A., Eg., — *Methylbenzyloxycumarazin*, $C_8H_5ON(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$; grünlich weifses r; zers. bei 185°, ohne zu schm.; l. in A., Eg., $CHCl_3\cdot CS_2$. — *Nitromethyl-marazin*, $C_8H_4ON(NO_2)(CH_3)OH$, durch Eintragen der Verb. II. in k. Salpeters. D. 1,45 gewonnen; schwach orangegelbes, amorphes Pulver, das leicht verharzt; bei 75°, ohne zu schm.; l. in A., Eg., Alkali und Alkalicarbonaten. — Nitro-ylacetoxycumarazin, $C_8H_4ON(NO_2)(CH_3)\cdot O\cdot COCH_3$. Graugelbes Pulver; F. 131° Zers.; l. in A., Eg.; $CHCl_3$. — *Cumarazon* (III), bildet sich, wenn man yloxycumarazin mit $KMnO_4$ u. verd. Schwefels. oxydiert; zers. sich wenig über ohne zu schm.; ll. in A., Eg.; verhält sich wie ein Lakton; spaltet sich beim rmen mit Barytwasser leicht zu *o-oxybenzylidencarbamidsaurem Ba*, $(HO\cdot C_6H_4\cdot$ $N\cdot COO)_2Ba + 3H_2O$, auf, einem grauweifsen, sehr lichtempfindlichen Salz. — 5stündigen Erhitzen von Methyloxycumarazin mit 33%ig. KOH auf 150° ent-n NH_3, Essigs. und der *Disalicylaldehyd*, $C_{14}H_{10}O_3$, von BOURQUIN (Ber. Dtsch. Ges. **17**. 502), beim Schmelzen mit KOH wurden Salicyls., Essigs. und NH_3 achtet. — Salicylaldehydäthyläther, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot CHO$, liefs sich mit Acetamid kondensieren. — *Oxycumarazin* (IV), aus Salicylaldehyd und Formamid, $O\cdot NH_2$; gelbes, amorphes Pulver; F. 98°; l. in Alkali, unl. in Alkalicarbonaten; n der leichten Löslichkeit der Substanz in A. und Eg. zieht Vf. auch die tau-ren Formeln V und VI in Betracht. — Acetylverb., $C_8H_5ON(O\cdot COCH_3)$; weifses, phes Pulver; F. 203°; l. in A., Eg., $CHCl_3$. — Äthyläther, $C_8H_5ON(O\cdot C_2H_5)$. iches Pulver; zers. bei 210°, ohne zu schm.; l. in A., $CHCl_3$, Eg. — Die Oxy-n des Cumarazins ergab wie die seines Homologen II Cumarazon (III). —

V. 

VI. 

VII. 

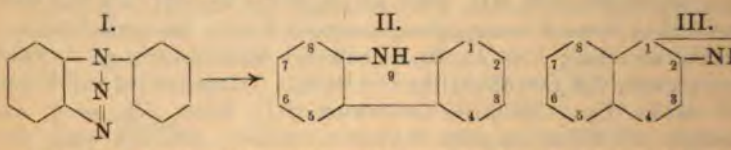
VIII. 

yloxycumarazin (VII) aus Salicylaldehyd und Benzamid; gelbes, amorphes, unl. r; l. in Alkali, unl. in Soda. — Acetylverb., $C_8H_5ON(C_6H_5)(O\cdot COCH_3)$; weifses, phes Pulver; F. 211—212°, ll. in Eg., Essigester, $CHCl_3$, l. in A., CS_2; unl. in i. — Äthyläther, $C_8H_5ON(C_6H_5)(O\cdot C_2H_5)$; weifses, amorphes Pulver; zers. bei ohne zu schm.; l. in $CHCl_3$; A., Eg.; CS_2. — Schliefslich sei noch auf die chkeit in der Konstitution u. in den Eigenschaften, welche die Oxycumarazine (I) en Flavonen (VIII) zeigen, aufmerksam gemacht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. —1604. 11/7. [18/6.] Organ. chem. Lab. d. Techn. Hochsch. Berlin.) STELZNER.

Br. Pawlewski, *Über Fluoreszenz der Anthranilsäure.* Bezüglich der Fluores-

zenz der *Anthranilsäure*, $H_2N^2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH^1$, ist bisher nur bekannt, da
Lsg. schwach blau fluoresziert; viel deutlicher tritt jedoch diese Erschei
Lösen der S. in Alkoholen, Fettss., Ketonen und Estern zu Tage, und zw
die Intensität der Fluoreszenz um so gröfser zu sein, je komplizierter
gesetzt das Lösungsmittel ist. Eine starke, schön violette Fluoreszenz zei
in Ä., Bzl., $CHCl_3$, Brombenzol, Epichlorhydrin, Äthylcarbonat, Monochlor
Anisol etc.; die in wss. Formaldehydlsg. auftretende Fluoreszenz ist inten
blau; am schönsten fluoreszieren jedoch die Lsgg. der S. in Önanthol,
Glycerin. Ohne Fluoreszenz l. sich Anthranils. in CS_2, CCl_4, Chlorpikrin,
Anilin und Phenylsenföl; in vielen Fällen wird die Fluoreszenz der Lsgg.
satz von KOH oder NaOH aufgehoben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**.
[17/6.] Lemberg.) S

Fritz Ullmann, *Über Synthesen in der Carbazolgruppe*. Nach G
Ullmann (Liebig's Ann. **291**. 16; C. **96**. I. 1167) entsteht bei der Dest
Phenylazimidobenzol (I.) Carbazol (II.):

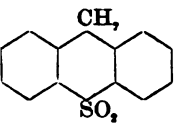


Nach der gleichen Rk. wurden erhalten: *3,7-Dimethylcarbazol* (F. 224°
p-Tolylazimido-p-toluol (F. 95°). — *2(?)-Chlorcarbazol* (F. 244°) aus *Phenyl*
chlorbenzol (F. 128°); die Ausbeute ist hier gering, da der gröfste Teil de
verb. sich unzers. verflüchtigt. — Das *p-Amidophenylazimidobenzol* (F. 15
sich teilweise bei der Dest. und liefert deshalb nur geringe Mengen des
Mazzara und Leonardi (Gaz. chim. ital. **21**. II. 380; C. **92**. I. 196) be
3-Amidocarbazols, welches unscharf bei 235—240° schmilzt. — *Carbazol*
entsteht, wenn man die *Phenylazimidobenzoësäure* (F. 272°) mit Kalk de
gleicher Weise ergiebt die *p-Tolylazimidobenzoësäure* (F. 271°) *3-Methylc*
207°). — Aus *Phenylazimidonaphtalin* (F. 149°) entsteht das bereits be
Naphtocarbazol (III.; F. 134,5°), dessen F. jedoch von Schöpff (Ber. D
Ges. **29**. 265; C. **96**. I. 600) zu niedrig angegeben worden ist. — *p-To*
naphtalin (F. 145°) liefs sich glatt in *1,2-Naphto-2'-methylcarbazol* (F.
führen. — Die Bezifferung der beschriebenen Verbb. geschah nach dem v
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3066; C. **95**. I. 53) gemachten Vorschlage. (
chem. Ges. **31**. 1697—98. 11/7. [20/6.] Univ.-Lab. Genf.) S

P. Jannasch und **E. Kölitz**, *Darstellung von Dimethoxydiphenyl*.
des *o,o-Dimethoxydiphenyls*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, wurden 25 g o
$CH_3O \cdot C_6H_4J$ (D. 1,445; Kp. 238°) in 50—60 ccm Xylol 12 Stdn. der Ein
Na-Draht überlassen, darauf wurde das Gemisch noch 7—8 Stdn. am Rück
auf 180—200° erhitzt; das nach dem Abdestillieren des Xylols Zurückbleib
nochmals in etwas Xylol aufgenommen u. fraktioniert; das reine Prod. kr
aus A. in säulenförmigen, derben Prismen vom F. 155° und dem Kp. 2
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1745—46. 11/7. [22/6.] Univ.-Lab. Heidelberg.) S

Arthur Lapworth, *Sulfonierung von Benzophenon und Diphenylmeth*
Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 95). Durch Behandlung von B
mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefels. bei 90° entsteht *Benzoph*
(oder 3:4'-) disulfonsäure; derem Bariumsalz, $C_{13}H_8S_2O_7Ba$ krystallisiert
in flachen Nadeln, wl. in h., ll. in k. W., unl. in A. und Aceton. Das

mmoniumsalz bilden kleine Nadeln, sll. in W., unl. in A. *Benzophenon-3 : 3'-3 : 4'-)disulfochlorid*, $C_{13}H_8O(SO_2Cl)_2$, krystallisiert aus A. in schönen, grofsen nen Krystallen oder linsenförmigen, krummflächigen Formen, F. 137—138°, unl. $_2$, wl. in Ä. und Essigester, ll. in Chlf., h. Eg. oder Bzl. Die von BECKMANN Dtsch. chem. Ges. **8**. 992) beschriebenen kleinen Prismen, F. 121,5°, konnten erhalten werden; vielleicht hat BECKMANN eine dimorphe Modifikation in en gehabt. *Benzophenon-3 : 3'- (oder 3 : 4'-) disulfonamid*, $C_{13}H_8O(SO_2NH_2)_2$ aus h. A. dünne Nadeln, F. 157°, wl. in h. W., Bzl. und Chlf., ll. in A. und n. *Benzophenon-3 : 3'- (oder 3 : 4'-) disulfanilid*, $C_{13}H_8O(SO_2NHC_6H_5)_2$, bildet ssigester grofse, durchsichtige Kryst. oder ein sandiges Pulver, wird bei 167° trübe, bei 177—178°, ist unl. in h. W., Bzl. und Chlf., ll. in h. A., Essigester und n. *Benzophenon-3 : 3'- (oder 3 : 4'-) disulfopiperidid*, $C_{13}H_8O(SO_2NC_5H_{10})_2$, er- aus h. alkoh. Lsg. als farblose, gelatinöse M., die bei Berührung mit einem all in einen Krystallbrei übergeht, zwischen welchen sich eine klare Fl. be-. Bei langsamer Verdunstung der k. alkoh. Lsg. erhält man rechtwinkelige n mit eingekerbten Kanten, aus Essigester schöne, monokline Prismen, F. 168°. der Kalischmelze giebt die Disulfonsäure m-Hydroxybenzoësäure; p-Hydroxy-ësäure konnte nicht nachgewiesen werden. Durch Behandlung von Diphenyl-an mit 2 Molekülen Chlorsulfons. entsteht *Diphenylmethan-o-sulfon*, $C_{13}H_{10}SO_2$.

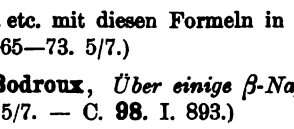


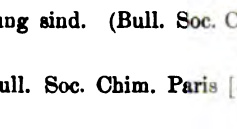
Gelbe Nadeln, F. 169—170°, ll. in Chlf. u. Eg., wird durch Schwefels. und Kaliumdichromat in das aus Benzophenon von STÄDEL dargestellte Sulfon verwandelt, welches ein o-Derivat ist. Bei Erwärmung von Diphenylmethan mit rauchender Schwefels. ent-

Diphenylmethan-4 : 4'-disulfochlorid, $C_{13}H_{10}(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Chlf.), 4°, ll. in Chlf. und Essigäther. Das *Anilid* bildet oktaëderähnliche Krystalle, 8°. Das Piperidid bildet aus Aceton Blättchen, F. 171—172°, zl. in Aceton, in A. u. Essigester. (J. Chem. Soc. London **73**. 402—9. Juni.) BODLÄNDER.

F. Tiemann, *Über die Veilchenketone und die in Beziehung dazu stehenden Verngen der Citral- (Geranial)reihe.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 521—32. 20/6. **98**. II. 98.) HESSE.

L. Bouveault, *Konstitution der Campholensäuren und ihrer Derivate.* Der Vf. gt für die α- und β-Campholensäure die seiner Campherformel entsprechenden eln I. und II. vor und legt dar, dafs die mit den beiden SS. angestellten Ab-



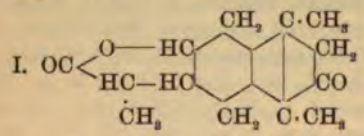


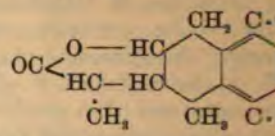
erss. etc. mit diesen Formeln in Übereinstimmung sind. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 565—73. 5/7.) HESSE.

F. Bodroux, *Über einige β-Naphtoläther.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 573 75. 5/7. — C. **98**. I. 893.) HESSE.

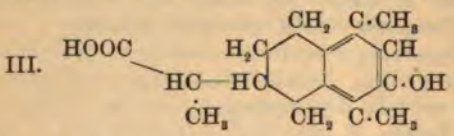
Edgar Wedekind, *Zur Kenntnis des Dimethyl-β-naphtols.* Zur Darst. des 1,4-thyl-β-naphtols (IV.) geht man vom Santonin (I.) aus; dasselbe wird nach BEOCCI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1373; C. **93**. II. 59) zunächst durch acht-e Einw. von konz. Salzs. in Desmotroposantonin (II.; schm., rasch erhitzt, bei 260°) umgewandelt; Zn-Staub und Essigs. reduzieren letzteres dann zu desmo-santoniger S. (III.; F. 175°), welche sich beim $^5/_4$-stündigen Verschmelzen mit doppelten Gewicht KOH bei 360° in *1,4-Dimethyl-β-naphtol* (IV.), *Propionsäure*,

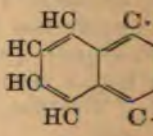
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, und H spaltet. — Dieses Dimethylnaphtol (Nadeln au
die bei 135—136° schm., aber bereits bei 100° zu sublimieren beginne
wenig reaktionsfähig; da die Stellungen 1 und 4 durch Methyle besetzt si
Reagenzien wie Diazoniumverbb., salzs. Nitrosodimethylanilin und salpetri

I. 

II. 

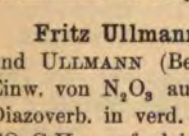
Einw.; dafs es nicht gelang, die OH-Gruppe durch NH_2 zu ersetzen, fü
die lebhaften Schwingungen der Methyle zurück, welche hierdurch eine
Wirkung auf das Hydroxyl ausüben. — *Benzoyl-1,4-dimethyl-β-naphtol*, C_1
$O \cdot COC_6H_5$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt; Nadeln, F. 124—125°;

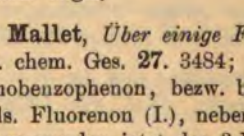
III. 

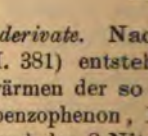
IV. 

Ä.; unl. in W. — Das Na-Salz des Dimethylnaphtols bildet sich beim
von Na in die alkoh. Lsg. des Körpers; es ist eine grauweifse, krystallini
A. und W. ll. und setzt sich in Toluol mit Pikrylchlorid, $C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}$.
Dimethyl-β-naphtoltrinitrophenyläther, $C_{10}H_5(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, um.
Nadeln aus A., F. 189—190°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1675—80. 1
Chem. Lab. d. Polytechnikums. Riga.) St

Fritz Ullmann u. **Ed. Mallet**, *Über einige Fluorenonderivate*. Na
und ULLMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3484; C. **95**. I. 381) entstel
Einw. von N_2O_3 auf o-Aminobenzophenon, bezw. beim Erwärmen der so
Diazoverb. in verd. Schwefels. Fluorenon (I.), neben o-Oxybenzophenon,
$CO \cdot C_6H_5$; auf gleichem Wege wurden jetzt das 3-Methyl- und das 2-Nit
erhalten. — 5 g *o-Aminophenyl-p-tolylketon*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (K

I. 

II. 

III. 

Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1132; C. **97**. II. 30) wurden in 25 ccm 10%ig.
mittels 1,8 g $NaNO_2$ diazotiert; diese Lsg. entwickelte beim Erwärmen le
gab, neben etwas *o-Oxyphenyl-p-tolylketon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (I.
Dissert. Genf 1897), 4 g *3-Methylfluorenon* (II.). Gelbe Blättchen aus ve
66,5° (korr.); wl. in Lg.; unl. in W., sonst ll.; flüchtig mit Wasserdampf.
2-chlorbenzophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$, entsteht nach dem Verf. von
ULLMANN (LIEBIG's Ann. **291**. 16; C. **96**. I. 1167) bei der Einw. von A
Bzl. gel. 5-Nitro-2-chlorbenzoësäurechlorid; weifse Nadeln aus A., F. 86°
in Lg., unl. in W., sonst ll.; geht beim 3—4-stündigen Erhitzen mit der
Menge alkoh. NH_3 in *2-Amino-5-nitrobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NH_2)$
Grofse, gelbrote Prismen mit blauem Reflex, F. 161,5° (korr.); ll. in h.
SS. mit gelbroter Farbe l. — Das aus diesem wie oben erhaltene *2-Nitr*
(III.) vom F. 218,5° (korr.) erwies sich als identisch mit dem von SCHULTZ
Ann. **203**. 103; C. **80**. 570) beim Nitrieren von Fluorenon erhaltenen Pr

lebenprod. gewonnene *2-Oxy-5-nitrobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot NO_2$, kann mit quantitativer Ausbeute durch 5—6-stündiges Erhitzen des erwähnten Nitro-benzophenons mit 1—1½ Mol. KOH und etwas W. auf 150—160° darstellen; e, glänzende Krystalle aus A. vom F. 124—124,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. —96. 11/7. [20/6.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

W. Feuerstein u. **St. v. Kostanecki**, *Synthese des Flavons.* Nach dem Verf., nes von KOSTANECKI mit EMILIEWICZ und FEUERSTEIN kürzlich (Ber. Dtsch. n. Ges. **31**. 696. 705. 710; C. **98**. I. 1185. 1187. 1189) zur Darst. von Flavon-raten benutzt wurde, liefs sich auch das Flavon selbst bereiten. *2'-Oxybenzal-phenon* wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid + entwässertem Na-Acetat eine *Acetylverbindung*, $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, übergeführt, welche A. in gelblichen Täfelchen vom F. 51—52° krystallisierte und sich in CS_2 mit u dem *Dibromid*, $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ (langgestreckte Täfel- aus verd. A., F. 105—107°) vereinigte. Beim Zufügen von Alkali zur alkoh. der letzteren Substanz trat eine rötlichgelbe, dann hellgelbe Färbung auf und

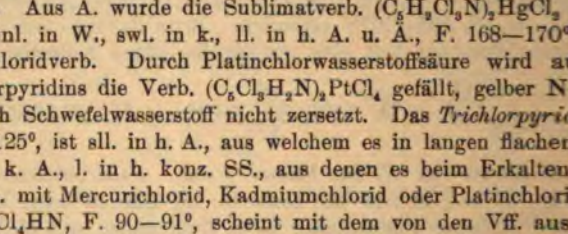
$C_6H_4<^{O—C \cdot C_6H_5}_{CO-CH}$ II. $C_6H_4<^{O—}_{CO}>CH_2$ III. $C_6H_4<^{O—}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_5$

d sich auf Zusatz von W. das *Flavon* (I.) ab. Federbuschartig gruppierte Nä-hen aus Lg., F. 97°; unl. in W., sonst ll.; die Lsg. in konz. Schwefels. ist gelb schwacher bläulicher Fluoreszenz; beim Eindampfen mit 30%ig. KOH spaltet das Flavon in o-Oxyacetophenon, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, Benzoës., $C_6H_5 \cdot COOH$, yls., $HO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, und Acetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$. Erstere Körper sind Prodd. der Säurespaltung, letztere die der Ketonspaltung aus dem intermediär ehenden *o-Benzoylacetophenol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Beim Kochen mit alkoh. Na-Äthylatlsg. liefert das Flavon o-Oxyacetophenon u. Benzoës., neben en Salicyls. — Die Verb. I. ist verschieden von dem isomeren Körper, welchen EDLÄNDER und NEUDÖRFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1077; C. **97**. II. 118) Cumaranon (II.) und Benzaldehyd erhalten und ebenfalls für Flavon angesehen n; da die beschriebenen Spaltungen des Flavons der Vff. jedoch eine wesentliche ze der angenommenen Formel sind, so dürfte das „Flavon" von FRIEDLÄNDER NEUDÖRFER nichts anderes als Benzalcumaranon (III.) sein. (Ber. Dtsch. chem. **31**. 1757—62. 11/7. [28/6.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

William James Sell und **Frederick William Dootson**, *Die Chlorderivate des dins. Teil I.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.; s. **98**. I. 1300.) Um Kenntnis der Chlorderivate des Pyridins zu vervollständigen, unterwarfen die Vff. din der Einw. von Phosphorpentachlorid durch längere Erhitzung auf 210—220° geschlossenen Rohr. Das Prod. wird in W. gegossen und mit Dampf destilliert. eht ein braunes Öl über, aus dem beim Stehen Pentachlorpyridin sich ausscheidet. Rest der Fl. wird in A. gelöst u. durch Sublimat gefällt. Aus dem in gesättigter salzlsg. gel. Nd. wurde durch Dest. im Dampfstrom wieder ein Öl abgetrieben, nes durch Fraktionierung u. Krystallisation in seine Komponenten zerlegt wurde. der Fraktion von Kp_{16}. unter 100° werden die beiden Trichlorpyridine F. 71—72° F. 49—50° isoliert. Letztere Verb. wurde auch aus den Fraktionen 100—115° ten. Die Fraktion 115—120° enthält ein Tetrachlorpyridin, F. 21—22°, und die tion 120—125° daneben noch etwas Pentachlorpyridin. Aus dem Reste des Ols, mit Mercurichlorid keine feste Verb. giebt, wurde durch fraktionierte Dest. und tallisation erhalten: ein Dichlorpyridin, F. 87—88°, aus den Fraktionen 105 bis ein Trichlorpyridin, F. 67—68°, aus den Fraktionen 115—125°, ein Tetrachlor-din, F. 90—91°, aus der Fraktion 125—130° u. ein Tetrachlorpyridin, F. 74—75°,

aus der Fraktion 130—135°. Daneben enthielt diese u. die höher sd. Pentachlorpyridin. Es wurde aufserdem ein Öl erhalten, das mit Merc feste Verb. giebt und ein Öl, welches keine solche Verb. giebt; beide nicht weiter gereinigt werden.

Dichlorpyridin, $C_5Cl_2H_3N$, bildet aus 50%igem A. rhombische Tafel sll. in Ä., Bzl., PAe., Chlf. und h. A., zl. in k. A., unl. in W., löst s SS. beim Erwärmen, giebt kein Platindoppelsalz u. keine Verb. mit Hg *pyridin*, $C_5H_3Cl_2N$, bildet aus 50%igem A. flache Nadeln, F. 49—50°, K giebt eine feste Verb. mit Sublimat, kein Platindoppelsalz, ist sll. in Ä., Bzl. u. h. A., wl. in PAe. und k. A., unl. in W. Die Verb. ist iden von Königs u. Geigy (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1833) erhaltenen P *pyridin*, $C_5Cl_3H_2N$, krystallisiert aus 50%igem A. in dünnen Nadeln Kp_{16}. 100—105°, ist sll. in Chlf., Ä., Bzl., PAe. u. h. A., wl. in k. A., s l. in starken SS. Aus A. wurde die Sublimatverb. $(C_5H_3Cl_2N)_2HgCl_2$ dünne Nadeln, unl. in W., swl. in k., ll. in h. A. u. Ä., F. 168—170° eine Kadmiumchloridverb. Durch Platinchlorwasserstoffsäure wird a Lsg. des Trichlorpyridins die Verb. $(C_5Cl_3H_2N)_2PtCl_4$ gefällt, gelber N u. A., wird durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt. Das *Trichlorpyri* vom Kp_{16}. 115—125°, ist sll. in h. A., aus welchem es in langen flache stallisiert, zl. in k. A., l. in h. konz. SS., aus denen es beim Erkalten giebt keine Verb. mit Mercurichlorid, Kadmiumchlorid oder Platinchlori *chlorpyridin*, C_5Cl_4HN, F. 90—91°, scheint mit dem von den Vff. aus erhaltenen Prod. (J. Chem. Soc. London **71**. 1081; C. **97**. II. 767) ide Es giebt keine Mercurichloridverb., hat Kp_{16}. 125—130°, ist unl. in als die Trichlorpyridine in organischen Fll. Das *Tetrachlorpyridin*, F. 120—125°, bildet aus A. grofse Nadeln, ist sll. in Ä., Chlf. und Bzl., Salzs., unl. in W., giebt eine gut krystallisierende Verb. mit Mercu keine Verb. mit Kadmiumchlorid oder Platinchlorid. Das *Tetrachlorpyrid* bildet aus 50%igem A. dünne Rechtecke, sll. in Ä., unl. in W. u. SS Additionsverb. mit Mercurichlorid, Kadmiumchlorid oder Platinchlorid bis 135°. Die Konstitution der drei Tetrachlorpyridine ist wahrscheinl



F. 90—91° F. 74—75° F. 21—22°.

Das *Pentachlorpyridin*, C_5Cl_5N, ist das Hauptprod. der Einw. pentachlorid. Es bildet aus sd. A. Würfel oder salmiakartige Skelette, ist weniger l. als die Tetrachlorpyridine (J. Chem. Soc. London **73**. 4 Cambridge.)

Marcel Delépine, *Pyridinbasen*. Vf. hat eine Reihe von Py thermochemischer Beziehung untersucht. Bei *Pyridin* u. *Piperidin* wu Daten festgestellt:

			Pyridin
Spezifische Wärme (zwischen 16° und 96—98°) . . .			33,5 cal.
Verflüchtigungswärme			8,57 Cal.
Verbrennungswärme	im flüssigen Zustande	bei konst. Vol. . . .	664,68 „
		„ „ Druck . . .	665,1 „
	im gasförm. Zustande bei konst. Druck		673,7 „
Bildungswärme	im flüssigen Zustande		−21,1 „
	„ gasförmigem Zustande		−29,7 „

Chlorpiperidin, $C_5H_{10}NCl$, wird durch Vermischen von Piperidin mit Alkalihypo-ridlsg. als farbloses, stark riechendes Öl erhalten, Kp_{22}. 58°, Kp_{20}. 55°, D^4_0. 1,0667, . 1,0517, Verbrennungswärme bei konst. Vol. 789,6 Cal., bei konstantem Druck 6 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +30,8 Cal. Aus diesen Zahlen er-en sich folgende Reaktionsgleichungen:

$C_5H_{10}NH$ (flüss.) + Cl_2 (gasf.) = $C_5H_{10}NCl$ (flüss.) + HCl (gasf.) · · · · +28,3 Cal.
$C_5H_{10}NH$ (gel.) + ClOH (gel.) = $C_5H_{10}NCl$ (flüss.) + H_2O (flüssig) · · · +37,2 „

Brompiperidin, $C_5H_{10}NBr$, entsteht durch Behandeln von Piperidin mit Alkali-obromit, gelbes, schweres, starkriechendes Öl, welches unbeständiger als Chlor-ridin ist.

Piperideïn, bezw. *Dipiperideïn*, $(C_5H_9N)_2$, bildet sich bei Einw. von alkoh. KOH Chlorpiperidin, F. 61°, Kp_{26}. 221°, Kp_{22}. 218°, Verbrennungswärme bei konst. ım 2 × 766,37 Cal., bei konst. Druck 2 × 767,4 Cal., Bildungswärme = +2 × Cal. — *δ-Amidovaleraldehyd*, $C_5H_{11}NO$, F. 39°, Verbrennungswärme bei konst. ım 805,55 Cal., bei konst. Druck 806,55 Cal., Bildungswärme 44,45 Cal. Aus en Zahlen ergiebt sich folgende Gleichung:

$2C_5H_{11}NO$ (fest) = $(C_5H_9N)_2$ (fest) + $2H_2O$ (fest) · · · · · +2 × 40,5 Cal.
-Aminovaleraldehyd Dipiperideïn

Die grofse Wärmeentwickelung erklärt, weshalb die umgekehrte Rk. nicht mög-ist. — Die Hydrierung des Pyridins und die Oxydation des Piperidins sind hermische Rkk.:

C_5H_5N (flüss.) + $3H_2$ = $C_5H_{11}N$ (flüss.) · · · · · · · · +3 × 15,2 Cal.
C_5H_5N (flüss.) + $2H_2$ = $^1/_2(C_5H_9N)_2$ (fest) · · · · · · +2 × 17,8 „
$C_5H_{11}N$ (gel.) + H_2O_2 = $C_5H_{11}NO$ + H_2O · · · · · +35,2 + D.

= Lösungswärme des Aminovaleraldehyds). — Die Bildungswärme des Pyridins wie bei den Chinolinen klein und negativ. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 4—97. [20/6.*].) HESSE.

Paul Cohn, *Über Morphinchinolinäther*. In ähnlicher Weise, wie die Darst. von nolinäthern aus Chlorchinolin u. Oxychinolin (Monatshefte f. Chemie **17**. 667; — **08**. I. 679) gelingt die Bereitung von Morphinchinolinäther. *2-Chinolinmorphin* $H_{17}(C_9H_6NO)(HO)NO$. Wasserfreies Morphin (6—8 g) wird rasch in fast zum Sd tztes 2-Chlorchinolin (5—10 g) eingetragen, nach dem Erkalten verd. Salzs. bis Lsg. hinzugefügt und nach weiterem Verdünnen unverändertes Chlorchinolin eäthert. Bei vorsichtigem Zusatz von verd. Lauge fallen aus der Fl. erst harzige stanzen und dann die neue Base aus, die mit Ä. extrahiert wird. Der Ver-pfungsrückstand des Äthers krystallisiert bei längerem Stehen. Kleine spitze men, häufig zu sternförmigen Gruppen oder zu grofsen Warzen vereinigt. F. 158°, n W., l. in A., Ä., Bzl., Chlf. unl. in Alkalien. Mineralss. bilden bitterschmeckende e. Die Verb. giebt nicht die Morphinrkk. mit Fe_2Cl_6 etc. *Chloroplatinat*, $H_{24}N_2O_3 \cdot PtCl_6H_2$. Blafsgelbe undeutliche Krystalle. Schwärzt sich bei 180—190° zu schmelzen. Das Krystallwasser beträgt ca. 4 Mol. und entweicht bei 120°. ıtrales Sulfat, $(C_{36}H_{24}N_2O_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$. Feine glänzende Nädelchen, l., wl. in k. W. F. 257° unter Aufbrausen. Das Krystallw. entweicht bei 115°. omat, $(C_{36}H_{24}N_2O_3)_2H_2Cr_2O_7$. Orangefarbener Nd. Tartrat, $(C_{76}H_{24}N_2O_3)_2$ $_6O_6$. Durchsichtige, glänzende, spitze Prismen, sll. in W. u. verd. A. F. 98° r Aufbrausen. Pikrat, $(C_{36}H_{24}N_2O_3)C_6H_2(NO_2)_3OH$. Mit alkoh. Pikrins. in h. Lsg. erhalten. Kleine gelbe Krystalle vom F. 250—252° unter stürmischem ɔrausen, wl. in k. A.

Der Ä. ist ein starkes, krampferzeugendes Gift. Das Sulfat zeigte ein Drehungs-nögen $[\alpha]_D$ = —66,46° (3,0845 g Sulfat und 0,7 g Salzs. zu 100 ccm gelöst.

α pro 1 dm —2,05°). (Monatshefte f. Chemie **19**. 106—13. 30/4. [30/3 von Ed. Lippmann a. d. Univ.)

Arnaud, *Über ein krystallisiertes Heptacetin des Ouabaïns.* In 250 anhydrid werden 5 g $ZnCl_2$ gel., zur abgekühlten Lsg. 25 g fein gepul gegeben und die Mischung auf 30—35° erhitzt, worauf die Temperatur 70—75° steigt. Durch Ausfällen mit W. und Umkrystallisieren aus S hält man das *Ouabaïnheptacetin*, $C_{30}H_{37}(C_2H_3O)_7O_{11}$, in glänzenden, Blättchen, F. 310°, $[\alpha]_D$ = —68°,5, unl. in W., zl. in Essigs., wl. in A. von 85° lösen bei 15°,5 : 0,720 g, bei 16°,5 : 0,730 g, bei 20° : 0,855 g) k. Ä., sll. in Essigäther u. Aceton. Beim Verseifen des Prod. entsteht saure Verb., welche der Ouabaïns. gleicht, von ihr aber durch das Dreh verschieden ist, und welche durch Einw. von verd. SS. sehr leicht hydr Das kryst. Acetin ist also noch ein Glykosid u. ein Derivat des Ouaba Spaltungsprod. desselben. — Neben dem kryst. Acetin entsteht noch in A. ll. Prodd., welches der Ester eines weiteren Dehydratationsprod. ist. (C. r. d. l. Acad. des sciences **126**. 1654—56. [6/6.*].)

Arnaud, *Über die durch Einwirkung von Salpetersäure auf stehenden Nitroprodukte.* Konz. HNO_3 wirkt auf Ouabaïn unter B. vo CO_2 ein. Bei Anwendung von verd. HNO_3, D. 1,2, entsteht nur eine dation des Ouabaïns, welche von einer hydrolytischen Spaltung u. B. v derivaten begleitet ist. Bei 50—60° entsteht ein *Dinitroderivat*, $C_{28}H_2$ liche Nadeln, zers. bei 300°, flüchtig mit Wasserdämpfen, kl. in W., Methylalkohol, l. in sd. Aceton, wl. in kalten Aceton, ll. in Alkalien produkt funktioniert als Säure und bildet Salze. Das Na- und Ka-Sa Wasser unter Bildung von rotorangen Lsgg. — Das NH_4-Salz krystalli gelben Nadeln, wl. in Wasser. — Ca-Salz, $(C_{28}H_{28}N_2O_{10})_2Ca + 2H_2$ Nadeln, wl. in W. Behandelt man Ouabaïn in der Kälte (15° C.) mit HNO_3, D. 1,2, so entsteht ein *Mononitroderivat*, $C_{28}H_{25}NO_8$, F. 280°. — salz, $C_{28}H_{24}\cdot NH_4\cdot NO_3$, gelbe, wasserfreie Krystalle, fast unl. in W. — beiden Nitroderivate erfolgt durch Einw. von HNO_3 auf das nach der

$$\underset{\text{Ouabaïn}}{C_{30}H_{46}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5} + C_{24}H_{36}O_8$$

zuerst entstehende Spaltungsprod. $C_{24}H_{36}O_8$, welches durch Einw. von tisiert wird unter B. des harzigen Anhydrids $C_{24}H_{28}O_4$. Bei Anwendun wird die Verb., ohne daſs sie dehydratisiert wird, oxydiert und gleich Mononitro- und ein Dinitroderivat verwandelt. — Die sauren Lsgg., aus unl. Nitroprodd. gewonnen werden, enthalten noch Oxydationsprodd., l. Cyanwasserstoff und Substanzen, welche Fehling'sche Lsg. reduziere l'Acad. des sciences **126**. 1873—76. [27/6.*].)

Paul Bourcet, *Über das Absinthin.* Trockene Blätter von Artemisi Linné werden gepulvert, mit Ä. extrahiert, der Verdampfungsrückstand Zusatz von 2 Teilen Sand mit Chlf. extrahiert, der grüne Verdampfu des Chlf. in A. gel. und mit Pb-Acetat versetzt. Aus dem Filtrat wi schuſs an Pb mit H_2SO_4 und der Überschuſs dieser S. mit Baryt entf Einleiten von CO_2 wird, wenn nötig, der Überschuſs an Baryt ausgesc hellgelbe Lsg. mit Thonerde digeriert. Der Verdampfungsrückstand des a ein hellgelbes Pulver, enthält noch etwas Harz, welches bei Zusatz vo alkoh. Lsg. zuerst ausfällt. Die letzten Fällungen bestehen aus reinem, sinthin, welches aus verd. A. nach längerer Zeit in weiſsen, geruchlose schmeckenden, prismatischen Nadeln, F. 68°, erhalten wird. Das Absi

nel $C_{15}H_{30}O_4$. Es ist ein Glucosid. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 537—39. . Besançon. Ecole de Pharm.) HESSE.

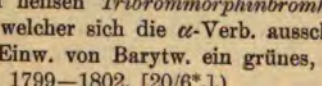
J. Herzig u. **H. Meyer**, *Zur Kenntnis des Pilocarpidins.* Die Vff. weisen nach, das Pilocarpidin aus Pilocarpin mit dem aus Jaborandiblättern gewonnenen nicht tisch ist, wie dies auch aus dem Jahresbericht von MERCK für 1897 hervorgeht. Überführung des Pilocarpins in das sogenannte Pilocarpidin geht beim Schmelzen Gewichtsverlust vor sich, wie schon PETIT und POLONOWSKY (Bull. Soc. Chim. **1897**. 554 u. 702; C. **97**. II. 131 u. 361) nachgewiesen haben. Das so erhaltene rhydrat enthält nach den Bestimmungen der Vff. noch eine Methylgruppe am kstoff, während das beim Pilocarpidin nicht der Fall ist. Zur Sicherheit stellten Vff. noch die Golddoppelsalze beider Verbb. dar u. unterwarfen beide der Methylmmung, welche ebenso die Nichtidentität ergab. Golddoppelsalz des Pilopidins, $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Aus 15%iger Salzs. umkrystallisiert, F. 120 .24° (MERCK, 125—128°) Methylbestimmung negativ. Golddoppelsalz des gewandelten Pilocarpins, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Aus Chlorhydrat vom 24° dargestellt u. aus Salzs. umkrystallisiert. F. 151—156° (MERCK, 153—158°). ylbestimmung ergab die Ggw. einer CH_3—N-Gruppe. (Monatshefte f. Chemie 56—59. 31/3. [17/2*.] Wien. I. chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

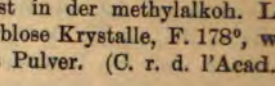
G. André, *Über einige basische Derivate des Piperidins.* Das *Äthylendipiperidin*, $_{10}N)_2C_2H_4$, entsteht beim Kochen von 1 Mol. Äthylenbromid mit 2 Mol. Piperin Ggw. von wss. KOH, farbloses Öl, schwacher Piperidingeruch, Kp_{760}. 261°, 0,9364, erstarrt nicht bei —23°. — Dichlorhydrat, $C_2H_4Cl \cdot (C_5H_{11}N)_2$, wird beim tz von 1 Mol. Äthylenchlorid zu 2 Mol. Piperidin erhalten, weiße Nadeln, wl. . — Das *Äthylendipiperidinhydrat*, $(C_5H_{10}N)_2C_2H_4 + 3H_2O$ entsteht bei Einw. H_2O auf die Base, schöne Krystalle, welche beim Erhitzen in die Komponenten llen. — *Methyläthylendipiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot CH(CH_3)CH_2 \cdot C_5H_{10}N$, wird durch ündiges Kochen von 1 Mol. Propylenchlorid mit 2 Mol. Piperidin in Ggw. von KOH dargestellt, Kp_{745}. 268—269°, D_{16}. 0,9225, giebt bei Einw. von W. ein t. Hydrat. — *Trimethylenpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_{10}N$, aus Trimethylenbromid u. Piperidin erhalten, Kp_{752}. 278—279°, D_{16}. 0,9183. — *Trimethylendipiperidinhydrat*, $C_3H_6(C_5H_{10}N)_2 + 8H_2O$, leicht zers. Krystalle. — *Trimethylenoldipiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_5H_{10}N$, durch Erhitzen von Piperidin mit Dibromhydrin in Gegenwart von KOH dargestellt, Kp_{15}. 171—172°, D_{15}. 0,9812. — *Hydroläthylendipiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2(CH_2OH) \cdot C_5H_{10}N$, aus β-Dibromhydrin Piperidin gewonnen, Kp_{23}. 178—180°, D_{15}. 0,9877. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. —99. [20/6.].) HESSE.

H. Causse, *Über die Bromderivate des Morphins.* Das *α-Tetrabrommorphinhydrat*, $C_{17}H_{15}Br_4NO_3 \cdot HBr$, wird durch Erhitzen von 200 g HBr, D. 1,5, mit Morphin auf dem Wasserbad und Zusetzen einer Lsg. von 20 g Br in 80 g HBr der zuerst entstehende Nd. nicht mehr verschwindet, und Abkühlung der Lsg. lten. Durch Behandlung des Rohprod. mit sd. Methylalkohol wird das Bromat in farblosen Krystallen, F. 218°, unl. in k. W., Methylalkohol, Chlf., zl. in W. u. A. gewonnen. — *β-Tetrabrommorphinbromhydrat*, wird durch Zusatz von zu den Mutterlaugen der *α*-Verb. oder durch Zusatz von Br zu einer Lsg. von phin in Chlf., Ä. oder W. und Vigerieren mit verd. Natriumdisulfitlsg. gewonnen, , unschmelzbare Krystalle, unl. in k. W., ll. in Methylalkohol, Aceton u. A. — *brommorphin*, $C_{17}H_{15}Br_4NO_3 \cdot 2H_2O$, wird durch Fällung der wss. Lsg. des romhydrats mit Soda u. Umkryst. aus A. in Form schwachblau gefärbter, unelzbarer Krystalle erhalten. — Tetrabrommorphinsulfat, $(C_{17}H_{15}Br_4NO_3)_2H_2SO_4 \cdot$, mikroskopische, unschmelzbare Krystalle, unl. in W., A., Ä. — Tetrabrom-

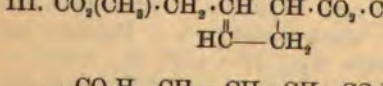
morphinoxalat, farblose Krystalle, unl. in W. u. A. Das Tetrabrom
auch als S. funktionieren. Versetzt man die wss. Lsg. der α-Verb
oder ammoniakal. $BaCl_2$ so entsteht die *Barytverbindung des Tetral*
$C_{17}H_{15}Br_4NaO_3\frac{BaO}{2}\cdot H_2O$, farblose, leicht veränderliche Krystalle, un
l. in Alkohol und Aceton. — *Tetrabrommorphinbromhydrat*, $(C_{17}H_{16}Br_2$
wohl heifsen *Tribrommorphinbromhydrat*), ist in der methylalkoh. L
aus welcher sich die α-Verb. ausscheidet, farblose Krystalle, F. 178°, w
bei Einw. von Barytw. ein grünes, amorphes Pulver. (C. r. d. l'Acad.
126. 1799—1802. [20/6*.].)

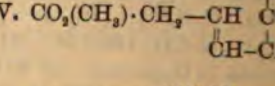
Richard Willstätter, *Über die Konstitution der Spaltungsprodukt
und Cocaïn.* (III. Mitteilung über *Tropinsäure*; vergl. Ber. Dtsch. ch
2277. 3271; C. **95**. II. 724; **96**. I. 445 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**
I. 113.) *Piperylendicarbonsäure*, $C_5H_8(CO_2H)_2$, die durch erschöpfende
nach der HOFMANN'schen Methode aus *Tropinsäure*, $C_8H_{13}NO_4$, entste
der Reduktion mit Natriumamalgam in kohlensaurer alkal. Lsg. eine *C*

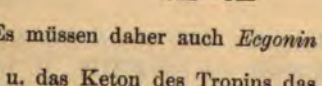
I.


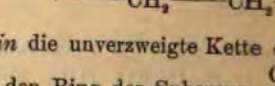
II.


säure, $C_7H_{10}O_4$, in ätzalkal. Lsg. dagegen neben einer *isomeren Olefind*
$C_7H_{10}O_4$, eine gesättigte S. die *normale Pimelinsäure*, $C_7H_{12}O_4$. Die
mit normaler Kette zwingt zur Abänderung der Formel der Tropins. u
ihr in Zusammenhang stehender Verbb. Es ist demnach *Tropinsäure*
säureesterjodmethylat II., *Methyltropinsäureester* III., *Methyltropinsäured*
jodmethylat IV., *Piperylendicarbonsäure* V.

III.


IV.


V.


VI.


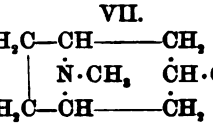
Es müssen daher auch *Ecgonin* und *Tropin* die unverzweigte Kette
säure u. das Keton des Tropins das *Tropinon* den Ring des Suberons,
enthalten.

Durch Jodwasserstoff entsteht aus *Piperylendicarbonsäure* eine d
$C_7H_{10}O_4$, diese ist aber einbasisch und wahrscheinlich das *Lakton* der γ-
säure, $CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO$.

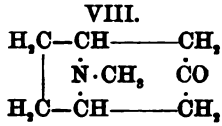
Über die Konstitution von Tropin und Ecgonin. Das Ket
pins, das Tropinon enthält nach seinen Rkk. neben der Carbonylgruppe zw
das Tropin daher die Gruppe $\equiv C-CH_2-CH(OH)\cdot CH_2\cdot C\equiv$, ferner ent
unverzweigten Siebenerring des Suberons, die Konstitution des *Tropins* ist
Die Verbb. der Tropingruppe enthalten also einen N-Methylpyrrolidink
niert mit einem N-Methylpiperidinkern, die äufsere Peripherie besteht
Ring von sieben Kohlenstoffatomen. Es ist zu formulieren: *Tropin* (und

ere *ψ-Tropin*) VII., *Tropinon* (Tropanon) VIII., *Tropidin* (*Tropen*) IX., *Hydro-idin* (*Tropan*) X. *Ecgonin* ist XI. oder XII., *α-Cocaïn*, aus Tropinon synthetisch onnen, XIII. Schwieriger verständlich ist nur die Spaltung des *Tropinsäure-ylesterjodmethylats* durch Kaliumhydroxyd in Ameisens., Adipins. u. Dimethyl-

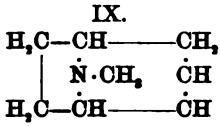
VII.



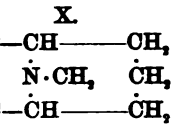
VIII.



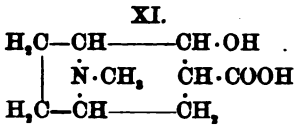
IX.



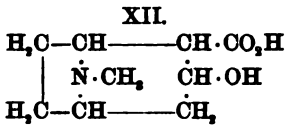
X.



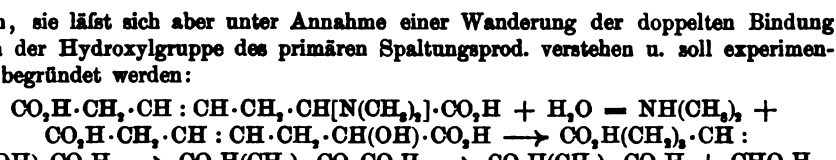
XI.



XII.



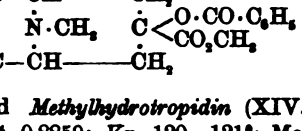
n, sie läfst sich aber unter Annahme einer Wanderung der doppelten Bindung der Hydroxylgruppe des primären Spaltungsprod. verstehen u. soll experimen- begründet werden:



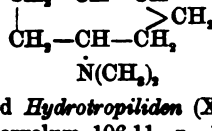
Auch die B. von Pyridinderivaten aus Tropin und Ecgonin (vergl. LADENBURG, HE, WILLSTÄTTER) erklärt die neue Formel gut, ebenso die Ähnlichkeit zwischen cetonamin und Tropinon.

Über die stickstofffreien Spaltungsprodd. von Tropin u. Ecgonin. Konstitution dieser KW-stoffe, Aldehyde, Ketone und SS. läfst sich durch die en Tropin- u. Ecgoninformeln besonders gut erklären; sie entstehen meist durch methylatspaltungen, und zwar entweder unter intermediärer B. von dimethyl-ridinähnlichen Zwischenprodd., die dann bei erneuter Behandlung mit Jodmethyl Spaltung die stickstofffreien Prodd. liefern (Jodmethylate von Hydrotropidin, idin, Tropin, Hydroecgonidinester) oder direkt (Jodmethylate des Tropinons, Ecgo-sters und Anhydroecgoninesters). Es entstehen bei der Spaltung Abkömmlinge s ungesättigten Kohlenstoffsiebenringes: aus Hydrotropidinmethylammoniumhydr-

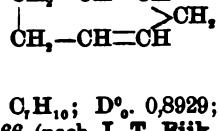
XIII.



XIV.

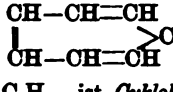


XV.

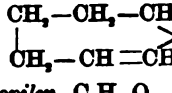


d *Methylhydrotropidin* (XIV.) und *Hydrotropiliden* (XV.), C_7H_{10}; D^0_0. 0,8929; . 0,8859; Kp. 120—121°; Molekularvolum 106,11, n_α 1,500 66 (nach **J. T. Rijk-n**); ist wahrscheinlich identisch mit dem *Heptamethylenterpen* von MARKOWNI-F (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **95**. I. 285).

XVI.



XVII.



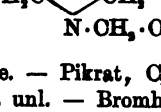
Tropiliden, C_7H_8, ist *Cycloheptatrien* (XVI.), *Tropilen*, $C_7H_{10}O$, *Cycloheptenon* $(\alpha\beta)$ (XVII.). Die Formel des *Dihydrobenzaldehyds* (EICHENGRÜN und EINHORN, BIG's Ann. **281**. 308) bleibt bestehen, ist aber durch intermediäre B. eines unbe-digen *Cycloheptadienons*, das sich durch einen pfefferminzähnlichen Geruch ver- leicht verständlich.

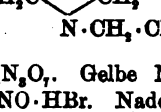
Die *p-Methylendihydrobenzoësäuren*, $C_7H_7 \cdot CO_2H$, sind als *Cycloheptatriencarbonsäuren* oder *Tropilidencarbonsäuren* anzusprechen; die *Hydrotropilidencarbonsäure*, $C_7H_9 \cdot CO_2H$, als *Cycloheptadiencarbonsäure*. Es stimmen hiermit die Ähnlichkeiten ihrer Hydrierungsprodd. mit der *Cycloheptan-* und *Cycloheptancarbonsäure* (vergl. BUCHNER und JAKOBI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 399; C. **98**. I. 839). Vf. macht auf die Ähnlichkeit der *β-Isophenylessigsäure* von BUCHNER und LINGG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 402; C. **98**. I. 839) mit der *p-Methylendihydrobenzoësäure* aus Ecgonin vom F. 55—56° aufmerksam.

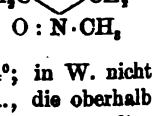
Experimentelles. *Tropinsäure* gewinnt man vorteilhafter durch Fällung der Chroms. und Schwefels. mit $Ba(OH)_2$ u. Zerlegung ihres Bariumsalzes. — *Piperylendicarbonsäure* wird durch Natrium in A. nicht reduziert; durch Na-Amalgam bei Ggw. von CO_2 entsteht *Dihydropiperylendicarbonsäure*, Heptandisäure, $C_7H_{10}O_4$. Prismatische Krystallaggregate aus W., F. unscharf 91°; sll. in h. W. und A., ll. in k. W. Entfärbt Permanganat in Sodalsg. sofort; addiert 2 Atome Brom. *Dibromid*, $C_7H_{10}Br_2O_4$, Prismen aus konz. Ameisens.; F. 130°; sll. in A., unl. in W. — Bei Ggw. von NaOH und durch wiederholte Behandlung mit Na-Amalgam entstehen aus Piperylendicarbons. *normale Pimelinsäure* und eine zweite *Dihydropiperylendicarbonsäure* (wenig), $C_7H_{10}O_4$; blumenkohlartig verzweigte Aggregate; F. 120—121°; sehr leicht löslich in W. und A. *Dibromid*, $C_7H_{10}Br_2O_4$, farblose, glänzende Spiefse aus Ameisens.; F. 140°; wl. in k. W. Die normale *Pimelinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, wurde durch Vergleich mit der aus Salicyls. gewonnenen S. und durch Vergleich mit den möglichen isomeren SS. identifiziert.

Die Reduktion von Piperylendicarbonsäure mit Jodwasserstoff (D. 1,7) bei 170—180° liefert eine *Laktonsäure*, $C_7H_{10}O_4$. Büschel glänzender Nadeln aus Bzl.; F. 82,5°; K. 0,002 72 (ROTHMUND); sll. in W., A., Aceton, Chlf., zl. in h. Bzl., wl. in k. Bzl., fast unl. in Lg. Läfst sich unzers. verflüchtigen, wird von Acetylchlorid nicht angegriffen, ebenso von $KMnO_4$. Die S. titriert sich in der Kälte einbasisch, nach dem Erhitzen mit NaOH zweibasisch. Das Silbersalz ist ll. in W. *Silbersalz* der *Oxypimelinsäure*, $C_7H_{10}O_5Ag_2$, flockiger, leicht beständiger Nd., ll. in h. W. Das Natriumsalz dieser S. giebt mit $CuSO_4$, $Zn(COCH_3)_2$, $CdSO_4$ in der Kälte keinen, in der Wärme einen flockigen, krystallinischen Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1534—53. 27/6. München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) RASSOW.

W. Wernick u. **R. Wolffenstein**, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf N-alkylierte Piperidinbasen.* Bei der Einw. von 3%ig. H_2O_2 auf N-Methylpiperidin, $C_5H_{10}N(CH_3)$, erhielt MERLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3123) eine Base $C_6H_{13}NO$, die er Oxymethylpiperidin nannte und gemäfs I. formulierte. Auf gleichem Wege gelangten Vff. vom N-Äthylpiperidin aus zu der homologen Base $C_7H_{15}NO$, die sich aber von dem gleich zusammengesetzten Piperäthylalkamin von LADENBURG, (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1877; C. **81**. 620), dem, seiner B. aus Piperidin und Glykolchlorhydrin, $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, nach, sicher Formel II. zukommt, als völlig verschieden erwies. Das von den Vff. erhaltene Prod. bildete äufserst hygroskopische Krystalle, deren Lsg. weder FEHLING'sche Fl., noch Ag-Lsg. redu-

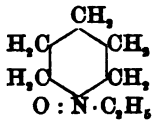
I. 

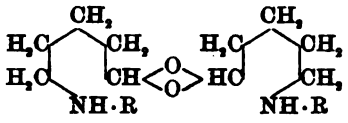
II. 

III. 

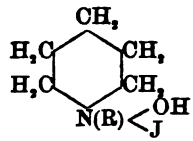
zierte. — Pikrat, $C_7H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln; F. 142—144°; in W. nicht ganz unl. — Bromhydrat, $C_7H_{15}NO \cdot HBr$. Nadeln aus Aceton + Ä., die oberhalb 55° leicht Br abgeben. — Jodhydrate: Basisches, $C_7H_{15}NO \cdot {}^1/_2 HJ$. Luftbeständige

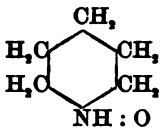
n; F. 95°. — Neutrales, $C_7H_{15}NO \cdot HJ$. Zerfließt leicht an der Luft. — Pt-d gab weder in alkoh., noch in wss. Lsg. einen Nd. — Beim Erhitzen mit Salzs. im Rohr auf 220° oder beim Überleiten von HCl-Gas über die auf 180 30° erhitzten Basen $C_6H_{13}NO$ u. $C_7H_{15}NO$ wurde der O herausgenommen unter ildung von N-Methyl-, bezw. N-Äthylpiperidin. — Die Basen reagierten weder enzoylchlorid, noch mit Benzolsulfochlorid; ihr passives Verhalten gegen N_2O_3

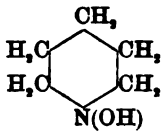
IV. 

V. 

ihre tertiäre Natur. — Beim Erhitzen für sich zerfielen die Verbb. mit explo-tiger Heftigkeit; die Base $C_6H_{13}NO$ ergab neben Verharzungsprodd. N-Methyl-din, die Base $C_7H_{15}NO$ spaltete sich dagegen der Hauptsache nach in *Äthylen*, CH_2, und *δ-Aminovaleraldehyd*, $HOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (Wolffen-, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2777; C. **92**. II. 791. — Benzoylverb. Nadeln g.; F. 65°. — Chlorhydrat, $C_5H_{11}NO \cdot HCl$. F. 141°). — Berücksichtigt man daß den Basen der O auch durch Reduktionsmittel leicht entzogen wird, und dieselben aus KJ-Lsgg. J abscheiden, so ergiebt sich, daß die Konstitution Substanzen eine superoxydartige sein muß; die Base $C_6H_{13}NO$ ist demzufolge *hylpiperidinoxyd* (III.), die Base $C_7H_{15}NO$ *N-Äthylpiperidinoxyd* (IV.) zu n. — Da die Verbb. monomolekular sind, muß auch Formel V. des Superoxyd-

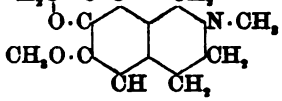


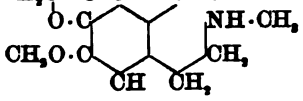
VII. 

VIII. 

ausgeschlossen werden. — In den Salzen, welche kein J aus KJ-Lsg. abzu-en vermögen, liegen dagegen Hydroxylaminderivate der Formel VI. vor. — das Studium dieser Basen ist auch die Bild. des γ-Aminovaleraldehyds aus din unter der Einw. von H_2O_2 aufgeklärt; man hat hier als Zwischenprod. ein Piperidinoxyd (VII. oder VIII.) anzunehmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. -61. 27/6. [14/2.*] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) Stelzner.

. **Bandow** u. **R. Wolffenstein**, *Elektrolytische Darstellung des Hydrocotarnins. Darstellung des Hydrocotarnins* (I.) *aus dem Cotarnin* (II.) gelingt sehr leicht, man 30 g Rohcotarnin in 170 g verd. Schwefels. (1 : 5) l. u., unter Anwendung t-Elektroden u. verd. Schwefels. als Anodenfl., mit einem Strom elektrolysiert,



II. 

Dichte an der Kathode ca. 3,5 Ampère beträgt, während die Badspannung 3 Volt ist. Die Rk. ist beendigt, sobald NH_3 rein weißes Hydrocotarnin vom fällt. — Auch die Überführung von *Hydrastinin*, $C_{11}H_{13}NO_2$, in *Hydro-stinin*, $C_{11}H_{13}NO_2$, ließ sich nach dem gleichen Verf. mit gutem Erfolge be-telligen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1577—78. 27/6. [16/6.] Organ. Lab. der Tech. Hochschule. Berlin.) Stelzner.

A. Panormoff, *Über das Globulin des Hühnereieiweifses.* Das Weifs
Eiern wird mit $^1/_8$—$^1/_4$ fl. W. verdünnt, durch Kattun gefiltert, mit
Vol. einer gesättigten Am_2SO_4-Lsg. versetzt und einen Monat stehen g
Nd. wird zwischen Fliefspapier abgepreft, mit halbgesättigter Am_2SO_4
zogen und in einer flachen Schale ausgestellt. In einer Woche schied
aus mikroskopischen Nadeln bestehend, aus. Derselbe besitzt im mitt
—23,9°. — Bei Einfrieren des Weifsen (230 ccm) Auftauen, Versetzen
ges. Am_2SO_4-Lsg., Abfiltrieren der leichten Trübung, Abpressen des
weiterer 130 ccm Am_2SO_4-Lsg. auffallenden Nd., Ausziehen des letzteren
sättigter Am_2SO_4-Lsg. und Krystallisierenlassen des Auszuges erhält n
feine Nädelchen $[\alpha]_D = 24{,}2°$. — Das so erhaltene *kryst. Globulin*
0,2% HCl dialysiert, und die *HCl-Verbindung* mit A.-Ä. ausgefällt; Z
50,80% C; 7,392% H; 15,13% N; 2,84% Cl; 1,66% S; $[\alpha]_D = 41{,}8$—5
2stündig. Erhitzen mit 0,2 HCl erhält man eine Lsg.: $[\alpha]_D = 79{,}$
A.-Ä. ausgefällte Substanz, in h. W. ll., enthält: 50,65% C; 6,85% H
2,58% Cl; 1,6% S. Das so erhaltene Globulin ist allen seinen Eige
seinem Verhalten nach mit dem kryst. Albumin identisch; Vf. hält d
für ein Gemisch eines noch unbekannten Körpers mit kryst. Albumin.
phys.-chem. Ges. **29**. 22—27. Kasan.)

Huppert, *Über den Noël-Paton'schen Eiweifskörper.* Vf. hat die
gesprochen (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 500; C. **97**. I. 715), dafs der von
im Harn beobachtete krystallisierte Eiweifskörper Heteroalbumose sei.
der von Noël-Paton zur Verfügung gestellten Substanz hat jedoch
sie verschieden von Heteroalbumose ist und sich wie Serumglobulin ve
Globulin besitzt einen dem des Fibrinogens sehr naheliegenden Koag
(58—59°), ist aber nicht mit diesem identisch, da es durch Blut nicht z
gebracht werden konnte. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **36**. 481—83. 9/7.)

F. Blum u. **W. Vaubel**, *Über Halogeneiweifsderivate.* II. Vff. fa
2 Jahren fortgeführten Unterss. in folgende Sätze zusammen: 1. Die
besitzen eine besondere Affinität zu den Halogenen; so beginnt Eiwei
mit Halogenen in Berührung kommt, sich mit demselben umzusetzen. —
Umsetzung entstehen neben reichlichen Mengen von Halogenwasserstoff
fest intramolekular substituierte Eiweifskörper (Halogeneiweifs). — 3
seitigung des jeweils bei der Halogenierung entstehenden Halogenwass
das Eiweifsmolekül für weitere Halogensubstitution zugänglich gemach
dieser Halogenierung in dauernd neutraler Lsg. gelangt man zuletzt z
weifssubstanzen mit konstantem Gehalt an intramolekular gebundenem
damit zu Vergleichszahlen für die molekulare Gröfse der einzelnen
sowie ihrer Derivate. — 5. Die Halogenatome treten in einen im Eiwei
haltenen, mit einer Hydroxylgruppe versehenen Benzolkern ein; einige B
sprechen dafür, dafs das Eiweifsmolekül mindestens zwei Halogenatome
vermag. — 6. Mit dem Eintritt des Halogens in jenen Benzolkern ver
positive Ausfall der Millon'schen Rk. — 7. Das Verschwinden des p
falles der Millon'schen Rk. ist durch den Eintritt der Halogenatome
zolkern bedingt; die Hydroxylgruppe bleibt dabei unversehrt. — 8. Der
sche Rk. hervorrufende Komplex läfst sich von dem schwefelhaltigen A
weifsmoleküls trennen. Beide Teile bewahren dabei die hauptsächlichs
Eiweifssubstanzen, so unter anderem auch die positive Biuretrk. — 9.
molekül sind mindestens zwei die Biuretrk. verursachenden Gruppen vo
eine wird durch die Halogenierung unwirksam gemacht, während die a
selben intakt bleibt. Spaltet man das Eiweifsmolekül mit Alkalien, s

weite die Biuretreaktion gebende Gruppe an dem schwefelhaltigen Abspaltungs-
kt.

xperimenteller Teil. I. Halogenierung ungespaltener Produkte.
ierung. Die von Verunreinigungen befreite wss. oder schwach alkal. Lsg. des
s (Eiereiweifs, Caseïn, Myosin, Fleischsomatose, Nucleïn, Schilddrüsenjodeiweifs)
mit Natriumbicarbonat im Überschufs versetzt, hierzu Jod in fester Form oder
. gegeben, das Gemisch auf ca. 50° erwärmt, und nach beendigter Jodierung
Stunden die erhaltenen Prodd. von anhaftendem Jod gereinigt. Die Prodd.,
gelbliche Pulver, geschmack- und geruchlos, in W. und absolutem A. unl. mit
, Jod, zeigten keine MILLON'sche Rk. b. Bromierung. c. Chlorierung. —
paltung und Halogenierung der gespaltenen Produkte. Das Eiweifs-
ül zerfällt bei der alkal. Spaltung der Hauptsache nach in einem aschehaltigen
nen Teil (ca. 3%), einen mit S. fällbaren Teil, der MILLON'sche und Biuretrk.
einen mit A. fällbaren etwas geringeren Teil, der Biuretrk. deutlich purpur-
u. MILLON'sche Rk. schwach giebt, u. einen in absolutem A. l., nach Senföl
nden Teil (ca. 5%) von höherem Schwefelgehalt, der ebenfalls Biuretrk., u.
neist mehr violettrot giebt. Jodierung von unter Druck in wss. Lsg. behan-
Caseïn, bezw. Eiereiweifs lieferte Spaltungsprodd. Zur Einführung von Fluor
Eiweifsmolekül benutzten Vff. den elektrischen Strom, indem von Globulin
es Eiweifs in einer Lsg. von Fluorammonium mit oder ohne Diphragma elek-
ert wurde. — III. Vergleich der gespaltenen und ungespaltenen
ukte. Der Sauerstoffgehalt und damit der Säurecharakter nimmt bei den ge-
nen Prodd. zu, der Schwefelgehalt wird schon durch die Halogenierung der un-
tenen Prodd. zu, der S-Gehalt wird schon durch die Halogenierung der un-
tenen Prodd. verringert, der Gehalt an C, N und H bleibt sich gleich. Der
engehalt ist bei vollständig gespaltenen Präparaten fast doppelt so hoch, als bei
paltenen, aus der Höhe des Halogengehaltes läfst sich mithin der Grad der
ng feststellen. Die ungespaltenen Präparate sind geschmacklos, quellen mit
nd unl. in W. u. A., die gespaltenen zeigen einen schwach bitteren Geschmack,
l. in verd. 80%ig. A. — IV. Sitz des Halogens und der MILLON'sche Rk.
tudierten bei den verschiedensten substituierten Phenolderivaten das Eintreten
ILLON'schen Rk. u. kommen auf Grund ihrer vergleichenden Unterss. zu dem
s, dafs thatsächlich mindestens 2 Atome Halogen in das Eiweifsmolekül ein-
u. zwar in die o-Stellung zu der Hydroxylgruppe des Benzolkerns, der das
n bei der Spaltung lieferte; in andere Kerne des Eiweifsmoleküls scheint kein
en einzutreten. — V. Biuretprobe und Rk. von ADAMKIEWICZ. Auf Grund
uretprobe nehmen Vff. zwei Gruppen im Eiweifsmolekül an, denen die Ent-
g der Biuretprobe zuzuschreiben ist. Der einen Gruppe wird die Reaktions-
eit durch Halogenierung entzogen, der anderen dagegen nicht. Vff. ziehen auch
k. von ADAMKIEWICZ — Auftreten einer Rotfärbung auf Zusatz von konz.
zu einer Eg.-Lsg. der betreffenden Substanz — mit zur Unters. heran. —
Molekulargröfse der Halogeneiweifsverbindungen. Das Verhältnis
olekulargröfse der verschiedenen Eiweifskörper und ihrer Spaltungsprodd. läfst
urch die Darst. der völlig gesättigten Halogenverbb. derselben feststellen, in-
as Halogenbindungsvermögen mit zunehmender Spaltung gleichmäfsig zunimmt.
der Annahme, dafs 2 Atome Halogen in das Eiweifsmolekül bei vollständiger
ng eintreten, berechnen Vff. für die Molekulargröfsen der betreffenden Körper
le Werte:

	Jod	Mole
Eiereiweifs und Caseïn	6—7%	
Myosin	11%	
Nucleïn	7%	
Albumosen, Peptone u. andere Spaltungsprodd.	10—15%	u. ein ca.

Vff. weisen zum Schlufs auf das physiologische u. therapeutische das der Halogenierungsprozefs und mit ihm die Halogeneiweifskörper überträger verdienen. Verss. mit „Jod", „Brom" und „Chloralbacid" überall, wo im Körper Halogen frei wird, neben Halogenwasserstoff H körper auftreten, die ihrerseits wieder, sobald sie in den Kreislauf ge die oxydierenden Mittel des Organismus unter Abspaltung von Halo werden. (J. pr. Chem. [2] **57**. 365—96. 4/6. Mediz. Lab. Blum. Frankf. a

A. C. Chapman, *Das ätherische Öl des Hopfens.* Durch Destillatio mit Wasserdampf entsteht ein ätherisches Öl, dessen D^{15}_{15}. zwische 0,8802 schwankt, ein Drehungsvermögen von +0,40 bis +0,58 hat, neutral reagiert, schwefelfrei ist und beim Abkühlen auf —20° zähflüs krystallinisch wird. 1 Teil Öl ist l. in 20000 Teilen Wasser, 93% ig. Öl. Durch fraktionierte Destillation läfst sich eine Fraktion vom D^{20}_{20}. 0,799, welche ein Gemenge von zwei ungesättigten KW-stoffen, d pene sind, eine an Geraniol erinnernde Fraktion u. eine im wesentlich Sesquiterpen, dem *Humulen*, $C_{15}H_{24}$, Kp. 263—266°, D^{15}_{15}. 0,9001, Molel 66,2, bestehende Fraktion gewinnen. Die ungesättigten KW-stoffe und absorbieren sehr leicht O unter B. eines harten, farblosen Harzes. B gang des Öles in den zähflüssigen Zustand soll sich, wie man gewöh Valeriansäure bilden, u. durch diese soll der käsige Geruch des alten vorgerufen werden. Wie Vf. darlegt, findet zwar eine Oxydation des Ö B. von Valerians. statt. Auch bei künstlichen Oxydationen des Öles u lens wird keine Valerians. erhalten. Extrahiert man aber Hopfen und oxydiert den Verdampfungsrückstand mit $KMnO_4$, so entsteht — Im Gegensatz zu anderen Angaben fand Vf., dafs weder das Hopfen seiner Bestandteile eine antiseptische Wirkung besitzt. Das beim Hop Würze erteilte Aroma kommt weniger von dem ätherischen Öl des Ho harzigen Prodd. her, welche aus dem Öl entstehen und mit Wass flüchtig sind. Dieselben haben einen ähnlichen Geruch wie das Öl s of the Fed. Inst. of Brewing **1898**. No. 3. 224; Z. ges. Brauw. **21**. 3

Flatau u. Labbé, *Über die Säure der Geraniumöle. Aus indische* gewinnt man durch Verseifen mit 5%iger alkoh. KOH-Lsg. eine *Sä* F. 28,2°, — Ag-Salz, $C_{14}H_{27}O_2Ag$, weifsgelber Nd., F. 191—192°, un Ca-Salz $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ca$, weifses Pulver. — Cu-Salz, $(C_{14}H_{27}O_2)_2Cu + H_2$ Pulver, F. 74—75°, verliert beim Erhitzen Krystallw. und wird viole ist gesättigt, dieselbe ist also eine *isomere Myristinsäure*. — In der welcher diese neue S. ausgefällt wird, sind geringe Mengen *Buttersäure* vorhanden. — Schimmel & Co. (Oktoberbericht 1894) geben an, dafs Geraniumöl Caprons. vorhanden ist. Da obige neue S. sehr leicht Ge so kann man annehmen, dafs die von Schimmel & Co. isolierte, ölige S von Geraniol mit der neuen S. $C_{14}H_{28}O_2$ gewesen ist. — *Bourbongera* eine freie S. von sehr angenehmem Geruch. Dieselbe *Säure*, $C_{10}H_{18}O$

0,5—1%) ist auch noch verestert in Bourbonöl vorhanden. Die S. ist unl. in W. giebt ein gelblichgraue Ag-Salz, $C_{10}H_{17}O_2Ag$, F. 158°. — Durch Bromieren der ntsteht ein öliges Prod. — $BaCl_2$ giebt mit der ammoniakal. Lsg. der S. keinen auch nicht beim Kochen. — Außer dieser S. sind noch *Essigsäure* u. geringe gen *Valeriansäure* im Bourbonöl vorhanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. —79. [27/6*.].) HESSE.

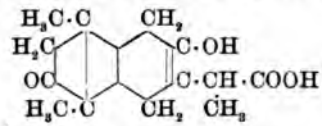
J. Herzig u. F. Schiff, *Studien über die Bestandteile des Guajakharzes. II. Abhandlung.* **Das *Pyroguajacin*, ein Zersetzungsprod. der Guajakharzs. besitzt, wie die nachweisen eine Methoxylgruppe. Die Werte dieser Bestimmung, sowie erneute fältige Verbrennungen des Pyroguajacins und seines Acetylderivats (Aus guajacin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Flache, glänzende Nadeln A. F. 122—124°) und Molekulargewichtsbestimmung machen für das Pyroguadie Formel $C_{18}H_{14}O_2$ wahrscheinlich. Auch das Verhältnis das Pyroguajacins *Guajen* $C_{13}H_{12}$ erklärt sich aus dieser Formel ungezwungen, indem ersteres als omethoxymonooxyguajen anzusehen ist. Die Spaltung der Guajakharzs. würde wenn man annimmt, daſs die beiden Zersetzungsprodd. sich direkt bilden, einso darstellen:

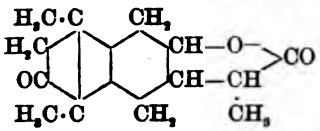
$$\underset{\text{Guajakharzsäure}}{C_{20}H_{26}O_4} = \underset{\text{Guajakol}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Pyroguajacin.}}{C_{18}H_{14}O_2} + H_4.$$

Verss., den hydrischen Charakter der Guajakharzs. durch Oxydation nachzuweisen, ben kein sicheres Resultat. Bei der Äthylierung der Guajakharzs. wurde *Diguajakharzsäure*, $C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2$ erhalten. Weiſse flache Nadeln oder tchen aus A. F. 100—102°. Im Vakuum unzersetzt flüchtig. Giebt mit Joderstoff Norguajakharzs. (Monatshefte f. Chemie **19**. 95—105. 30/4. [17/3*.] Wien. hem. Lab. der Univ.) POSNER.

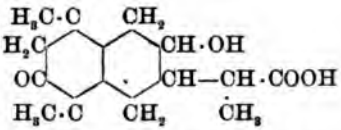
Edgar Wedekind, *Über stickstoffhaltige Derivate der Santonsäure.* Die *Santäure* (I.), welche man sich am besten durch 12-stündiges Kochen von 100 g Santn (II.) mit 130 g Baryt in konz. wss. Lsg. darstellt, reagiert, im Gegensatz zur tonins. (III.), in alkal. Lsg. mit Benzoldiazoniumchlorid, $C_6H_5 \cdot N(:N) \cdot Cl$ unter er ihrer Konstitution nach noch unaufgeklärten *Disaxosantonsäure*, $C_{27}H_{28}N_4O_4$.

I.





III.



e Verb. ist gelb und schm., mehrmals aus k. verd. A. umkrystallisiert, bei 125 130°; ll. in Alkalien, NH_3; das Ag-Salz ist gelbgrün; bei der Reduktion mit l, + HCl entsteht eine tiefrote Fl., aus welcher W. einen leuchtend roten Nd. ; von letzterem Körper, welcher wahrscheinlich eine primäre Base ist, wurde aus wss. Lsg. ein gleichfalls rotes Pt-Salz erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1680 1682. 11/7. [20/6.] Chem. Lab. d. Polytechnikums Riga.) STELZNER.

M. Konowaloff, *Neue Verbindungen vom Aluminiumhalogensalzen mit organischen Substanzen. Synthese von Thioverbindungen.* Mitteilung I. Über das im enden mitgeteilte hat Vf. bereits früher eine kurze Mitteilung gebracht (Journ.

russ. phys.-chem. Ges. **1893**. 36). — Eine Lsg. von Al_2Br_6 in CS_2, mit Äth versetzt und in einem beiderseitig ausgezogenen und geschlossenen Rohre lassen, trübt sich in 10—30 Minuten unter Ausscheidung eines schwer Öles, das nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Rk. ist Wärme-, noch Gasentw. begleitet. Das Rohr wird geöffnet, der flüssige In eines Gummiballes herausgepreſst, und die Krystalle im Rohre mit Äth gewaschen und dann bei 50—60° in einem CO_2-Strome getrocknet. Die *Verbindung* hat die Zus.: $AlBr_3 \cdot C_2H_4Br_2 \cdot CS_2$, leicht gelbliche Krystalle, der Luft leicht trüben und rauchen. In geschlossener Kapillare erhitzt, bis 120° unverändert und schmelzen unter Zers. bei 137—138°. Von Lösungsmitteln wird die Substanz nicht merklich gelöst; swl. in Acetylchl W. wird sie unter Zischen und Wärmeentwickelung zers.; es scheidet sich beim Abkühlen erstarrendes Öl aus, welches sich als *Äthylendithiokohle* $CO<\overset{S}{\underset{S}{>}}C_2H_4$, erwies, und alle für diese Verb. bereits von Guseman Ann. **126**. 269) angegebenen Eigenschaften besaſs; nur war F. 33—34°, st Zers. mit alkoh. NH_3 wurden erhalten: *Thioäthylenglykol* und *Harnst* wendet man in obiger Rk. C_2H_5Br statt $C_2H_4Br_2$, so scheidet sich erst ein *schweres Öl* aus; mit CS_2 ausgewaschen und bei 50° im CO_2-Strome zeigte es die Zus.: $(AlBr_3 \cdot C_2H_5Br)_2 \cdot CS_2$. Durch Zers. mit W. erhält ma selben *Diäthyldithiokohlensäureester*, $CO(S \cdot C_2H_5)_2$, bereits beschrieben v und Glutz (Berl. Ber. **1**. 166). — Wie die obigen verhalten sich gege von Al_2Br_6 in ClS_2 auch *Propylbromid*, *Bromoform*, *Propylenbromid* u *propan (Amylenbromid* reagiert sehr stürmisch unter Abspaltung von HBr. wenn auch bedeutend langsamer, verläuft die Wechselwirkung zwische 1. $AlCl_3$ und *Äthylenchlorid*, und 2. AlJ_3 und *Jodmethyl*, bezw. *Jodäth* russ.-chem. Ges. **30**. 12—22. [16/11. 97.] Moskau.)

Physiologische Chemie.

Gabriel Bertrand, *Biochemische Bildung der Sorbose.* Die Sorb ihrem Entdecker Pelouze nicht vergärbar. Wird der Saft von Vogel Zusatz von Hefe vergoren, so ist nach beendigter Gärung kein Zuck Phenylhydrazinprobe nachweisbar, obgleich die Fl. Fehling'sche Ls Demnach existiert die Sorbose nicht im Safte der Vogelbeeren. Sie entst Sorbit durch Einw. von Bakterien. Mit Hilfe der sich im Safte der entwickelnden Bakterien (wahrscheinlich identisch mit Bacterium xylinum sich mit guter Ausbeute aus Sorbit Sorbose gewinnen. (Ann. Inst. 385—99. 25/6.) S

Aimé Girard u. **Lindet**, *Über das Phlobaphen der Traube.* In ei Arbeit (Bull. des ministère de l'Agriculture **1895**. 694) haben Vf. üb einer harzigen Substanz in dem Traubenkamm, der Haut und den Ker Weitere Unterss. haben bewiesen, daſs das Prod. mit dem *Phlobaphen* anhydrid (vgl. Etti, Bull. Soc. Chim. Paris **26**. 413. **35**. 619. **40**. 542) Zur Darst. dieses Prod. werden Traubenkämme oder -kerne mit Ä. über einiger Zeit scheidet sich die Fl. in zwei Schichten. Die untere Schicht Kälte im Vakuum unter Anwendung von $CaCl_2$ verdampft, der Sirup setzt, wodurch das Phlobaphen ausgefällt wird. Dasselbe wird vom üb Tannin durch Waschen mit W. befreit, auf Thontellern abgepreſst u. getrocknet. Das Phlobaphen, $C_{34}H_{30}O_{17}$, ist ein braunes Pulver, swl. in k. l. in h. W., l. in A., Ä., Alkalien. Aus seinen Lsgg. wird es durch Br NH_4Cl gefällt, mit Eisensalzen giebt es eine grüne Färbung, es fällt A

s. — Aus der Bestimmung des Phlobaphens und des Tannins ergiebt eressante, physiologische Thatsache, dafs diese beiden Substanzen in den mmen eine konstante Summe bilden. Wird der Tanningehalt erniedrigt, r Phlobaphengehalt, u. umgekehrt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 583 HESSE.

Girard u. **Lindet**, *Über die Bestimmung der Äpfelsäure in den Trauben.* er freien und gebundenen Weins. genügt es nach BERTHELOT u. FLEURIEU, ein mittels eines Gemenges von A. u. Ä. zu fällen, $^1/_3$ der äth. Fl. mit eutralisieren u. die anderen $^2/_3$ der Fl. zuzugeben. Zur Abscheidung der wird dann der A. u. Ä. verdampft, Rückstand mit W. gekocht und mit Bleiacetat gefällt, filtriert u. das äpfelsaure Pb krystallisiert. Am folgenerden die Laugen in gleicher Weise behandelt, bis dieselben beim Abt mehr krystallisieren. Das Bleimalat wird dann getrocknet u. gewogen. malat in verd. Essigs., welche von der Rk. herrührt, l. ist, so mufs man er Operation die Acidität der Laugen bestimmen u. das in Lsg. gebliebene erechnen. Die folgende Tabelle giebt je nach dem Gehalt an Essigs. den b-Malat an:

eien Essigs. m Lauge	Bleimalat gel. in 100 ccm Lauge:	Menge der freien Essigs. in 100 ccm Lauge	Bleimalat gel. in 100 ccm Lauge:
1	0,10	0,73	0,18
0	0,13	0,90	0,20
5	0,16		

Chim. Paris [3] **19**. 585. 5/7.) HESSE.

Girard u. **Lindet**, *Über die progressive Entwickelung der Weintraube.* n Jahre 1895 die allmähliche Entwickelung der Weintraube in allen ihren ur Reifung studiert. Eine ausführliche Darlegung über diesen Gegenstand Bulletin du ministère d'Agriculture erscheinen. Bezüglich der Einzelorliegenden Darlegungen, welche sich über die Änderung der Zus. des mes und der Beere mit ihren einzelnen Teilen: Fleisch, Haut u. Kerne sei auf das Original verwiesen, da ein Auszug nicht möglich ist. (Bull. Paris [3] **19**. 585—88. 5/7.) HESSE.

issey, *Über die Anwesenheit des Emulsins in den Flechten.* Es gelang, zahl von Flechten (Cladonia pyxidata, Evernia furfuracea, Parmelia capera canina, Pertusaria amara, Physcia ciliaris, Ramalina fastigiata und nea barbata) ein dem Emulsin analog wirkendes Ferment nachzuweisen. Zweck wurden 0,4 bis 1,2 g der zerstofsenen Flechte bei 35° mit einer 2 g Amygdalin in 20 g Thymolwasser behandelt und destilliert. Das rde dann auf Blaus. mittels der Berlinerblaurk. geprüft. Das Ferment 0° zers. u. wirkt auch auf andere Glykoside wie Salicin u. Coniferin ein. Chim. [6] **7**. 577—80. 15/6.) v. SODEN.

s B. Osborne u. **George F. Campbell**, *Proteïde der Pferdebohne (Vicia* . Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 583—609; C. **96**. II. 435 und die folg. e Pferdebohne, Vicia faba, enthält gerade so, wie die Erbse und Linse , welche durch Salzlauge ausgezogen werden, das *Legumin*, *Vicilin*, *Le*die *Proteose*. Die 100fache Menge reinen W. entzieht den Bohnen 16% aus fast reinem Globulin besteht. Setzt man jedoch dem W. so viel , dafs der entstehende Auszug neutral reagiert, so erhält man 18% nicht nen Proteïds. Beide Auszüge rufen, auf reines W. geschichtet, an der telle der beiden Schichten eine wolkige Trübung hervor, die beim Um-

schütteln verschwindet. Im sauren Auszug entsteht auf Zusatz von Na licher Nd., der auf die Ggw. eines sauren Körpers hinweisen würde, wen Neutralisieren mit Baryt nur ein sehr geringer Nd. entstanden wäre. eine bedeutende Fällung hervor, die in verd. Salzlaugen l. ist. (Journ. A Soc. **20**. 393—405. Juni. [29/3.] Connecticut Agricult. Exp. Stat.) Dü

Thomas B. Osborne u. **George F. Campbell**, *Die Proteïde der* vorst. und folg. 2 Reff.) Aus dem Samen der Wicke läfst sich dur *Legumin*, *Legumelin* u. eine geringe Menge *Proteose*, jedoch im Gegens Linse u. Pferdebohne kein Vicilin gewinnen. (Journ. Americ. Chem. bis 410. Juni. [29/3.] Connecticut. Agricult. Exp. Stat.) Dü

Thomas B. Osborne u. **George F. Campbell**, *Die Proteïde der Pferdebohne und Wicke.* (Vgl. vorst. 2 u. folg. Ref.) Die Samen der Leguminosen enthalten alle *Legumin*, *Legumelin* und *Proteose*, die erst *Vicilin*.

Legumin: (Im Mittel C 51,72, H 6,95, N 18,04, S 0,41, O 22,8 proteïd, in der Wicke zu 10% des Mehls enthalten, in den übrigen dr mit Vicilin, und zwar in der Erbse zu über 10%, in der Linse zu 13% Pferdebohne zu über 17%. Von diesen drei Samen enthält die Pfe meisten, die Linse am wenigsten Legumin im Gemisch. Legumin ist ll. in Salzlauge, deren Lösungsvermögen rapid abnimmt, sobald der Sal 2% sinkt. Es fällt aus der Lsg durch Verdünnen, Dialyse oder Abkü ersten Fall scheidet es sich in Form einer klebrig, durchsichtigen Fl. beim Reiben unter W. in ein grobes Pulver verwandelt, in den beiden erfolgt die Abscheidung in Form von Sphäroiden, die zu einer plasti sammenballen. Gefällt wird Legumin ferner aus verd. Salzlsgg. durch durch Sättigen seiner Lsg. mit Na_2SO_4 bei 34°, nicht aber durch NaCl In reinem W. ist es unl.; die Möglichkeit, mit reinem W. dennoch den Samen extrahieren zu können, findet nach Ansicht der Vff. ihre einem Gehalt dieser Samen an sauren K-Salzen der Phosphors. oder org die im stande sind, eine entsprechende Menge Legumin zu lösen. Die L auf Lackmus stark sauer, auf Lackmoid alkal.; letztere Rk. rührt wahrs den sauren Kaliumphosphaten etc. her, da die an Proteïde gebundenen S moid nicht einwirken.

Die wss., nicht neutralisierten Auszüge der Pferdebohne machen (vg insofern eine Ausnahme, als sie durch NaCl gefällt werden, ein Verha die Vff. keine Erklärung finden konnten. Das ohne vorherige Neutr natürlichen S. durch W. extrahierte u. entweder durch direkte oder er Fällen mit Ammoniumsulfat vorgenommene Dialyse abgeschiedene Legu wöhnlich in grofser Menge in unl. Albumin verwandelt. Beim Behand lsg. wird dieses Albumin gallertartig und kann nicht filtriert werden; b Waschen mit W. wird es dann undurchsichtig u. körnig. Neutralisiert vorher die natürliche S. der Samen, so liefert das durch Salzlsg. ausgezog nur sehr wenig unl. Albumin, ein Zeichen dafür, dafs letzteres durch auf die Samen entsteht. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 482; C. Sehr verd. SS. u. Alkalien lösen Legumin in Abwesenheit von Salzen re saure Lsgg. werden durch einen geringen Überschufs von HCl gefällt, durch einen Überschufs an Essigs. nie. Eine Leguminlsg. in 10%ig. wird durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade nicht getrübt, schon Zusatz von HCl fällt das Proteïd wieder aus, während hierzu von Es deutender Überschufs nötig ist. In NaCl-Leguminlsgg. entstehen durch Pikrins. reichliche Ndd., die sich bei Ggw. von nicht zuviel Pikrins. in

Salzlauge lösen. $HgCl_2$ giebt keine Fällung. Legumin liefert mit HNO_3, ILLON & ADAMKIEWICZ'schen Reagens die Proteïdrk. und zeigt bei der eine violette Färbung, die beim Stehen in ein tiefes Rosenrot übergeht. nen Phosphor.

n: (Im Mittel C 52,29, H 7,03, N 17,43, S 0,17, O 23,08%.) Ein in der e u. in der Pferdebohne vorkommendes, mit Legumin verbundenes Glo- letzterem, wenn auch nicht quantitativ, infolge seiner größeren Löslich- lauge durch wiederholtes Fällen aus verd. Lsgg. trennbar. In der Linse n, in der Pferdebohne am schwächsten vertreten, fehlt jedoch in der Wicke halb kein Leguminderivat sein. Charakteristisch ist der geringe Schwefel- Vicilins, der sich bei wiederholtem Ausfällen des Proteïds zu verringern ne Vicilinlsg. in 10%ig. Salzlauge trübt sich beim Erwärmen auf dem bei 90°, scheidet bei 95° Flocken ab u. koaguliert bei 100° fast vollständig.

elin: (Im Mittel C 53,31, H 6,97, N 16,26, S 1,08, O 22,38%.) Ist nach Unterss. der Vff. zu den Albuminen zu rechnen und in der Erbse zu Wicke zu $1^1/_2$%, in der Linse u. Pferdebohne zu $1^1/_4$% enthalten. L. h ist wahrscheinlich seine Löslichkeit, ähnlich wie beim Edestin, eine Der Koagulationspunkt ist kein konstanter, sondern abhängig von der on der Lsgg. u. einem Gehalt derselben an SS. u. Salzen. Koaguliertes st unl. in HCl u. Essigs., l. in verd. Alkalien. Durch Zusatz von 10% sigs. zur Legumelinlsg. wird der saure Bestandteil gefällt, der sich in W. s seiner Lsg. beim Neutralisieren in wasserunlöslicher Form niederge- rd.

se: (Im Mittel C 50,18, H 6,74, N 16,96, S 1,78, O 24,33%.) Kommt e zu 1%, in der Pferdebohne zu über $1^1/_2$% u. bei der Linse u. Wicke lich in geringerer Menge vor. Ist schwer zu reinigen, löst sich in W. erden durch Sättigen mit NaCl nicht gefällt, wohl aber auf nachfolgen- von mit Salz gesättigter Essigs. Hierbei scheidet sich die Erbsenproteose d die der Pferdebohne bis auf eine geringe Spur aus. HNO_3 giebt in lz gesättigten Lsg. des fällbaren Teils der Erbsenproteose einen in der in der Kälte wiedererscheinenden Nd., in der Lsg. des nicht fällbaren ine Trübung. Beide Teile der Erbsenproteose werden durch $CuSO_4$ ge- eben bei der Biuretrk. eine rosenrote Färbung. (Journ. Americ. Chem. 0—19. Juni. [29/3.] Connecticut Agricult. Exp. Stat.) DÜSTERBEHN.

s B. Osborne und **George F. Campbell**, *Die Proteïde der Sojabohne, ida.* (Vgl. die 3 vorst. Reff.) In der gelben, wie in der japanischen adzu) Sojabohne ist als Hauptbestandteil der Proteïde ein dem Legumin genschaften sehr ähnliches, aber in der Zus. von ihm verschiedenes, neues as *Glycinin* (C 52,12, H 6,39, N 17,53, S 0,79, O 22,63%) enthalten. inden sich in diesen Samen ein weiteres Globulin in geringerer Menge, rscheinlich *Phaseolin* ist, ferner zu 1,5% *Legumelin* u. sehr wenig *Proteose.* eric. Chem. Soc. **20**. 419—28. Connecticut Agricult. Exp. Stat.) DÜSTERB.

George Perkin und **Percival John Wood**, *Gelbe Farbstoffe, die in Gerbstoffen vorhanden sind. Teil V. Pistacia lentiscus, P. terebinthus, icana, T. gallica, Ailanthus glandulosa, Ficus carica.* (J. Chem. Soc. 374—86. Juni. Yorkshire College; C. **98**. I. 1300.) BODLÄNDER.

iborski, *Weitere Mitteilungen über das Leptomin.* (Ber. Dtsch. botan. ; C. **98**. I. 1305). Das Leptomin wird aus den Pflanzensäften durch A. ze der Schwermetalle, z. B. Bleiacetat und Sublimat, gefällt. Die Plas- Myxomyceten, mehrere große Pilze (Cordyceps, Balansia, Agaricus, Poly- ophora, Phallus), einige untersuchte Laub- und Lebermoose gaben keine

Leptominrk., während alle darauf geprüften Gefäfspflanzen die Rk. lie
min wurde nicht in den pflanzlichen Exkreten, wohl aber in der Fl. de
der Gloriosa superba, der Fl. der Kokosnüsse und dem Milchsafte d
funden. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **16**. 119—23. 22/6. [12/4.] Kagok be

J. Grüss, *Über Oxydasen und die Guajakreaktion.* In den ruh
wird nach Behandlung mit A. die Bläuung durch Guajak-Wasserstoff
immer im Leptom hervorgerufen, schwächer in den Zellen der Markk
tritt die Rk. nicht ein in der äufseren Rinde, dem ganzen Xylem, sow
Stärke gefüllten Mark und den Markstrahlen. Nach der Winterr
katalytische Wirkung im Leptom und beginnt in den Markstrahlen
mit dem Eintritt der Stärkelsg. — Vf. unterscheidet 3 Oxydasen.
ist in Glycerin l., aus diesem durch Bleiacetat ohne Zerstörung te
Durch A. wird sie leicht zerstört. Sie kommt im stärkeführenden
Kartoffel, in den austreibenden Knospen der meisten dikotyledonisc
der Markkrone in den jungen Ästen der Bäume, die sich nicht im
befinden, in der Rinde der ruhenden, sowie in der Rinde und dem
treibenden Rhizoms von Pteris aquilina, in der Rinde vom Stamm der D
Die *β-Oxydase* ist ebenfalls in Glycerin l. und wird hieraus durch A
Zerstörung gefällt. Sie wird nachgewiesen, indem man Schnitte der ruhe
knolle mehrere Tage unter A. liegen läfst oder 10 Minuten der Ei
50—53° aussetzt. Diese Oxydase findet sich im stärkeführenden
ruhenden Kartoffel, im ruhenden Leptom; mit hydrolytischer Wirkun
lokationsdiastase, im ruhenden Gerstenkorn, in der Cytase, im Endosper
den Dattel, den Enzymen in Mark und den Markstrahlen beim Aus
wächse, im Grundgewebe austreibender Rhizome (Pteris aquilina).
wird selbst durch siedenden A. nicht zerstört. Sie wird durch die Gu
superoxydrk. nachgewiesen, nachdem die Objekte $^1/_4$ bis 1 Stunde in
gehalten sind. Vorkommen: Sekretionsdiastase in der keimenden Ge
sche Diastase; die Enzyme in Mark, Rinde und teilweise im Leptom
den Wurzel von Astragalus glyciphylloides; Hautgewebe der Kotyledo
des hypokotylen Gliedes, das meristematische Gewebe am Ende des S
jungen Keimpflanzen von Phaseolus, Wundperiderm an der Kartoffe
deren austreibenden Knospen; im Phloem der Gefäfsbündel und zum
chymatischen Gewebe des Scutellums der keimenden Dattel und in
donarblatt. (Ber. Dtsch. bot. Ges. **16**. 129—39. 22/6. [20/5.)

A. Bach, *Über die biochemische Umwandlung des Kohlenstoffes.*
Schluſs (vergl. Arch. Sc. phys. Genève **5**. 101; C. **98**. II. 42). Nach
Loew geschieht die Reduktion der Nitrate in den Blättern unter
Formaldehydes, der durch Reduktion der Kohlens. entsteht. Da
der Reduktion der Salpeters. durch schweflige S. Hydroxylamin ent
Salpeters. zu einem Ammoniakderivat lediglich durch Wegnahme von
Hinzufügung von Wasserstoff nach folgender Gleichung reduziert wer

$$NO_2OH + H_2O = NH_2OH + O_3.$$

Wenn ebenso durch Formaldehyd Hydroxylamin entsteht, wird sic
bilden, das sich in Formamid, das Ausgangsmaterial zur B. der s
Körper, umlagern kann. Thatsächlich konnte Vf. die B. von For
Einw. von Sauerstoffverbb. auf Trioxymethylen, das in Ä. suspendiert
Aus dem Formamid wird Asparagin, das sich mit den Kohlehydraten
körpern vereinigt, aufgebaut.

Bei der Zersetzung der Proteïnkörper, Fette und Kohlehydrate wird die Oxydation durch Superoxyde bewirkt, welche, wie Vf. an einer Reihe von Beispielen zeigen konnte, bei der Oxydation leicht oxydabler Substanzen durch den Luftsauerstoff entstehen. (Arch. Sc. phys. Genève [4] **5**. 520—35. 15/6. [24/2.] Genf.) SIEGFRIED.

F. A. F. C. Went, *Chemisch-physiologische Untersuchungen über das Zuckerrohr.* Nach den auf Java gemachten Beobachtungen des Vf.'s findet sich der höchste Glucosegehalt in der Nähe der Stengelspitze, nimmt nach unten zu und nach der Spitze zu ab. Das embryonale Gewebe ist frei von reduzierendem Zucker. Die Menge des Traubenzuckers ist um so größer, je schneller das Wachstum ist, und um so geringer, je reifer ein Stengel ist. Fructose findet sich neben Glucose im unreifen Zuckerrohr und verschwindet bei der Reife. Je langsamer das Längenwachstum ist, um so größer ist der Gehalt an Saccharose. Stärke tritt in der Wurzelhaube, im Meristem der Stengel, in den Zellen der Stärkescheide der Gefäßbündel der jüngsten Stengelglieder und der Blattscheide u. im Assimilationsparenchym der Blattspreiten auf. In den Blättern findet sich hauptsächlich Saccharose, daneben Stärke, Glucose u. am wenigsten Fructose. Die am Tage gebildete Stärke verschwindet nachts ganz oder fast ganz. Vf. sieht die Saccharose als erstes sichtbares Assimilationsprod. an. In der Nähe der Stengelspitze wird wahrscheinlich die Saccharose invertiert u. zwar in um so höherem Grade, als die Zellenstreckung geschieht. Entweder geschieht dies, weil die Saccharose nicht als solche zum Zellenwachstum verwendet werden kann, oder weil bei der Invertierung der Saccharose der osmotische Druck erhöht wird, da, wie DE VRIES gezeigt hat, Biosen und Monosen denselben isotonischen Koeffizienten besitzen u. aus 1 Mol. Biose 2 Mol. Monosen bei der Invertierung entstehen. Bei der Zellstreckung kommt es aber darauf an, den Turgor der Zellen möglichst zu heben. Nach beendigtem Längenwachstum wird der nicht verbrauchte Invertzucker wieder in Saccharose umgewandelt. (Jahrb. f. wiss. Bot. **31**. 289. — Naturw. Rundsch. **13**. 327—28. 25/6.) SIEGFRIED.

Michael von Senkowski, *Über die Einw. der Reduktionsmittel auf Cholsäure.* Bisher ist die Reduktion der Chols. nur mit Zinkstaub u. Eg. versucht worden, und entstand bei derselben Desoxychols., $C_{24}H_{40}O_4$. Vf. versucht, ob es nicht möglich ist durch stärkere Reduktionsmittel die drei Hydroxylgruppen der Chols. wegzuschaffen. Erhitzt man 10 g reiner Chols. im Rohr mit der 3—4-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffs. und rotem Phosphor 24 Stdn. auf 100°, so erhält man einen rotbraunen Kuchen, der von der Jodwasserstoffs. getrennt, pulverisiert, mit W. gewaschen und in h. Eg. gelöst wird. Gießt man diese vom Phosphor abfiltrierte Lsg. nach Erhitzen mit Zinkstaub bis zur Entfärbung, in W., so entsteht ein weißer käsiger Nd. der sich nicht umkrystallisieren läßt, und nach der Analyse das *Anhydrid der Cholyls.*, $C_{24}H_{39}O—O—OC_{24}H_{39}$, darstellt. Gelblich gefärbte, spröde, amorphe Masse l. in Eg. u. A., sll. in Ä. u. PAe. F. 75—80°; l. in verdünnter Lauge. Bei Zusatz konz. Lauge scheidet sich amorphes Kaliumsalz ab. Die Lsg. des letzteren giebt Ndd. mit Ba-, Pb-, Cu-, Ag-, Zn-, und Ca-Salzen. Es gelang weder, einen Ester, noch das Nitril in reinem Zustande zu erhalten. (Monatshefte f. Chemie **19**. 1—4. 31/3. [7/1*.] Lab. f. mediz. Chemie. Krakau.) POSNER.

Ed. v. Raumer, *Die Gewinnung des Cholesterins und Phytosterins aus Tier- und Pflanzenfetten.* Vf. schlägt folgende Arbeitsweise vor: 50 g Fett werden in einem Glaskolben mit 100 ccm MEISSL'scher Kalilauge verseift, die Seifenlsg. sofort nach der Verseifung in eine große Porzellanschale gegossen und der Kolben noch dreimal mit je 10 ccm A. nachgeschwenkt. Die Seife wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und mittels Nickelspatel und Pistill zu einer staubförmigen M. zerrieben. Die noch warme Seife wird zwischen zwei entfettete Wattebausche eingebettet, in einen geräumigen SOXHLET'schen Extraktionsapparat gefüllt und am

Kugelkühler mit 50—75 ccm Ä. extrahiert. Nach dem Verjagen d
Rückstand mit 10 ccm Köttstorferlauge aufs neue verseift, in einem kl
mit gereinigtem Sand zur Trockne verdampft u. die M. in eine klein
gefüllt u. wiederum in einem kleinen SOXHLET'schen App. 2 Stdn.
so aus Baumwollsamenöl gewonnene Rohphyto- u. Cholesterin betru
Sesamöl ca. 1,32%; aus Schweinefett 0,21%. In einem Falle gelan
einfaches Behandeln der trocken zerriebenen Seife von 50 g Sesan
trichter mit Ä. (und zwar dreimal 100 ccm, von denen die ersten
Seife stehen blieben) 1,35% Rohphyto- u. Cholesterin zu gewinnen.
Arbeitsprodd. wurden aus A. umkrystallisiert und lieferten alsdan
Präparate, welche im F. u. den Krystallformen als durchaus normal
nur für die aus Sesamöl erhaltenen Phytosterine ergaben sich nach un
FF. (Z. angew. Ch. **1898**. 555—56. 14/6. Erlangen. Kgl. Untersuc
Nahrungs- und Genufsmittel.)

Charles Lepierre, *Ein neues aus einer Ovarialcyste extrahierte*
Ausfällen mit Essigs. aus dem durch anhaltendes Kochen erhaltene
wurde ein Mucin von folgenden Eigenschaften gewonnen: Es en
7,0% H, 12,6% N, 0,94% S, 0,50% Asche. Die fast weifse Substan
zu einer scheinbaren, wenn sie verd. ist, filtrierbaren Lsg. auf. Durc
dringt das Mucin nicht. Es ist in der Kälte selbst in einem grofsen
Essigs. unl., ebenso unl. in 5%ig. Sodalsg. in der Kälte u. in der W
Zers. Ammoniak verändert das Mucin selbst beim Erwärmen nicht,
Kalkwasser oder verd. Salzs. nicht auf. Durch dreistündiges Erhit
Essigs. auf 120° wird es vollständig in Albumosen und ein FEHLING
zierendes Kohlehydrat gespalten. Dieses Kohlehydrat besitzt die F
unterscheidet sich aber von Glucose durch optische Inaktivität, du
des Gärvermögens. Das Osazon, F. 164—165°, krystallisiert in gelb
wss. Lsg. des Mucins koaguliert nicht beim Erhitzen, reduziert nicht d
sche Lsg., wird gefällt durch Neutralsalze, Tannin, Ferrocyanwassers
Bleiacetat u. Bleiessig, Kupfersulfat, Alaun. Keine der Fällungen ist
des Fällungsmittels l. Durch Pepsinsalzs. wird das Mucin vollständ
Albumosen und Peptonen gelöst. Durch Erhitzen mit h. konz. Bar
nach SCHÜTZENBERGER wurden erhalten: 3,5% Stickstoff als Am
Kohlens., 2,4% Oxals., 4,7% Essigs. u. ein fixer Rückstand, der ent
7,9% H, 9,3% N. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1661—64. [6/6

E. Woerner, *Über Kreatin und Kreatinin im Muskel und Har*
Gemeinschaft mit **M. Thelen** die Behauptung JOHNSON's (Proc. Roy
43. 493; **50**. 287), dafs das Kreatinin des Muskels u. Harns voneinan
seien, nachgeprüft u. nicht bestätigt gefunden. Die Goldsalze, Platin
des aus Harn, Pferdefleisch und Fleischextrakt dargestellten Kreatinin
als identisch. Durch langsames Verdunstenlassen kalt gesättigter Lsg
an der Luft erhält man neben wasserfreien Blättchen auch grofse Pr
Molekülen Krystallwasser. Ebenso krystallisiert das salzsaure Kreat
Mol. Krystallwasser unter gleichen Umständen. — Auch die Angabe
im Muskel kein Kreatin, sondern Kreatinin vorhanden sei, erwies sic
BOIS-REYMOND's Arch. **1898**. 266—67. [25/2.*].)

Balland, *Über die Zusammensetzung der Fische, Crustaceen*
Vf. teilt in einer Tabelle die Analyse des Fleisches von verschi
Krustentieren und Mollusken mit. Die Bestimmungen erstreckten si
halt an W., N-haltigen Verbb., Fetten, Extraktivstoffen und Aschen.

lysenresultaten ergeben sich folgende allgemeine Schlufsfolgerungen: Der Wassergehalt des Fleisches frischer Fische schwankt zwischen 59,9 und 85,8%. Diejenigen Fische, welche am wenigsten W. enthalten, sind am fettreichsten, z. B. Flufsaal, Makrele, Salm, welche 12,85—25,69% Fett im frischen, 35,58—63,9% Fett im trockenen Zustande enthalten. Die fettärmsten Fische, deren Fettgehalt zwischen 0,14 u. 0,81% im frischen und zwischen 0,9 u. 3,9% im trockenen Zustande schwankt, z. B. Hecht, Scholle, Barsch, Schleie etc., sind die stickstoffreichsten. Im trockenen Zustande haben sie bis 93% stickstoffhaltige Verbb. — Bei gesalzenen oder in Öl konservierten Fischen ist der N-Gehalt nach dem Trocknen derselbe, wenn man das Öl und das zugesetzte Salz berechnet. Zwischen den Fischen derselben Gruppe bestehen keine absoluten Beziehungen. Wenn die Clupeïdeen u. die Gadideen eine gewisse Analogie in der Zus. aufweisen, so finden sich bei den Cyprinideen gröfsere Unterschiede.

Die Crustaceen und Mollusken enthalten im Trockenzustande weniger N als die Fische, der Fettgehalt ist kaum gröfser als 8%. Der Säuregehalt zeigt auf beiden Seiten dieselben Grenzen: 0,038—0,258% im trockenen Zustande. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1728—31. [20/6.*].) HESSE.

N. Zuntz, *Über die Beziehung zwischen Wärmewert und Nährwert der Kohlehydrate und Fette.* CHAUVEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 1070; C. **98**. I. 467) schliefst aus seinen Verss. am arbeitenden Tiere, dafs diejenigen Quantitäten von Fetten und Kohlehydraten den gleichen Nährwert besitzen, welche dieselben Mengen Glykogens liefern, dafs also 1 g Fett nicht der isokalorischen Menge von 2,373 g Rohrzucker, sondern nur 1,52 g gleichwertig ist. Die Schlüsse werden auf Grund von Körpergewichtsbestimmungen gezogen. Vf. zeigt, dafs dies unstatthaft ist, da eine so wasseranziehende Substanz wie der Zucker unabhängig von jeder Nährwirkung vorübergehend das Körpergewicht durch vermehrte Wasseraufnahme erhöht. Ferner mufs das Körpergewicht infolge der eiweifssparenden Wirkung der Kohlehydrate zunehmen, so dafs CHAUVEAU's Verss. die Anschauung, dafs Kohlehydrate und Fette sich im Verhältnisse ihrer Verbrennungswärmen vertreten, nicht widerlegen. (DU BOIS-REYMOND's Arch. **1898**. 267—70. [25/2*.].) SIEGFRIED.

Arthur Keller, *Zur Frage der Eiweifsüberernährung beim Säugling.* Vf. stellte bei seinen Verss. fest, dafs beim künstlich genährten Säugling, mindestens vierstünd. Nahrungspausen vorausgesetzt, der N der Kuhmilch fast vollständig resorbiert wird, und dafs er, wenigstens soweit dies durch Kontrolle der Harnstoff- und NH_3-Ausscheidung im Harn bestimmbar ist, zu den normalen Endprodd. verbrannt wird. Auf die festgestellten Gröfsen hatte eine Steigerung der Eiweifszufuhr keinen wesentlichen Einfluís. Auf die N-Retention scheint die Steigerung der Eiweifsaufnahme günstig zu wirken, denn es wurde bei vermehrter Zufuhr mehr N zurückgehalten. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **19**. 545—63. Breslau.) PROSKAUER.

A. Chauveau, *Über die Bedeutung des Zuckers als Nahrungsmittel. Neuer Nachweis der Überlegenheit des Nährwerts des Zuckers über den des Fettes hinsichtlich des diesen bei den einfachen Körpern entsprechenden Wärmeerzeugungsvermögens.* Da der Muskel nicht mit allen Nahrungsmitteln zu arbeiten vermag, sondern nur mit Glykogen, bezw. Zucker, sind die gleichem Nährwert entsprechenden (isotropen) Gewichte des Zuckers und des Fettes nicht identisch mit dem gleiche Kraft erzeugenden (isoenergetischen) Gewichte derselben. Das Fett kann nur nach Umwandlung in Glycogen, bei welcher Energie verbraucht wird, zur Muskelthätigkeit verwendet werden. Durch Verss. an Hunden liefs sich zeigen, dafs, wenn das Nährvermögen des Rohrzuckers gleich 1 gesetzt wird, das des Fettes 1,52 ist, während der kalorimetrisch bestimmbare Wert 2,373 ist. Aus 1 g Fett wird im Organismus durch rudimentäre Oxydation 1,61 g Glucose; d. h. ebensoviel, wie durch 1,52 g Rohr-

zucker gebildet. (Sucrerie indigène **51**. 370. Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **189** bis 585. Juni.) SIEGFR

J. Rosenthal, *Über die Sauerstoffaufnahme und den Sauerstoffverbrau Säugetiere.* Der Sauerstoffverbrauch eines Tieres sinkt bei abnehmendem Sau gehalt der Respirationsluft und steigt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt. das Tier aus einer Luft von niederem Sauerstoffgehalt in eine solche mit hohem stoffgehalt, so nimmt es auffallend viel Sauerstoff auf. Die Sauerstoffaufnahm darauf und schliefslich unter den dem Sauerstoffgehalt der Respirationsluft entspr den Wert. Das entgegengesetzte findet statt, wenn das Tier aus einer Atmo mit hohem Sauerstoffgehalt schnell in eine solche mit geringem versetzt wird. schwankt die Kohlensäureabgabe nur unbedeutend und geht nicht der Sauerst nahme parallel. Es mufs also, wenn mehr Sauerstoff aufgenommen wird, ein speicherung derselben im Organismus stattfinden. Die Substanz, welche Sau aufzunehmen und aufzuspeichern im stande ist, denkt sich Vf. als einen integ den Bestandteil jeden Protoplasmas und bezeichnet den aufgespeicherten Sau als intracellularen. (DU BOIS-REYMOND's Arch. **1898**. 271—81. [25/3*.].) S

H. J. Bing, *Über das Jecorin. Vorläufige Mitteilung.* HENRIQUES (Z physiol. Ch. **23**. 244; C. **97**. II. 365) hat nachgewiesen, dafs im Blute nu wenig Traubenzucker vorhanden ist, dafs vielmehr der bei der Analyse gefu Traubenzucker aus Jecorin stammt. Die reduzierende Substanz, die durch A vermehrt wird, ist nach HENRIQUES ebenfalls Jecorin. Vf. fand in 100 Teile vom Hunde normal: Glucose 0,008, Jecoringlucose 0,056; nach dem Nacke Glucose 0,017, Jecoringlucose 0,101; beim Diabetes, durch Estirpation der Pan drüse hervorgerufen: Glucose 0,047, Jecoringlucose 0,227; beim Phlorhizindi Glucose 0,015, Jecoringlucose 0,065. Der gröfste Teil des intravenös inji Zuckers wurde ebenfalls in Jecorin übergeführt, wie folgender Vers. zeigt: V Injektion enthielten 100 ccm Hundeblut Glucose: Spuren, Jecoringlucose: 10 Minuten nach Injektion von 20 g Glucose in die Vena jugularis: Glucose Jecoringlucose 0,179. Ebenso wurde Glucose, die aufserhalb des Organismu zugesetzt wurde, gröfstenteils in Jecoringlucose verwandelt. Lecithin und G in alkoh. Lsg. vermischt, bilden Jecorin ähnliche Verb., ebenso Lecithin und nose, Lävulose, Galaktose, Maltose und Saccharose. (Centr.-Bl. für Physiol. **1** bis 211. 25/6. [7/6.] Kopenhagen. Physiol. Lab. d. Hochschule f. Veterinärwese Landwirtschaft.) SIEGFR

W. Biedermann, *Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Verdauung. Verdauung der Larve von Tenebrio molitor.* Der Darm der Insekten zerfällt Regel in drei Hauptabschnitte: den Vorder-, Mittel- u. Enddarm. Der Vorde dient dazu, die Nahrung aufzunehmen u. in die verdauende u. in die resorbi Höhle zu bringen u. besitzt oft als Kaumägen dienende Aussackungen. Der M darm liefert die zur Verdauung nötigen Sekrete. Der Enddarm ist meist lang, und in eine Schleife gelegt. In den Epithelzellen des Mitteldarmes beim Mehl finden sich im Kern und in besonderen Einschlüssen des Zellkörpers Körne Klümpchen, die aus Eiweifs bestehen. Der Mitteldarm des Mehlwurmes ist nach wochenlangem Hungern nicht leer, sondern besteht dann aus einer gelb oder gefärbten klaren M. von schleimig-sulziger Konsistenz. Dieser Inhalt ist als anzusehen, bei dessen Entstehung Epithelzellen zu Grunde gehen. Aus den Pr körnern dieser stammen die charakteristischen Krystalloide. Von dem Darmi löst sich ein Teil in W. Dieser enthält reichlich globulinartige Eiweifskörpe wohl durch die Verdauung der abgestofsenen Epithelzellen gebildet sind. Die Fl., welche sich im oberen Teile des Mitteldarmes findet, reagierte stets, im Hu zustande und bei jeder Fütterung, auf Lackmuspapier deutlich sauer, währen

Inhalt des unteren Teiles Lackmuspapier blau färbte. Die saure Rk. scheint durch saure Phosphate verursacht zu sein. Das Sekret entspricht dem pankreatischen der Wirbeltiere, indem sich in ihm ein amylolytisches, ein invertierendes, fettspaltendes u. eiweifsverdauendes nachweisen liefs. Cellulose wird nicht von dem Sekret gelöst. Das eiweifsverdauende Enzym zersetzt Eiweifs bis zur B. von Amidoss., entspricht also dem Trypsin. (PFLÜGER's Arch. **72**. 105—63. 27/6. Jena. Physiologisches Inst.)
SIEGFRIED.

Strauss, *Über den Einfluſs der verschiedenen Zuckerarten auf die Zuckerausscheidung beim Menschen.* Vf. prüfte die Frage, wie sich bei einem und demselben zur alimentären Glykosurie disponierten Individuum die Zuckerausscheidung quantitativ und qualitativ verhält, wenn unter sonst gleichen Versuchsbedingungen je 100 g Traubenzucker, 100 g Galaktose, 100 g Saccharose, 100 g Laktose, 143 g Weizenmehl (= 100 g Zucker), 100 g Lävulose in den nüchternen Magen eingeführt werden. Die Reihenfolge, in der die Toleranz des Organismus gegen die einzelnen Zuckerarten ansteigt, ist in folgender Weise auszudrücken: Galaktose, Glykose, Saccharose, Laktose, Lävulose. Die Stärke ist vielleicht zwischen Saccharose u. Laktose zu setzen, die Maltose würde in die Gegend der Saccharose einzureihen sein. Es würden also nach den Verss. die geprüften Monosaccharide, soweit sie Aldehyde sind, leichter im Urin erscheinen, als die geprüften Di- und Polysaccharide. Am schwersten erschien die Lävulose, das Keton des Mannits, im Urin. Die Form anlangend, in welcher die verabreichten Zuckerarten im Urin vorkommen, fand Vf. die Galaktose (in den untersuchten Fällen) als solche im Urin wieder, die Stärke als Dextrose, die Saccharose zum gröfsten Teil als Traubenzucker und die Laktose in einem Vers., zu einem Teil wenigstens, als Traubenzucker; die Lävulose als Lävulose. Obige Reihenfolge stimmt zwar im einzelnen unter den von anderen aufgestellten Skalen mit derjenigen von WORM-MÜLLER gut überein, doch lassen die weiteren Befunde hinsichtlich der Art des ausgeschiedenen Zuckers eine Übereinstimmung vermissen. Bezüglich des Milchzuckers will Vf. noch weitere Verss. anstellen. Aus allen Verss. schliefst derselbe, dafs der von vielen Autoren vertretene Satz, wonach die verschiedenen Zuckerarten beim Menschen in der Regel in derselben Form zur Ausscheidung gelangen, in welcher sie per os eingeführt wurden, nur eine bedingte Geltung besitzt; die Reihenfolge, in der Vf. die einzelnen Zuckerarten hinsichtlich der Frage ihrer Verwendung durch den Organismus geordnet hat, läfst sich gegenüber den bisherigen widersprechenden Angaben der Autoren mit den Erfahrungen der klinischen Beobachtungen am Diabetiker und des Experimentes besser in Übereinstimmung bringen, als es bei der Mehrzahl der übrigen Skalen möglich ist. Das Verhalten der Lävulose rechtfertigt ihre Empfehlung für die Ernährung der Diabetiker. (Berl. klin. Wchschr. **35**. 398—401. 420—22. Berlin.)
PROSKAUER.

W. Spitzer, *Einige neuere Arbeiten über die oxydierenden und reduzierenden Eigenschaften von Geweben und Gewebssäften.* Vf. referiert über die Arbeiten von SCHMIEDEBERG und JAQUET, die gezeigt haben, dafs postmortale Gewebe Salicylaldehyd und Benzylalkohol in Salicyls. und Benzoës. umzuwandeln vermögen; SALKOWSKI hatte das gleiche vom Blute nachgewiesen, POHL die Oxydation von Methylalkohol und Formaldehyd mitgeteilt und Vf. mit Hilfe von Gewebsauszügen oxydative B. gewisser Farbstoffe, z. B. der Indophenole, erzeugt und als Träger der Kraft gewisse charakteristische Nucleïneiweifskörper nachgewiesen. Neben diesen deutschen Arbeiten laufen eine Anzahl französischer Publikationen parallel, die besonders hier besprochen werden, so z. B. die vergleichende Unters. über die verschieden starke Oxydationsenergie der einzelnen Organe von ABELOUS und BIARNÈS (Arch. Physiol. norm. et path. **1895**, **1896** u. **1897**). Sie fanden im Fibrin, in der Milz, in den Lungen von Hunden oder deren wss. Auszügen etc. Guajaktinktur bläuende und

Indophenolsynthese liefernde Enzyme (Oxydasen). Der Nachweis einer
Leistung wird dadurch erbracht, dafs z. B. bei der Oxydation des Pyrog
frischer Gewebsauszüge erheblich viel mehr O absorbiert wurde, als bei
Kochen getöteter Enzyme. Die *Oxydase* ist in W. l., aus wss. Lsgg. d
bar. Abelous u. Biarnès halten die Globuline für die Träger des
Enzyms. — Zu gleichen Beobachtungen kamen Pieri und Portier (
deren acephalen Mollusken. Die nämliche Anschauung wie Vf. (Pflüge
615; C. **97**. II. 424) vertraten Dastre und Floresco (C. r. d. l'Acad.
126. 1221; C. **98**. I. 1239); Carnot (Comptes rend. Soc. Biol. **48**) fa
dierendes Enzym im Speichel, im Sekret der Nasenschleimhaut, im Ei
während Harn, Galle etc. dasselbe entbehren.

Vf. geht auf die Arbeiten über die „oxydierenden Fermente im Pf
über, in erster Linie auf die Publikationen von Bertrand und Bourq
die im C. (**96**. I. 124. 252. 656. 756; II. 93. 108. 798. 899; **97**. I. 205.
45. 47. 177. 369. 595. 868) regelmäfsig referiert worden ist; s. auch S.
schr. Medic. **16**. 451—57. 15/6.) P

E. Schiff, *Über die Ablagerung von Arsen in den Haaren.* Bei lang
Darreichung von Arsen an Tiere wurde dasselbe auch in den Haaren wie
Die Menge des Arsens in den Haaren war nur gering. Die den Tier
gereichte Menge betrug 0,5 mg As_2O_3 pro Tag und stieg von Woche z
0,5 mg, bis die Maximaldose von 6 mg erreicht war. Um zu ermittel
welcher Zeit nach der Arsenfütterung das As in den Haaren erschein
Hund mit 3 g As_2O_3 vergiftet und die Haare darauf untersucht. Diese
deutlichen Arsenspiegel. (Wien. klin. Wchschr. **11**. 537. Wien.)

K. B. Lehmann u. **Felix Wilhelm**, *Besitzt das Caffeon und die
Kaffeesurrogate eine kaffeeartige Wirkung?* Verss. am Menschen mit
dem äth. Öl der gerösteten Kaffeebohnen, haben ergeben, dafs die flüchti
den und schmeckenden Prodd. des gerösteten Kaffees selbst in sehr g
absolut ohne merkliche Wirkung auf das Gehirn, Wärmegefühl u. Mus
gesunden Menschen sind. In der Mehrzahl der Verss. fehlte irgend wel
rung der Herzaktion. Kaffeesurrogate wurden in gleicher Weise, oh
Resultate zu ergeben, untersucht. (Arch. Hyg. **32**. 310—26. Hyg. Inst
P

K. B. Lehmann und **Berthold Tendlau**, *Kommt den flüchtigen
Bestandteilen des Thees (Theeöl) eine nachweisbare Wirkung auf den
Vff. schreiben dem Theeöl keine andere, als eine Geschmackswirkung z
Theeextrakte, je nach ihrer Konzentration, verschiedene Störungen herbeif
es sich jedoch, dafs das Theeöl an den toxischen Wirkungen des Thees
war. (Arch. Hyg. **32**. 327—52. Hyg. Inst. Würzburg.) P

M. Mansier, *Über die Bereitung des Chloroformwassers.* Das M
Löslichkeit des Chlf. in W. wird bei ca. 0° erreicht. K_2CO_3 scheidet Chl
wss. Lsgg. ab. Chloroformw. ist sehr unbeständig, so dafs eine Lsg. vo
in 1 l W., welche bei 12—14° in einem zugekorkten Glase (2/3 voll)
15 Tagen nur noch 0,4 g enthielt. Vf. empfiehlt die Darst. eines Chlor
0,5/100 durch kurzes Schütteln bis zur Lsg. u. Aufbewahrung in vollkom
Flaschen. (J. Pharm. Chim. [6] **7**. 585—87. 15/6.)

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel. *Valerydin* ist der Baldriansäureester des p-Amidophenetols, $C_6H_4(OC_2H_5)NHO_2C \cdot C_4H_9$, weiße, glänzende, geschmack- und geruchlose Nadeln, F. 129°, ll. in A., Chlf., Aceton, l. in Ä., PAe., swl. in W. — Bezugsquelle: Erdmann, Leipzig-Lindenau. (Pharm. Centr.-H. **39**. 425. 16/6.) v. Soden.

P. v. d. Wielen, *Das Sterilisieren in der Rezeptur.* Enthält verschiedene praktische Winke für den Apotheker, wo es sich um Herstellung von sterilisierten Arzneien handelt, z. B. solchen, welche für subkutane Injektionen bestimmt sind. (Forts. folgt.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**. 171—81. Juni.) Muhlert.

Dioscoride Vitali, *Neue Methode zur Darstellung von valeriansaurem Zink.* Das Zinkvalerianat wird zu therapeutischen Zwecken gebraucht. Nach Vf. erhält man die beste Ausbeute an diesem Salz, wenn man 100 g valeriansaures Natrium u. 117 g Zinksulfat, in möglichst wenig W. gel., vereinigt, zur Trockne bringt u. den gepulverten Rückstand mit A. erschöpft. (Boll. Chim. Farm. **37**. 289—91. 15/5.) Fromm.

Ferruccio Bimbi, *Einige Notizen über die Kolanuſs.* Vf. referiert die Analysen von Attfield, Hechel und Schlagdenhauffen, macht darauf aufmerksam, daſs die Kolanuſs 2—3% *Caffeïn* enthält, also reicher an diesem Alkaloid ist, als die Kaffeesorten, und bestimmt das Caffeïn in der Kolanuſs mit Hilfe des Reagens von Wagner. (Boll. Chim. Farm. **37**. 292—93. 15/5. [April.] Perugia.) Fromm.

D. Vitali, *Über einen Fall von Inkompatibilität in einem ärztlichen Rezept.* Je 2 g Salicyls., β-Naphtol u. Resorcin sollten in 300 g sd. W. gel. werden. Die Lsg. scheidet beim Erkalten einen Nd. aus, welcher nach der Unters. des Vf.'s kein Reaktionsprod. der gel. Verbb. ist, vielmehr nur aus β-Naphtol und wenig Salicyls. besteht, welche in dem oben gegebenen Verhältnis nicht l. sind. (Boll. Chim. Farm. **37**. 353—55. 15/6.) Fromm.

P. Biginelli, *Analysen des Preservalins.* Preservalin wird ein Prod. genannt, welches zur Konservierung von Nahrungsmitteln in den Handel gebracht wird. Es besteht nach den Analysen des Vf.'s aus: Kochsalz 9,08%, Salpeter 24,6%, Borax 4,56% u. freier Borsäure 32,2%. (Annali Farmacoterapia e Chim. **1898**. 197—200. Mai. Chem. Lab. della Sanità Pubblica.) Fromm.

Rudolf Hefelmann, *Verfälschung des Vanillins in der Schweiz.* Ein von der Firma Ewald und Börlin, Basel, angebotenes „krystallisiertes Vanillin" erwies sich bereits bei oberflächlicher Betrachtung durch die Lupe als ein Gemisch aus zwei verschiedenen Körpern, F. 61—70°, löste sich in verd. NaOH nur teilweise, gab die Carbylaminrk. und lieferte bei der Analyse 2,77% N. Es bestand zu 26,7% seines Gewichtes aus Acetanilid, das auf bekannte Weise identifiziert wurde. (Apoth.-Ztg. **13**. 420—21. 18/6. Dresden.) Düsterbehn.

Karl E. Smith, *Prüfung von Handelsproben von Amylnitrit und von „Spiritus aetheris nitrosi" und eine neue Methode zu ihrer Bestimmung.* Vf. weist auf die groſse Unbeständigkeit der Nitrite hin, demzufolge man bei ihrem Kauf wie andererseits beim Aufbewahren ihre wirkliche Zus. kontrollieren muſs. Die verschiedenen Methoden, die zur Unters. der Nitrite vorgeschlagen sind, hat Vf. eingehend geprüft, doch entspricht keine von diesen den Bedürfnissen des Apothekers, der ein leichtes, schnell auszuführendes Verf. ohne Spezialapp. verlangt. Vf. empfiehlt nach Besprechung der Methoden von Allen, Dott, Curtmann u. a. entsprechend den Verss. von Grützner (Z. angew. Ch. **1898**. 307) ein Verf., daſs sich auf folgende Rk. gründet: $3HNO_2 + HClO_3 = 3HNO_3 + HCl$.

Unters. von Äthylnitrit. In einem Kolben werden 10 ccm d
5 ccm einer k., wss., gesättigten Lsg. von Kaliumchlorat, 5 ccm des z
den Nitrits und 5 ccm 10%iger HNO_3 während einer halben Stunde
geschüttelt. Dann werden 10 ccm einer $^1/_{10}$-N.-$AgNO_3$-Lsg., 10 Tropfe
niumsulfatlsg. hinzugegeben und der Überschufs an Silber mit $^1/_{10}$-Su
titriert. — Unters. von Amylnitrit. 5—6 g Amylnitrit werden in ei
Flasche mit A. gemischt, gut durchgeschüttelt und bis zu einer besti
aufgefüllt, und alsdann in derselben Weise, wie beim Äthylnitrit, di
ausgeführt. — Beim Arbeiten nach diesem Verf. mufs auf die Reinheit
geachtet, resp. ihre Verunreinigungen mit in die Berechnung gezogen
Schlufs stellt Vf. die Analysenergebnisse verschiedener Handelssorten
zusammen, die er nach der U. S. Pharmakopöe und nach seinem neue
sucht hat. (Amer. J. Pharm. **70**. 273—85. Juni. [Mai.] Pharmaz
New-York.)

Joseph W. England, *Natriumphosphatlösung.* Vf. bespricht die
Handelssorten von Natriumphosphat, unter denen man entsprechend
gehalt „krystallisiertes", „getrocknetes und gepulvertes" und „gran
unterscheidet. Zum Bereiten der Lsgg. von Natriumphosphat sind
Rezepte angegeben; Vf. erwähnt das Wescott'sche (Amer. J. Pharm.
erklärt den chemischen Vorgang bei der Darst. der Lsg. dieses „
natriums" folgendermafsen:

$$3Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O + H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O = 3NaH_2PO_4 + Na_3C_6H_5O_7$$

Von der Frage ausgehend, ob die Ggw. von Natriumcitrat oder
bei dem Gebrauche von Natriumphosphat irgendwelche therapeutisc
hat, gelangt Vf. auf Grund klinischer Verss. zu einem Rezept, das ge
gepulvertes (kein granuliertes) Natriumphosphat, 50%ige H_3PO_4 und
bestimmten Verhältnis enthält. Diese Lsg., bei der wohl folgende
stattfindet: $Na_2HPO_4 + H_3PO_4 = 2NaH_2PO_4$, ist klar, durchscheine
jedem Verhältnis mischbar, von salzigem Geschmack. Vf. macht zum
Angaben über die zu verwendende Dosis und den chemischen Char
schiedenen Natriumphosphatlsgg. (Amer. J. Pharm. **70**. 303—6. Jun
klinik. Philadelphia.)

W. H. Martindale, *Über das Corydalin.* (Forts. von S. 114.)
Corydalin mit Permanganat oxydiert und hierbei nur Hemipins. erhalt
dagegen nicht, die von Dobbie u. Lauder (Chem. News **69**. 34—35;
auf gleichem Wege dargestellte *Corydalinsäure* aufzufinden, u. erschein
Existenz fraglich. (Arch. der Pharm. **236**. 241—46. 18/6. Marburg.)

Fritz Grüttner, *Beiträge zur Chemie der Rinde von Hamameli*
Die getrocknete Rinde wurde zuerst mit Ä. ausgezogen und das hier
Fett und Wachs durch PAe. getrennt. Das in PAe. unl. Wachs hat
l. in Chlf., h. Ä. und h. A. Das in PAe. lösl. Fett besteht hauptsä
Estern des Phytosterins, ($C_{26}H_{44}O + H_2O$, F. 137°) mit Öls., Palmit
C-reicheren Fetts. neben geringen Mengen von Triglyceriden. — Di
traktion der entfetteten Rinde mit 96%ig. A. ergab einen gerbstoffha
aus dem sich durch W. braunes *Phlobaphen* abschied. Aus den zur
wss. Gerbstofflsgg. konnten zwei Gerbstoffe (Gallussäurederivate) gew
ein durch Ä. fällbarer *Glykosidgerbstoff* und das in Ä. l. *Hamame*
Glykosidgerbstoff bildet ein in h. W. klar l. rotbraunes Pulver von ads
bitterem Geschmack, welches sich mit verd. H_2SO_4 in Galluss. und
läfst. Das Hamamelitannin, ein Digallussäurederivat, ist im reinen

her Körper der Zus. $C_{14}H_{14}O_9 + 5H_2O$ (aus verd. wss. Lsg.), bezw. us konz. wss. Lsg.), welcher, bei 100—120° getrocknet, der Formel - $^1/_2H_2O$ entspricht und je nach den Versuchsbedingungen auch amorph de erhalten wird. Man gewinnt diese Gerbs. am besten, wenn man die ntfettete Rinde mit Ätheralkohol (5 + 1) im Perkolator auszieht, das altene Extrakt in wenig A. löst und mit Ä. fällt. Der Rückstand der ird in h. W. gel. und giebt, mit Thonerde und Tierkohle behandelt, nach mkrystallisieren aus verd. wss. Lsg. kryst. Hamamelitannin, welches mit schen wird (Ausbeute 3%). Es bildet feine, weifse Nadeln, welche luft- ca. 115—117° schm. Die bei 100° getrocknete Hamamelisgerbs. schm. ıtw. erst bei 203°. Sie ist optisch aktiv, $[\alpha]_D = +35{,}43°$ u. besitzt alle n eines Tannins; aus den üblichen Lösungsmitteln, wie Ä., A., Eg., Essig- sie nur als gelblicher Lack, nicht krystallinisch, erhalten. Krystallinische en nicht dargestellt werden. Bei der Spaltung des Hamamelitannins mit %ig.) H_2SO_4 wurde nur Galluss. erhalten. Eine Methoxylbestimmung gab ein negatives Resultat. Bei der Acetylierung entstand ein leicht phes, rosa gefärbtes Acetylderivat. Die Benzoylierung nach BAUMANN fünffach *benzoyliertes Hamamelitannin*, $C_{14}H_9(C_6H_5CO)_5O_9$, gelbliches ca. 125—132°. In der Rinde sind ferner Glykose und Galluss. im freien rhanden. (Arch. der Pharm. **236**. 278—320. 18/6. Leipzig. Pharmakol.

v. SODEN.

Dieterich, *Zur Chemie u. Physiologie der Jodeiweifsverbindungen.* Unter „*Eigone*“ bringt die chemische Fabrik von E. DIETERICH in Helfenberg iweifsverbb. in den Handel, in denen das J fest intramolekular gebunden ne zum Ersatz der anorganischen Jodsalze etc. dienen sollen. — I. Che- eil. 1. *Jodeiweifs*, *Albumen jodatum (α-Eigon)* bildet ein gelbliches, chendes und schmeckendes Pulver mit ca. 20% J, swl. in W. Es wird inem Hühnereiweifs dargestellt, enthält stets Spuren von HJ und giebt, Stärkekleisterpapier gestreut, keine blauen Flecken. Mit starker HNO_3 rwärmt, treten Joddämpfe und tiefrote Färbung auf (Identitätsrk.). Das it Alkalien sehr schwer abgespalten. Schüttelt man α-Eigon mit W., fügt etwas HNO_3 und $AgNO_3$ hinzu, so entsteht ein gelblicher Nd. von silber, welcher in NH_3 l. ist. Zur quantitativen Bestimmung des J im nur die Methode von CARIUS (Erhitzen des Jodeiweifses mit HNO_3 + er Druck) geeignet. Das erhaltene AgJ ist dabei mit etwas AgCl (aus hnereiweifs vorhandenen Cl stammend) verunreinigt, so dafs man zu hohe mmt. Um in dem erhaltenen Halogensilbergemisch das AgCl rasch und stimmen, kann man das mit A. und Ä. gewaschene und getrocknete ge- logensilber mit $^1/_{10}$%ig. KJ-Lsg. übergiefsen (wobei alles AgCl in AgJ wird), nach einigen Minuten absaugen, wie oben auswaschen, trocknen Aus der Differenz der Gewichte ist der Cl-Gehalt leicht zu berechnen. st sich durch HCl und Pepsin oder durch Pankreatin peptonisieren. — *natrium*, *Natrium jodo albuminatum (α-Eigonnatrium)* entsteht durch Natronlauge auf α-Eigon, fast weifses, hygroskopisches, in W. ll. Pulver. igt grüne Opaleszenz, riecht eigentümlich u. schmeckt etwas bitter. Die die gleichen wie bei α-Eigon. — 3. *Jodpeptonat*, *Peptonum jodatum (β-* t im allgemeinen dieselben chemischen Eigenschaften wie α-Eigonnatrium, ch das Jod an bereits vorverdautes Eiweifs, an Pepton gebunden.

ysiologischer Teil. Die an Tieren angestellten Verss. ergaben die iftigkeit der Eigonpräparate. Das α-Eigon eignet sich vorzugsweise als nzuwendendes antiseptisches Mittel bei Hautkrankheiten, Ekzemen, Wunden

als Jodoformersatz. Die beiden l. Eigone werden mehr in der innere wandt, indem sie leicht resorbiert werden und im Magen leicht Jod Die Eigone sind völlig keimfrei und sind ferner im stande, gewisse Schilddrüse hervorzurufen. (Pharm. Ztg. **43**. 451—53. 25/6.; 459—60. berg. Chem. Lab.)

G. Wesenberg, *Vergleichende Untersuchung einiger neuer Darm* Bei der Pepsinverdauung nach TAMBACH (Pharm. Centr.-H. **38**. 827; hinterläfst *Tannalbin* (= Tannineiweifs) nur ca. 50% unverdauten Rüc *form* (= Tanninformaldehyd) dagegen 70%, *Tannopin* (= Tannonhex mintannin) 80%, während *Tannigen* (= Triacetyltannin) fast gar ni wird. W. spaltet aus Tannigen und Tannopin kein Tannin ab, wohl albin u. Tannoform in ziemlicher Menge. Von allen vier Präparaten den Magen am wenigsten an. Bei der Behandlung mit alkal. Darmsa Digestion mit 1%ig. Sodalsg. bei 37°) wird Tannoform am schnellste Tannalbin u. Tannigen wird noch nicht der dritte Teil Tannin wie b abgespalten, vom Tannopin nur etwa der zehnte Teil. (Pharm. Cen bis 473. 30/6.)

Cathelineau und **Hausser**, *Untersuchung über das Kadeöl (Ol* 400 ccm Öl werden mit 500 ccm einer 5%ig. Natronlauge geschüttel die alkal. Fl. abgelassen, dann 100 ccm W. und 500 ccm PAe. zu von neuem geschüttelt und die wss. Lsg. mit der alkal. Lsg. vereini handlung der in NaOH löslichen Produkte. Die Leg. wird zw welcher 9 ccm Öl aufnimmt, und dann zweimal mit Amylalkohol (2 geschüttelt. Aus der amylalkoholischen Lösung werden ca. 36 g h gewonnen. Die alkalische Lösung wird angesäuert und mit Wasserd Dabei gehen Amylalkohol u. ca. 6 ccm Öl über. Das Destillationsw SS. Aus der neutralisierten alkal. Lsg. scheiden sich 19 g Harz a finden sich ca. 4 ccm Öl. — II. Behandlung der in NaOH unl. Entfernung des PAe. wird das Öl fraktioniert. Hierbei gehen von 10 von 248—265°: 120 ccm, von 265—285°: 140 ccm über. — In eine wird Vf. über die Unters. der einzelnen Bestandteile berichten. (B Paris [3] **19**. 577—80. Hospital Saint-Louis, Labor. v. Prof. FOURNI

Paul Adam, *Über das Kadeöl.* Veranlafst durch die Arb. von und HAUSSER (vgl. vorst. Ref.) giebt Vf. einen Auszug seiner im Re d'Alfort vom 15. März 1898 erschienenen Arbeit über denselben Ge Zweck derselben war ein pharmazeutischer. Es handelt sich darum, ein Pharmazeut ein den Vorschriften des Arzneibuches entsprechend schaffen kann. Nach seinen Unterss., welche den Angaben von HIRSC Z. f. Rufsland **34**. 817) und WIETOLD VON SCHULTZ (Arch. des Sc. Petersbourg, **1897**. 345—74) entsprechend sich auf Ermittelung der D., Löslichkeit in A., Amylalkohol, Ä., Bzl., Chlf., CS_2, Anilin, Olivenö Eg., KOH u. PAe., des Verhaltens gegen 1%ige Kupferacetatlsg. des Eigenschaften des Kadeöls erstreckten, u. deren Resultate in einer Tab gestellt sind, folgert der Vf., dafs alle von verschiedener Seite be gröfsere Unterschiede aufweisen, u. dafs man die weitere Benutzung Medicament aufgeben soll. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 580—83.

J. Zolcinski, *Chemische und pharmakognostische Untersuchung Sorten des schwarzen chinesischen Thees.* Vf. fand in Gemeinschaft bei der Unters. einiger billiger Sorten des schwarzen chinesischen T wert aus 20 Analysen in der lufttrockenen Substanz 10,58% W.,

toff, 3,52% N in Form von Eiweifs- und Amidoverbb., 22,01% N-haltige Sub- 1,55% Theïn, 5,94% Asche, 29,67% in W. l. Stoffe, 59,75% in W. unl. Stoffe; bestimmte die D. der Aufgüsse bei 15° im Mittel zu 1,0088. Für die Trocken- anz ergaben sich dann folgende Durchschnittswerte: 24,59% N-haltige Substanz, % Theïn, 6,64% Asche, 4,39% Gesamtstickstoff, 3,93% N der Eiweifs- u. Amido- und 0,46% Theïnstickstoff. Ein Vergleich dieser Zahlen mit den von J. Kö- rhaltenen Durchschnittswerten aus 16 Analysen, ferner mit den Angaben von RICH und J. BELL lassen die untersuchten Theesorten von guter Qualität und Gebrauch geeignet erscheinen. (Z. anal. Ch. **37**. 365—74. 3/7. Moskau. Agri- rchem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

. **Vanino**, *Über die Anwendung alkalischer Formalinlösung in der quantitativen wse.* Wie das Bi (VANINO, TREUBERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1303; C. **98**. 2) lassen sich auch Gold und Silber aus ihren Lsgg. durch alkal. Formalin- bei gelindem Erwärmen leicht und völlig quantitativ abscheiden. Ebenso läfst *Chlorsilber* mit diesem Agens bequem in Metall umwandeln, während bei AgBr AgJ die Rk. nur eine langsame und unvollkommene ist. Das Verf., welches das geeignetste zur *Aufarbeitung der Silberrückstände* ist, dürfte vielleicht auch scher Verwendung fähig sein. (Ber Dtsch. chem. Ges. **31**. 1763—65. 11/7. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

V. Autenrieth und **A. Windaus**, *Über den Nachweis und die quantitative mmung der schwefligen und unterschwefligen Säure.* Zur qualitativen u. quan- en Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen S., auch bei Ggw. von , und Schwefelalkalien leisten, wie Vff. gefunden haben, die Strontiumverbb. ihrer verschiedenen Löslichkeit in W. sehr gute Dienste. Einige der bei den rss. dargestellten Salze der beiden SS. werden wie folgt beschrieben: Stron- ulfit, $SrSO_3$, weifses, amorphes, wasserfreies Pulver, ll. in verd. HCl und in äurelsg., weniger ll. in Essigs. Das Salz war mit $SrSO_4$ etwas verunreinigt. desselben l. sich bei 16—18° in etwa 30000 Tln. W. — Strontiumthiosulfat, $_2 + 5H_2O$. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des käuflichen Prod. aus Form von klaren, durchsichtigen, prismatischen Krystallen erhalten. 4 Mol. rystallwassers entweichen bei 80—100°, oberhalb dieser Temperatur tritt teil- Zers. ein. Das fünfte Mol. H_2O dürfte als sogen. Konstitutionsw. angesehen n. 1 Tl. des Salzes l. sich bei 18—20° in 3,7 Tln. W. — Bariumsulfit, $BaSO_3$, Fällen einer $BaCl_2$-Lsg. mit Natriumsulfit erhalten; 1 Tl. des Salzes l. sich ° in etwa 46000 Tln. W. — Bariumthiosulfat, $BaS_2O_3 + H_2O$, gewonnen Fällen einer gesättigten $BaCl_2$-Lsg. mit Natriumthiosulfat und durch Umkry- eren aus W. als feine Prismen erhalten, wl. in k. W. 1 Tl. des Salzes l. sich ° in etwa 480 Tln. W.

ım qualitativen Nachweis der schwefligen und unterschwefligen S. bei Ggw. $_2SO_4$ und Schwefelalkalien wird die zu untersuchende Fl. mit $ZnSO_4$ im ge- Überschufs versetzt, vom gebildeten ZnS abfiltriert und zum Filtrat, welches ulfit, Thiosulfat u. Sulfat enthält, Strontiumnitrat im Überschufs hinzugegeben. Filtrat enthält das Strontiumthiosulfat, welches durch die Abscheidung von S satz von HCl erkannt wird, der Nd. enthält das $SrSO_3$ und $SrSO_4$. Dieser gut ausgewaschen und dann mit verd. HCl oder Weinsäurelsg. übergossen. Entw. von SO_2 geht das $SrSO_3$ in Lsg. u. wird auf Zusatz von Jodjodkalium r bleibenden Gelbfärbung als $SrSO_4$ gefällt; der Rückstand besteht aus $SrSO_4$. och Spuren von Sulfit nachzuweisen, versetzt man die Lsg. des Sulfitnd. in

verd. HCl oder Weinsäurelsg. mit $BaCl_2$, filtriert von einem etwaigen Nd. von ab und fällt im klaren Filtrat die schweflige S. durch Oxydation mittels J kaliumlsg. als $BaSO_4$ aus. Zum Nachweis der H_2SO_4 muſs wegen des Zusat $ZnSO_4$ eine neue Probe der ursprünglichen Lsg. mit verd. HCl angesäuert, vo geschiedenen S rasch abfiltriert u. das klare Filtrat dann mit $BaCl_2$ geprüft

Zur quantitativen Bestimmung von schwefliger und unterschwefliger S. einander l. man, wenn die Alkalisalze dieser SS. vorliegen, eine genau ge Menge der ursprünglichen Substanz (etwa 1—3 g) in W. auf und verd. die auf ein bestimmtes Volum (ca. 100 ccm). — I. In 10 oder 20 ccm dieser L mittelt man die Anzahl der Kubikzentimeter $^1/_{10}$N.-Jodlsg., die bis zum Eint Endrk. erforderlich ist, u. rechnet den gefundenen Wert auf die ursprünglich stanzmenge um. — II. 20—50 ccm der ursprünglichen Lsg. bringt man i 100 ccm-Meſskolben, versetzt mit Strontiumnitrat im Überschuſs, füllt bis zur auf u. schüttelt gut durch. Nach mehrstündigem Stehen werden 50 ccm der über dem Nd. stehenden Fl. in ein trockenes Gefäſs abfiltriert und in ihn Thiosulfat durch $^1/_{10}$N.-Jodlsg. titriert. Auf 10 ccm Filtrat vom $SrSO_3$-N 0,04 ccm $^1/_{10}$N.-Jodlsg. von der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter in Ab bringen, eine Korrektur, die durch die, wenn auch geringe Löslichkeit des Sr W. erforderlich wurde. Hat man den korrigierten Wert auf die ganze ursprü Substanzmenge umgerechnet u. zieht nun II. von I. ab, so hat man in der D die Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$N.-Jodlsg., die zur Oxydation der vorha schwefligen S. verbraucht war.

Ist auch neben diesen SS. H_2SO_4 zu bestimmen, so wird eine neue Porti ursprünglichen Lsg. im CO_2-Strom so lange mit HCl erhitzt, bis die schwe vollständig verjagt ist, und darauf im Filtrat die H_2SO_4 in üblicher Weise $BaCl_2$ ausgefällt. Bei Ggw. l. Schwefelmetalle muſs die ursprüngliche Lsg. m geschlämmtem $CdCO_3$ digeriert werden; in der vom CdS abfiltrierten Fl. wir in der oben angegebenen Weise die schweflige und unterschweflige S., even H_2SO_4 bestimmt. (Z. anal. Ch. **37**. 290—300. 6/7. Freiburg i/Br. Univ.-L med. Abteil.) DÜSTERB

A. **Jolles**, *Eine einfache, sehr empfindliche Probe zum Nachweis von Br Harn.* 10 ccm Harn werden in einem enghaltigen Kölbchen mit Schwefels. ang u. mit $KMnO_4$ im Überschuſs versetzt. In den Hals des Kolbens bringt m mit p-Dimethylphenylendiamin getränktes Filtrierpapier und erwärmt die F Ggw. von Br entsteht auf dem Papier ein Farbring, der innen violett ist u. Rändern durch Blau in Grün u. Braun übergeht. Die Rk. zeigt noch 0,001 in 100 ccm Harn an. (Wien. Klin. Rundsch. 1898. No. 12; Centr.-Bl. f. inn **19**. 568.) PROSKA

Adolf Jolles und **Friedrich Neurath**, *Beiträge zur quantitativen Besti sehr geringer Phosphorsäuremengen.* Zur Vereinfachung der gewöhnlichen M zur Bestimmung der Phosphors. untersuchen die Vff. folgende kolorimetrisch thoden. 1. Lsg. des gelben Nd. von phosphormolybdänsaurem Ammon in kohlen Natron u. kolorimetrische Bestimmung des Ammons. — 2. Lösen des gelben phormolybdatniederschlags in Ammoniak, Abdampfen auf dem Wasserbad u. metrische Ammoniakbestimmung in dem wiedergelösten Rückstande. — 3. Lö gelben Phosphormolybdatniederschlags in Ammoniak, Abdampfen u. kolorim Bestimmung des wiedergelösten Rückstandes mit Eisenoxydulsalz. Alle die thoden gaben nicht genügend genaue Resultate, wohl aber die folgende. — 4. D kolorimetrische Bestimmung mit Kalium- oder Natriummolybdat. bringt 20 ccm der zu untersuchenden farblosen Fl. in ein Reagensglas u. ver mit Lsg. deren Phosphorsäuregehalt bekannt ist, nachdem man die gleiche

Reagens zugesetzt und gleichmäfsig auf ca. 80° erwärmt hat, weil bei dieser Temperatur die Färbungen das Maximum an Intensität erreichen. Enthält die Lsg. mehr als 0,001 g P_2O_5 in 20 ccm so tritt beim Stehen Trübung ein, so dafs derartige Fll. vorher entsprechend verd. werden müssen. Die Ggw. kleiner Mengen anorganischer Salze übt auf die Farbennuance keinen Einfluſs aus.

Beim Eindampfen der Lsg. des Phosphormolybdatniederschlags (Methode 2 u. 3) in Ammoniak hinterbleibt ein weifses Salz, das noch nicht beschrieben ist, u. dem die Formel $(NH_4)_3PO_4$, $5(NH_4)_2Mo_2O_7$ zukommt. Das Salz zeigt eine Reihe sehr empfindlicher Farbenrkk., welche von denen des phosphorsauren, wie des molybdänsauren Ammons abweichen, also beweisen, dafs das neue Salz kein Gemisch, sondern eine chemische Verb. darstellt. Die empfindlichste Reaktion ist eine blaugrüne Färbung mit Ferrosalzen. Beim Kochen mit Formaldehyd giebt die Lsg. des Salzes einen gelben flockigen Nd. (Monatshefte f. Chemie **19**. 5—15. 31/3. [20/1*.] Posner.

P. Neumann, *Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäureanhydrid.* Bei Bestimmungen der Phosphors. in Thomasschlacken nach der von Woy (Chem.-Ztg. **21**. 441. u. 469; C. **97**. II. 66. u. 219) empfohlenen Methode fand Vf. ein Minus von 0,34—0,31% P_2O_5 und nach dem Unterlassen des Waschens des Molybdännd. mit A. und Ä. noch ein solches von 0,26% P_2O_5 gegenüber den Resultaten, die er nach der gewöhnlichen Molybdänmethode — Wägung des P als $Mg_2P_2O_7$ — erhalten hatte. Er glaubt, diese noch übrig bleibende Differenz einem Gehalt des Molybdännd. an phosphorsaurem Eisen zuschreiben zu müssen, da in den geglühten Ndd. stets eine geringe Menge Fe nachgewiesen werden konnte, und schlägt vor, die Phosphors. mittels der gewöhnlichen Molybdänlsg. auf kaltem Wege durch Umrühren zu fällen und gleichfalls als $24MoO_3 \cdot P_2O_5$ zu bestimmen. 50 ccm Phosphatlsg., die mit NH_3 fast neutralisiert sind, werden mit 120 ccm der gewöhnlichen Molybdänlsg. $^1/_4$ Stde. mittels eines Rührwerkes gerührt, ohne dafs letzteres die Wände des Becherglases berührt. Nach einer weiteren Viertelstunde wird die Fl. durch einen Goochtiegel unter Dekantieren abgesaugt, der Nd. dann dreimal mit einer Waschflüssigkeit von salpetersäurehaltigem Ammonnitrat (5% Ammonnitrat, 1% HNO_3) unter Umschwenken des Becherglases aufgerührt, nach dem Absetzen jedesmal die Fl. dekantiert und der Nd. endlich mit Hilfe der Waschflüssigkeit in den Goochtiegel gebracht, in dem er unter vorsichtigem Steigern der Temperatur so lange geglüht wird, bis er eine blauschwarze Farbe angenommen hat. Diese Methode ist, wie Vf. nachträglich fand, bereits von Hanamann (Chem.-Ztg. **19**. 553; C. **95**. I. 1037) unter sehr ähnlichen Ausführungsformen empfohlen worden, so dafs dessen günstige Resultate durch die vorliegenden Unterss. bestätigt werden. (Z. anal. Ch. **37**. 303—8. 6/7. Königsberg. Agrikulturchem. Lab. der Univ.)
Düsterbehn.

M. Schmoeger, *Über das Glühen des auf einem Papierfilter befindlichen phosphorsauren Ammoniummagnesiums.* Nach den Erfahrungen des Vf.'s ist bei der Bestimmung der Phosphors. als $Mg_2P_2O_7$ das getrennte Veraschen des Filters und das langsame, allmähliche Glühen des Tiegelinhaltes unnötig. Der im Trockenschrank bei 100—120° getrocknete Nd. wird möglichst vom Filter abgelöst, beides, der Nd. u. darauf das zusammengefaltete Filter in den Platintiegel gebracht, dieser anfangs bei aufgelegtem Deckel, später bei schräg gestelltem Tiegel gleich mit der vollen Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt, bis die Kohle verbrannt ist, u. schliefslich im Gebläse geglüht, bis der Nd. weifs geworden ist. Der Tiegel wurde bei diesem Verf. in keiner Weise angegriffen. Die Richtigkeit dieser Beobachtung wird durch zehn vergleichende Analysen, die einmal nach der alten und einmal nach der neuen Methode ausgeführt wurden, erbracht. (Z. anal. Ch. **37**. 308—10. 6/7. Danzig. Landwirtschaftliche Versuchsstation.) Düsterbehn.

Rudolf L. Leffler, *Über die Trennung des Aluminiums.* 1. Die „N sation" des $AlCl_3$. Unter „Neutralisation" ist hier nicht die Neutralisa handener freier S. zu verstehen, sondern der Punkt, bei dem sich der en Al-Nd. nicht mehr wieder auflöst. Bei Fe^{III}-Lsgg. wird der Punkt leich am Farbenwechsel, bei Al-Lsgg. ist dies nicht der Fall. 0,25 g Al in $AlCl_3$ würden 27,4 ccm N.-Alkali zur Fällung des Al erfordern. Versetzt solche Lsg. k. mit N.-Na_2CO_3-Lsg., so l. sich der Nd. anfangs schnell w aber schon nach Zusatz weniger Kubikzentimeter entsteht ein sogen. bleib Nach Zusatz von 21,9 ccm [entspr. $AlCl_3 : 4\,Al(OH)_3$] verschwindet der N beim starken Umrühren, noch beim Stehen, geht aber beim Erwärmen kl Wiederholt man den ganzen Vers. mit einer von Anfang an w. $AlCl_3$-Ls scheint bis zum Zusatz von 25,2 ccm N.-Na_2CO_3 keine bleibende Trübun $AlCl_3 : 5\,Al(OH)_3$], auch beim Verd. u. Sd. erscheint kein Nd. Auf weiter nimmt die Opaleszenz zu, ohne daſs ein Nd. zu entdecken ist. Erst wenn 1,7 ccm der theoretischen Na_2CO_3-Menge fehlen, wird alles Al gefällt [ents $23\,Al(OH)_3$]. Nitrate wirken in dieser Beziehung schwächer als Chlorid NH_4-Salze schwächer als Na-Salze. Bei der Trennung des Al von anderen mittels des Acetatverfs. ist nun vor allem darauf Rücksicht zu nehmen mehr noch wie Fe fremde Metalle niederreiſst, und daſs Al nicht vollständ wird, daſs also die Filtrate stets auf Al zu prüfen sind. — 2. Fällung d Fe^{III} wird beim Acetatverf. wie folgt gefällt:

$$3\,NaC_2H_3O_2 \cdot 3\,H_2O + FeCl_3 = 3\,NaCl + Fe(C_2H_3O_2)_3 + 3\,H_2O.$$

Beim Al darf eine analoge Gleichung nicht aufgestellt werden, da sich die th Menge von Na-Acetat nicht mit $AlCl_3$ umsetzt, sondern infolge von $Al(C_2H_3O_2)_3$ Essigs. abspaltet, welche $Al(OH)_3$ l., wobei $Al(C_2H_3O_2)_3$ entsteht im Na-Acetat-Überschuſs auflöst. — 3. Fällung aus Gesamthydrate tralisiert" man Al-Lsgg. h. mit Na_2CO_3 oder NH_3, so l. sich das gefällte, $Al(OH)_3$ nicht, u. das gel. bleibende $AlCl_3$ wird durch die geringste Menge zersetzt. Das Filtrat ist beim Fällen mit Acetatüberschuſs, wenn man h Al frei, läſst man aber beim Filtrieren abkühlen, so ist Al nachzuweisen. Punkt ist besonders bei der Trennung vom Ni Rücksicht zu nehmen. stets Al im Filtrat nachzuweisen, ebenso bei der Trennung von Cu. Nur nung vom Mn war vollständig. — 4. Trennungen mit Na_2HPO_4. Ni Diese gelingt nur innerhalb enger Grenzen, wenn man viel konz. Na_2HPO_4 viel Essigs. anwendet u. so schnell wie möglich filtriert. (Chem. News **77**. 10/6. Sheffield. Lab. v. FIRTH and Son.) HEFE

W. F. Hillebrand, *Die kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen C besonderer Berücksichtigung der Analyse von Mineralien und Erzen.* Etw oder Silikat werden mit 20 g Na_2CO_3 und 3 g $NaNO_3$ geschmolzen, die Sc nach der Reduktion und Abscheidung des Mn durch A. mit HNO_3 fast a und zu der noch schwach alkal. Fl. nach Entfernung des Si u. Al unter sc Vermeidung eines Verlustes an $CrHg_2(NO_3)_2$ hinzugefügt. Der entstandene Chromat, Phosphat, Vanadat und Quecksilbercarbonat wird nach dem Au samt Filter im Platintiegel geglüht, der Rückstand mit etwas Na_2CO_3 ge und mit W. ausgelaugt. Die filtrierte Lsg. wird zu 50, bezw. 100 ccm auf der Gehalt derselben an Cr kolorimetrisch durch Vergleich mit Lsgg. von K chromat bekannten Gehaltes, die durch etwas Na_2CO_3 alkal. gemacht sind, Die zu untersuchende Fl. soll, um eine genaue Vergleichung zu ermöglich falls mehr wie 2 mg Chromoxyd enthalten. Ist der Cr-Gehalt des Erzes gr 0,2%, und soll das etwa vorhandene Vd nicht mitbestimmt werden, so

Fällung mit $Hg_2(NO_3)_2$ unterbleiben und die ursprüngliche Schmelzlsg. nach Reduktion und Entfernung des Mn direkt verwendet werden.

Die zur Vergleichung der Lagg. dienenden Gläser waren quadratisch, von ungefähr 12 cm Höhe und 3,3 cm lichtem Durchmesser, mit genau parallelen Seiten, von denen je 2 gegenüberliegende geschwärzt waren. Zur Abhaltung der seitlichen Lichtstrahlen benutzte Vf. einen innen und außen geschwärzten Kasten, dessen Einrichtung er genau beschreibt. Bei einem sehr geringen Gehalt von Cr müssen die Lagg. in NESSLER'schen Cylindern geprüft werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 454 bis 460. Juni. [14/4.] Washington. Lab. U. S. Geological Survey.) DÜSTERBEHN.

W. F. Hillebrand, *Volumetrische Bestimmung des Vanadins bei Gegenwart kleiner Mengen Chrom, mit besonderer Berücksichtigung der Analyse von Mineralien und Erzen.* Die nach vorstehendem Ref. hergestellte Schmelzlsg. eines Erzes oder Silikates, in der der Cr-Gehalt kolorimetrisch bestimmt war, säuert man mit H_2SO_4 an, leitet zur Reduktion des Cr und Vd SO_2 ein und verjagt den Überschuß des letzteren durch einen CO_2-Strom bei Siedehitze. Durch Titration mit einer dünnen Kaliumpermanganatlsg. bei 70—80° wird das Vd bestimmt. Da das $KMnO_4$ beim Vorhandensein größerer Mengen Chromoxyd auch letzteres z. T. oxydiert, so muß, so bald der Chromgehalt 10 mg überschreitet, eine Korrektion in der Weise stattfinden, daß man eine gleichstarke Chromsulfatlsg. auf die gleiche Weise mit $KMnO_4$ behandelt u. die verbrauchten Kubikzentimeter Permanganatlsg. von der für Vd gefundenen Menge in Abzug bringt. Die Resultate sind noch genügend genau bei einem Verhältnis von 30 mg Chromoxyd zu 1—2 mg Vanadinpentoxyd. Die Methode ist nicht direkt anwendbar bei Ggw. von Mo; etwa vorhandenes As muß vorher durch H_2S entfernt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 461—66. Juni. [14/4.] Washington. Lab. U. S. Geological Survey.) DÜSTERBEHN.

P. Pichard, *Beitrag zum Nachweis des Mangans in den Mineralien, in den Pflanzen und in den Tieren.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 550; C. **98**. I. 753) beschriebene Methode hat der Vf. auf eine große Anzahl von Prodd. aus dem Mineral-, Pflanzen- und Tierreich angewandt u. gefunden, daß das Mangan überall verbreitet zu sein scheint. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1882—85. [27/6*.].) HESSE.

Jos. Hanus, *Titrimetrische Bestimmung einiger Metallsulfide.* Für die Oxydation des *Antimontrisulfids* mit Ferrisulfat gilt folgende Gleichung:

$$Sb_2S_3 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O = 2H_3SbO_4 + 10FeSO_4 + 5H_2SO_4 + S_3.$$

Indem man das gebildete Ferrosulfat mit Kaliumpermanganat titriert, kommt man zu einer genauen Bestimmung des Antimons. Das gefällte und gewaschene Sulfid wird mit überschüssigem Ferrisulfat 15 Min. gekocht und nach Abkühlen soviel konz. H_2SO_4 zugesetzt, daß der ausgeschiedene Nd. sich l. Von der auf 200 ccm verd. Lsg. wird ein aliquoter Teil mit Kaliumpermanganatlsg. titriert. In derselben Weise läßt sich *Bleisulfid* mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen; die Kochdauer muß hier, falls die Menge des PbS 0,3 g übersteigt, verlängert werden. — CuS, resp. Cu_2S werden bei gleicher Behandlung nicht ganz vollkommen oxydiert, da etwas Oxysulfid zurückbleibt; doch erhält man bei Anwendung von Ferrichlorid statt -sulfat etwa 99%. — HgS und As_2S_3 werden durch Ferrisulfat nur unbedeutend oxydiert. Dagegen gelang es, *Wismutsulfid* auf die angegebene Weise genau zu bestimmen:

$$PbS + Fe_2(SO_4)_3 = PbSO_4 + 2FeSO_4 + S;$$
$$Bi_2S_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 = Bi_2(SO_4)_3 + 6FeSO_4 + S_3.$$

(Z. anorg. Ch. **17**. 111—16. 28/5. [27/2.] Prag. k. k. böhm. techn. Hochsch.) MEYER.

L. Vanino und **F. Treubert**, *Über eine neue Bestimmung des Wismut* wärmt man schwach saure Bi-Lsgg. mit Formalin und einem starken Üb 10%ig. NaOH unter Umrühren auf dem Wasserbade und dann, unter er Zusatz von *Formaldehyd* und Alkali, einige Minuten über freier Flamme, so s sich das Bi quantitativ als Metall ab, das man mit W. und A. wäscht und b trocknet. — Über die Anwendung dieses Verf. zur Trennung des Bi von s Elementen soll demnächst berichtet werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 130 [12/5.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZ

E. Rimbach, *Zur elektrolytischen Bestimmung des Kadmiums.* Vf. gie BEILSTEIN-JAWEIN'schen Cyankaliumverf. (Ber. Dtsch. chem Ges. **12**. 759; 426) zur elektrolytischen Best. des Cd vor der CLASSEN'schen Oxalatmethod Dtsch. chem. Ges. **14**. 1628 u. **27**. 2060; C. **94**. II. 812) und der von VOR vorgeschlagenen Abscheidung als Amalgam (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2749; II. 773) den Vorzug. Die auf 150—200 ccm verd., ev. neutralisierte Kadm (Chlorid oder Sulfat) wird nach Zusatz von reinem, 98%ig. KCN im Übe ca. 3 g, bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 0,02—0,04 Amp. (Stromdichte auf je 100 qcm Kathodenfläche) und einer Elektrodenspannu 3,0—3,3 Volt eine Nacht hindurch, also 12—16 Stunden elektrolysiert. scheidet sich das Metall absolut festhaftend und silberweifs aus. Die ungü Resultate, die THOMÅLEN (Chem.-Ztg. **18**. 1354; C. **94**. II. 666) bei der Fällu Cd aus Cyankaliumlsgg. mit Hilfe einer Meidingerbatterie erhalten hatte, kon nicht bestätigen, als er den Akkumulatorenstrom durch einen solchen au Meidingerbatterie von 3—5 Elementen ersetzte.

Des weiteren berichtet Vf. über günstige Resultate bei der elektroly Trennung von Cd und Cu nach dem Vorschlag von EDGAR F. SMITH un K. FRANKEL (Amer. Chem. J. **11**. 264 u. 352; C. **89**. II. 195 u. 302). D suchsbedingungen waren die gleichen, bis auf den KCN-Zusatz, der auf 5 g wurde. Sind die Salze, wie es bei der Analyse von Legierungen gewöhnlich d ist, als Nitrate vorhanden, so erhält man erst bei Anwendung eines Strom 0,4 Amp. ND_{100} und 8—10stündigem Stromdurchgang vollständige Abscheidu Cd, ebenfalls kupferfrei, jedoch haften dem Metallnd. geringe Mengen einc setzungsprod. des KCN an, die durch Abwaschen mit A. nicht völlig entfernt können und deshalb das Gewicht des Nd. um ein wenig erhöhen. Zur Ausf einer absolut genauen Bestimmung ist daher das Abdampfen der HNO_3 durc vorzuziehen, worauf man die elektrolytische Trennung mit Hilfe des schwä Stromes ausführt. Ferner fand Vf., dafs sich auf dieselbe Weise Cd von Mg t trennen läfst, vorausgesetzt, dafs letzteres in nicht zu grofser Menge vorhand indem durch einen Zusatz von NH_4Cl die Fällung von Mg vermieden wird. (Z Ch. **37**. 284—90. 6/7. Berlin. II. chem. Institut der Univ.) DÜSTERB

Pierre Breteau, *Über den Wert der Guajaktinktur als Reagens auf Oxyd mittel.* Vf. hat gefunden, dafs das Eintreten der Blaufärbung der Guajakt welches häufig zum Nachweis von Blut, Blausäure, Phosphor etc. benutzt wir DÖBNER, Arch. der Pharm. **234**. 614; C. **97**. I. 168), sich unter Bedingunge ziehen, bezw. nicht vollziehen kann, welche noch unbekannt sind. So entsteh wohl eine Bläuung, wenn man gleiche Vol. Guajaktinktur und sauerstoffhaltig pentinöl mischt und dann mit W. schüttelt, aber niemals, wenn man zu eine misch von W. und Guajaktinktur das Terpentinöl zugiebt. Die Rk., welc Blut mit der Tinktur bei Ggw. von Terpentinöl giebt, tritt auch bei Anwendu Molken ein. Gewöhnlicher Ä., A., Bzn. bläuen zuweilen Guajaktinktur bei Gg Terpentinöl, zuweilen auch nicht. Wenn man ein mit Guajaktinktur befeu Stück Papier in ein Glasgefäfs senkt, auf dessen Boden sich etwas P u. W. b

so bläut sich bekanntlich das Papier. Diese Rk. tritt nicht ein, wenn an Stelle des Papiers ein mit W. u. Guajaktinktur befeuchtetes Stück Porzellan angewendet wird. Guajakpapier wird auch gebläut durch etwas Terpentinöl. Das Papier selbst spielt bei diesen Rkk. eine wesentliche Rolle. Aus diesen und anderen Versuchen geht hervor, dafs die Guajaktinktur als Reagens unsicher und nur unter gewissen Vorsichtsmafsregeln verwendet werden kann. (J. Pharm. Chim. [6] **7**. 569—75. 5/6.)

v. Soden.

C. Istrati, *Über einige neue Reaktionen, die zur Erkennung der Aldehyde in Alkoholen dienen können.* Das von Barbet und Jandrier (C. **97**. II. 226) angegebene Verf. zur Unterscheidung verschiedener Aldehyde im A. hat Vf. in folgender Weise abgeändert: In ein Reagensröhrchen werden genau 2 ccm des zu untersuchenden A. gegeben, $^1/_8$ ccm einer frisch bereiteten, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten, alkoh. Lsg. des Reagenzes, oder bei flüssigen Reagenzien 1 Tropfen hinzugefügt u. beides gemischt. Zur Mischung läfst man aus einer Pipette genau 1 ccm H_2SO_4 in das um 45° geneigte Rohr an der Wandung einlaufen. Die entstehende Färbung wird nach einer halben Stunde kontrolliert, dann zweimal durch teilweises Mischen gröfsere Mengen des A. mit der S. in Berührung gebracht und die Farbe nochmals nach $^1/_2$ Stunde beobachtet. Man mischt nunmehr die Fl. vollständig, beobachtet nach $^1/_2$ Stunde die Färbung von neuem, fügt etwa 10 ccm W. hinzu, wiederholt die Beobachtung nach einer weiteren halben Stunde u. läfst dann 24 Stdn. stehen, um nach Ablauf dieser Zeit eine ev. eingetretene Farbenänderung oder B. eines Nd. zu notieren. Geprüft wurden Aldehydlsgg. in der Stärke von 1 : 1000, 1 : 10000 und 1 : 100000. In den Kreis seiner Unterss. hat Vf. 10 weitere Reagenzien, das Orcin, Phenylhydrazinchlorhydrat, Antipyrin, Vanillin, Codeïn, Brucin, Morphinchlorhydrat, o-Chlorphenol, o-β-Naphtoës., Protogalluss. u. andererseits auch den Formaldehyd gezogen. Die sich ergebenden Färbungen sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Buletinul Soc. sc. Bucarest **7**. 163—70. [3/15. März*.].) Düsterbehn.

Garcano, *Untersuchung des Leberthrans.* Leberthran zeigt stets schwach saure Rk.; D. 0,92—0,927. Köttstorfer's Zahl 183—206. — Jodzahl 126,8—156,6. — Refraktometerzahl (Zeiss) 75° bei 25° C. (ranziges Öl zeigt 79°). — Ein Tropfen Leberthran, in 2 ccm CS_2 gel., giebt mit einem Tropfen H_2SO_4 eine amethyst-violette Färbung, welche nach 5 Minuten in ziegelrot übergeht. Robbenthran giebt unter gleichen Bedingungen direkt eine ziegelrote Färbung. (Rev. intern. falsific. **11**. 92. Mai Juni.)

v. Soden.

V. Storch, *Eine Methode zur Unterscheidung von pasteurisierter und nicht pasteurisierter Milch.* Babcock fand 1889, dafs die Milch vermöge ihres Fibringehaltes in der Lage ist, H_2O_2 zu zersetzen. Je nach ihrer Beschaffenheit besitzt die Kuhmilch diese Eigenschaft in verschiedenem Grade: Rahm ist „aktiver" als Vollmilch, und Magermilch ist weniger aktiv als Vollmilch. Vf. benutzte für die Feststellung des freiwerdenden Sauerstoffs das *p-Phenylendiamin.* Bei 79° C. liegt die Grenze, bis zu welcher die Milch die Eigenschaft behält, H_2O_2 zu zersetzen. Die Prüfung, ob pasteurisierte oder nicht pasteurisierte Milch vorliegt, wird in folgender Weise ausgeführt: Von der Milch (Rahm oder Molke) wird ein Theelöffel voll in ein Reagensglas (12 mm weit, 13 cm lang) geschüttet, darauf 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlsg. und 2 Tropfen p-Phenylendiaminlsg. hinzugegeben u. das Ganze geschüttelt. Wenn die Milch (Rahm oder Molke) sofort stark gefärbt erscheint (Milch oder Rahm indigoblau, Molke violett-rotbraun), so ist sie nicht bis 78° C., resp. überhaupt nicht erwärmt worden. Wird die Milch (Rahm) deutlich entweder sofort oder nach $^1/_2$ Min. blaugrau gefärbt, so ist sie mit 79—80° C. erwärmt worden. Bleibt die weifse Farbe, oder tritt nur ganz schwach violettrote Färbung auf, so ist die Milch (Rahm) mit mehr als 80° C. erwärmt. Für die Herstellung der Lsg. von H_2O_2 verd. man die

1%ige Lsg. des Handels mit der fünffachen Menge W. und giebt etwas Sch hinzu (1 ccm konz. Schwefelsäure auf 1 l). — Von saurer Buttermilch nimm ebenfalls 1 Theelöffel voll, neutralisiert mit $^1/_2$ Theelöffel klaren Kalkwassers, sc gehörig um, giebt 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlsg. und 2 Tropfen p-Phe diaminlsg. hinzu. Nimmt die Mischung eine blaue Farbe an, so ist der Rah dem die Buttermilch stammt, bis 80° C. nicht erwärmt worden; tritt keine F ein, so ist der Rahm bis 80° oder darüber erwärmt worden. — Von Butter etwa 25 g in einem Becherglase, welches man in W. von höchstens 60° C. hä schmolzen. Darauf wird das klare Butterfett von dem ausgeschiedenen milch Rückstande abgeschüttet u. letzterer mit dem gleichen Volum W. vermischt. Mischung wird im Reagensglase, wie bei der Buttermilch angegeben, mit H_2 p-Phenyldiamin behandelt. Die Schlüsse sind ebenfalls wie dort. (40. Beric Vers.-Lab. d. kgl. Veterinär- u. Landbauhochschule **1898**; Milch-Ztg. **27**. 374—75

HAEF

P. N. Raikow, *Zur Prüfung des Rosenöles.* Gegenüber den Bemerkung DIETZE (Südd. Apoth.-Ztg. **1898**. 174; C. **98**. I. 1001) hält Vf. seine Ansich recht, dafs die Kriterien, welche DIETZE zur Charakterisierung der Echthei Rosenöles aufgestellt hat, nicht entscheidend seien, und weist vor allem di mutung DIETZE's zurück, die vom Vf. gefundenen höheren Verseifungszahle dadurch zu erklären, dafs er durch Filtration der Öle einen Teil des gegenü Verseifung indifferenten Stearoptens entfernt habe. Die Filtration geschah b so dafs sich feste Bestandteile nicht abscheiden konnten. (Chem.-Ztg. **22**. 52 29/6. Sofia. Lab. d. Hochsch.)

ME

A. Schmid, *Zur Prüfung der Fette auf Ranzidität.* Vf. unterscheidet zw sauren, ranzigen und sauren und ranzigen Fetten und definiert die 3 Grupp gendermafsen: Ein Fett ist sauer, wenn der Gehalt an freier Fetts. enorm hoc freie Glycerin aber unverändert ist. Ein Fett ist ranzig, wenn der Gehalt an Fetts. nicht hoch, das freie Glycerin aber teilweise oder ganz zu Aldehyde Ketonen oxydiert ist. Ein Fett ist ranzig und sauer, wenn neben einem hoh halt an freien Fettss. auch Oxydationsprodd. des Glycerins vorhanden sind Bestimmung des Gehaltes der zu untersuchenden Fette an Aldehyden und K schlägt Vf. als vorläufig folg. Verf. vor: 20 g Fett werden mit 100 ccm W. Wasserdampf in dem zur Best. der flüchtigen S. im Weine dienenden App. des und das Destillat in einem 100 ccm Mefskolben aufgefangen, der vor Begi Dest. mit 5 ccm einer frisch bereiteten, 1%ig. Lsg. von salzsaurem m-Phenylen beschickt war. Das Destillat zeigte bei frischen Fetten eine schwache Spu gelblicher Färbung, während es bei ranzigen Fetten stark gelb oder gelbbra färbt war. Der Zusatz des Reagenzes nach beendigter Dest. ist weniger zu emp ebenso nicht die Umgehung der Dest. durch einfaches Schütteln von 20 g Fe 1 ccm des Reagenzes. (Z. anal. Ch. **37**. 301—3. 6/7. Frauenfeld.)

DÜSTERBE

F. Filsinger, *Zum Nachweis des Arsens in Teerfarbstoffen.* Dem Vor HEFELMANN's (**98**. II. 1308), zum Nachweis des As in Teerfarbstoffen, die zum von Lebensmitteln bestimmt sind, stets 1 g des trocknen Farbstoffes einzuwäge die Einwage im Gutachten anzugeben, pflichtet Vf. bei. Von dem im Hand kommenden fl. Farbstoffen, z. B. Marmeladenrot, wären 5 g anzuwenden. (Zt öffentl. Chemie **4**. 418. 8/6. Dresden.)

HEFELMA

A. G. Rota, *Eine Methode zur Analyse der natürlichen und künstlichen nischen Farbstoffe.* I. Für die verschiedenen Farbstoffgruppen charakteristis das Verhalten ihrer auf 1 : 10000 verd. Lsgg. bei der Reduktion mit Zinnchlo Salzs. Die sich von Mono- oder Diimidochinon (I. und II.) ableitenden Farb

also die Nitro-, Nitroso-, Azo- und Chinonimidfarbstoffe werden unter diesen Bedingungen reduziert, die Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe, die Thiobenzenyl- und Oxyketonfarbstoffe, welche sich vom Oxy- oder Imidocarbochinon (III. u. IV.)

I.	II.	III.	IV.
O=R=N—	—N=R=N—	O=R=C=	—N=R=C=

ableiten lassen, werden dabei nicht reduziert. Mit Berücksichtigung des Verhaltens der reduzierten Lsgg. der ersten Gruppe gegen Oxydationsmittel und der Lsgg. der zweiten Gruppe gegen Alkali ergiebt sich danach folgende Tabelle zur Klassifikation der organischen Farbstoffe:

A. Reduzierbare Farbstoffe		B. Nicht reduzierbare Farbstoffe	
Die mit $SnCl_2$ + HCl entfärbte Lsg. wird mit $FeCl_3$ der nach Neutralisation mit KOH oder CH_3COONa mit Luft oxydiert.		Ein Teil der ursprünglichen Farbstofflösung wird mit 20% KOH behandelt, eventuell erwärmt.	
Die Entfärbung verbleibt.	Die ursprüngliche Färbung wird wieder hergestellt.	Es tritt Entfärbung ein oder bildet sich ein Niederschlag.	Es tritt keine Fällung ein, die Fl. färbt sich lebhafter.
Nicht wieder oxydierbare Farbstoffe.	Wieder oxydierbare Farbstoffe.	Imidocarbochinonfarbstoffe.	Oxycarbochinonfarbstoffe.
I. Klasse.	II. Klasse.	III. Klasse.	IV. Klasse.
Nitroso-, Nitro- u. Azofarbstoffe, ferner Azoxy- u. Hydrazofarbstoffe.	Indogenide u. Chinonimidfarbstoffe.	Amidoderivate des Di- und Triphenylmethans, Auramine, Akridine, Chinolin- und Thiobenzenylfarbstoffe.	Nicht amidierte Diphenylmethanfarbstoffe, Oxyketonfarbstoffe, der größte Teil der natürlichen organischen Farbstoffe.

Handelt es sich um einen einheitlichen Farbstoff, so läßt sich aus den physikalischen und aus den färbenden Eigenschaften schon meist erkennen, welcher Farbstoff vorliegt. Bei Azofarbstoffen tritt dazu das Studium der Reduktionsprodd.

II. Bei Unters. von Farbstoffgemischen trennt man zunächst die basischen von den sauren. Dies kann geschehen durch Ausschütteln mit Ä. oder durch Ausziehen mittels der Wollfaser. Bei ersterer Arbeitsweise versetzt man 100 ccm der wss. Lsg. des Farbstoffes mit 1 ccm 20%ig. Kalilauge und schüttelt erschöpfend mit Ä. aus. Die Ätherlsg. wird dann mit 5%ig. Essigs. ausgeschüttelt und diese Lsg. auf dem Wasserbad eingedampft. Untereinander lassen sich die basischen Farbstoffe durch ihre verschiedene Basicität trennen. Einige sind schon in verd. Lsg. dissociiert, z. B. Bismarckbraun, Rhodamin S, Viktoriablau, und lassen sich so direkt mit Ä. ausschütteln, die Induline, Oxazine und Akridine werden durch verd. NH_3 in Freiheit gesetzt, die Fuchsine durch gewöhnliches NH_3, die stark basischen Safranine erst durch Kalilauge. Die sauren Farbstoffe unter sich lassen sich nach demselben Prinzip trennen. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure gehen alle nicht sulfonierten, sauren Farbstoffe in den Ä. über, nach dem Ansäuern mit Mineralss. auch einige sulfonierte, z. B. Rocellin, Ponceau G, Orseillerot G, Wollschwarz, Azoflavin etc. Das Gros der sulfonierten Farbstoffe ist in Ä. unl. — Die Trennung mit Wolle ist unter Umständen vorzuziehen. Die 1‰ige Farbenlsg. wird mit wenig NH_3 versetzt und mit Wolle einige Minuten gekocht. Sämtliche basischen Farbstoffe fixieren sich.

Zur weiteren Unters. werden sie event. durch Auskochen mit verd. Essigs Wollfaser wieder abgezogen. Von den sauren Farbstoffen lassen sich die durch die Wolle aus mit HCl angesäuerter Lsg. extrahieren, die indirekte zurück. Durch h. verd. NH_3 lassen sich erstere wieder abziehen. Schliefs sich auch natürlich noch das Verhalten der Farbstoffe gegen Baumwolle im alkal. Bade zur Trennung verwerten. (Chem.-Ztg. **22**. 437—42. 1/6.) Mu

A. A. Bonnema, *Über den Nachweis von Dextrin, Gelatine und G Albumen ovi siccum.* 10 g des zu untersuchenden gepulverten Eiweifs w nicht zu wenig W. unter Rühren erwärmt u. dann zum Sieden gebracht. einigen Minuten das Eiweifs möglichst gefällt, so wird filtriert (Verd. HNO Filtrat kein Eiweifs mehr fällen). Einige Kubikzentimeter des Filtrates 24 Stunden bei niedriger Temperatur stehen; die Fl. gelatiniert noch bei nur 2% Gelatine. Tritt beim vorsichtigen Versetzen eines anderen Teiles d mit 90% A. starke Trübung ein, welche zwar anfangs beim Schütteln ver auf weiteren Zusatz von A. aber wieder eintritt und dann nicht mehr ver so ist Gelatine, Dextrin oder Gummi vorhanden. Die durch Gelatine herv Trübung verschwindet mit wenig HNO_3, die durch Dextrin oder Gummi brachte dagegen nicht (NB. reines Eiweifs giebt mit A. nur eine schw HNO_3 verschwindende Trübung). Dextrin wird in dem Filtrat durch Rotfä Jodjodkaliumlsg. u. durch Reduktion der FEHLING'sche Lsg. erkannt. Gu mit basisch essigs. Blei einen Nd. (auf NH_3-Zusatz giebt auch Dextrin Nd DIETERICH'sche Methode, mittels der Jodabsorptionszahl die Reinheit des zu ermitteln (Pharm. Centr.-H. **38**. 224; C. **97**. I. 1129), hält Vf. für nicht (Pharm. Centr.-H. **39**. 424—25. 16/6. Apeldoorn. Holland.) v.

E. Pollacci, *Über den analytischen Nachweis des Wismuts und des* Bromhaltige Wismutpräparate färben die Flamme des Bunsenbrenners grü chlorhaltige Wismutverbb. geben diese Flammenrk., die bisher noch nirge achtet wurde. — Zum Nachweis des Chinins mittels der Thalleochinprobe Vf. statt anderer Oxydationsmittel Bleisuperoxyd. 0,01 g der zu unter Verb. mit 1 ccm W. und 2 Tropfen H_2SO_4 versetzt, geben die Fluoreszen die Ggw. von Chinin anzeigt. Fügt man hierzu ein erbsengrofses Stück B erwärmt unter Umschütteln, fügt noch 3—4 ccm W. hinzu, läfst absitzen schichtet mit NH_3, so erscheint bei Ggw. von Chinin ein smaragdgrüner Ri chim. ital. **28**. I. 391—94. 25/6. [1/6.].)

Gioacchino Griggi, *Über den chemischen und mikrochemischen Nac Maismehl, welches zur Verfälschung von schwarzem Senfmehl und Leins verwendet wird.* Streut man das verdächtige Mehl vorsichtig auf eine h. Ls H_2SO_4 (D. 1,84), 30 g Zinksulfat und 20 g W., so schwimmen Senf u. L mehl oben, während Maismehl zu Boden sinkt. Solche Mehle müssen mikrochemisch nach der Methode von BORDELET, die Vf. etwas modifizie sucht werden. (Boll. Chim. Farm. **37**. 355—59. 15/6. [Februar.].)

Ed. Dowzard, *Nachweis von Robbenöl im Leberthran.* Derselbe geli des Oleorefraktometers von AMAGAT und JEAN. Reiner Leberthran zeigt +45 Refraktometergrade (bei 22° C.), Robbenthran dagegen +32° bei 22° der Unters. ist es nötig, das Öl zuerst mit A. (D. 0,8) zu schütteln, da auf 30° zu erwärmen u. das nach der Trennung abgeheberte Öl bei 110° zu (Pharm. J. Transact. [4] **6**. 532; Apoth.-Ztg. **13**. 449. 29/6.) v.

H. Melzer, *Beiträge zur forensischen Chemie.* I. Nachweis von B Bittermandelöl. Zu 1 ccm der auf Phenol zu prüfenden wss. Fl. giebt konz. H_2SO_4 und 1—2 Tropfen Benzaldehyd, bezw. Phenol, wenn es sic

Nachweis des Benzaldehyds handelt, und kocht einmal auf. Die anfangs gelblichbraune M. wird dunkelrot, und es scheiden sich bei nicht allzu verd. Lgg. rote Harzmm. ab. Die nach dem Erkalten mit 10 ccm W. verd. Fl. nimmt, durch 20%ig. Kalilauge alkal. gemacht, bei Ggw. von Phenol, bezw. Benzaldehyd eine prachtvoll violettblaue Farbe an. Nach dem Ansäuern geht der Farbstoff bei der Extraktion in den Ä. über; nach dem Verdunsten des letzteren mit W. und A. aufgenommen, färbt sich seine Lsg. durch Alkalien blau und wird durch SS. wieder farblos. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Rk. liegt bei 0,0005 g Phenol.

II. Nachweis von CS_2. Die zum Nachweis benutzten Rkk. sind folgende:

$$CS(SK)(OC_2H_5) + JC_2H_5 = CS(SC_2H_5)(OC_2H_5) + JK;$$
$$CS(SC_2H_5)(OC_2H_5) + NH_3 = CS(NH_2)(OC_2H_5) + C_2H_5SH;$$
$$CS(NH_2)(OC_2H_5) + KOH = CNSK + H_2O + C_2H_5OH.$$

a. Nachweis mittels B. von Merkaptan: Zu dem aus 1 Tropfen CS_2 und alkoh. Kalilauge entstandenen xanthogens. Kali giebt man 10 Tropfen Jodäthyl und kocht $^1/_4$—$^1/_2$ Minute, fügt dann zu der erkalteten Fl. ca. 2 ccm wss. NH_3 hinzu u. kocht wieder. Nach dem Erkalten macht sich, event. nach Abstumpfen des NH_3 durch HCl, der scheußliche Geruch des Äthylmerkaptans bemerkbar. Empfindlichkeitsgrenze: 1—2 mg CS_2. — b. Nachweis mittels B. von CNSK: Erhitzt man die in a. erhaltene ammoniakalische Lsg. von Merkaptan u. Thiocarbaminsäureester noch eine zeitlang mit alkoh. Kali, so erhält man nach dem Erkalten u. Übersättigen mit HCl auf Zusatz von $FeCl_3$ die bekannte Rotfärbung des Rhodaneisens. Leitet man CS_2-Dämpfe über schm. KCN, so tritt ebenfalls B. von KCNS ein. Zur Vermeidung einer Oxydation des KCN oder S verdrängt man zweckmäßig vorher die Luft aus dem App. durch CO_2. Diese, in einem Kipp'schen App. entwickelt u. mit W. gewaschen, tritt in die CS_2-haltige Fl. ein, wo sie mit demselben beladen wird, passiert dann nacheinander eine Waschflasche mit Bleiessig und ein $CaCl_2$-Rohr und tritt dann in das ca. 1 m lange u. 10 mm weite, mit einigen Grammen gepulverten KCN beschickte, schwer schmelzbare Glasrohr ein, das in einem Verbrennungsofen bis zum Schmelzen des KCN erhitzt ist. Empfindlichkeitsgrenze: 0,005 g CS_2. Auf ähnliche Weise kann der Nachweis von CS_2 in der Luft geführt werden. Andere flüchtige Schwefelverbb., die nicht durch Bleiessig zurückgehalten werden, geben natürlich dieselbe Rk.

III. Nachweis von Pikrotoxin, Coniin und Nikotin. a. Nachweis von Pikrotoxin mittels Benzaldehyd und konz. H_2SO_4: Läßt man auf eine Spur Pikrotoxin 1—2 Tropfen etwa mit gleichen Teilen A. verd. Benzaldehyds tropfen u. giebt vorsichtig 1 Tropfen reiner, konz. H_2SO_4 hinzu, so färbt sich das Pikrotoxin deutlich rot. Beim Bewegen des Gläschens ziehen sich von der Stelle her, wo die Substanz liegt, rote Streifen durch die Fl. Andere wasserentziehende Mittel, wie $ZnCl_2$, $POCl_3$, ebenso das Benzotrichlorid geben ähnliche Rkk. — b. Nachweis von Coniin mittels CS_2: Arbeitet man in genügend starker Verdünnung, so entsteht in alkoh. Lsgg. von Coniin, die man nach Zusatz von einigen Tropfen CS_2 einige Minuten hat stehen lassen, durch 2—3 Tropfen einer wss. Kupfersulfatlsg. (1 : 200) eine deutliche gelbe bis braune Färbung. Der CS_2 braucht nicht vorher durch Erhitzen entfernt zu werden. Eine ähnliche bräunliche Färbung rufen selbst in Verdünnungen von 1 : 10 000 1—2 Tropfen $FeCl_3$ (1 g gewöhnlicher Eisenchloridlsg. auf 100 ccm W.) hervor. Ein Überschuß an Kupfersulfat- oder Eisenchloridlsg. ist zu vermeiden. Nikotin zeigt diese Färbung nicht; es wird von einem größeren Überschuß an $FeCl_3$ nur leicht gelblich gefärbt. Aus den durch Cu-Sulfat braun gefärbten Coniinlsgg. wird nach dem Verdünnen mit W. noch in Verdünnungen von 1 : 10 000 der Farbstoff durch Ä. ausgezogen. Lobeliin, Anilin und Dimethylamin liefern in einer Verdünnung von 1 : 500 keine Färbungen, wohl aber in konz. Lsgg. Empfindlichkeitsgrenze der Coniinrk.: 0,0002—0,0005 g Coniin. — b. Nachweis von Nikotin

mittels Epichlorhydrin: Nikotin liefert, in alkoh. Lsg. mit etwa 2 ccm Epichlor je nach der Konzentration der Lsg. kürzere oder längere Zeit erhitzt, eine ch ristische rote Färbung. Empfindlichkeitsgrenze: 0,000 25 g Nikotin. Von den hier in Betracht kommenden Basen giebt nur Lobeliin eine ähnliche Rk., abe nur in konz. Lsgg. (Z. anal. Ch. **37**. 345—58. 3/7. Erlangen. Lab. für ange Chemie.) DÜSTERB

Alexander Leys, *Bestimmung der Ameisensäure in Gegenwart von Ess und leicht oxydierbarer organischer Körper*. Das neue Bestimmungsverf. für An beruht auf folgenden Beobachtungen: Bei Zusatz geringer oder gröfserer M Ameisens. zu einer Lsg. von Merkuriacetat scheiden sich nach einiger Zeit Kr von Merkuroacetat aus. Beim Kochen der Mischung findet die bei gewöh Temperatur sehr langsam verlaufende Rk. schnell statt, wobei sich Gasblas wickeln. Nach kurzem Kochen unterbricht man das Erhitzen, beim Abkühlen s sich das Merkuroacetat in schönen weifsen Krystallen aus. Ggw. von Essi oder Aldehyd hindert die Rk. nicht. Dieselbe erfolgt in der Weise, dafs die An das Merkuriacetat unter B. von Merkuriformiat zers., letzteres verwandelt sic willig in Merkuroformiat und dieses wird durch Essigs. unter B. von Merkur zerlegt. Folgende Gleichungen erklären die den Vorgang:

$$2\,\frac{CH_3CO\cdot O}{CH_3CO\cdot O}\!>\!Hg + 4\,HCOOH = 4\,CH_3COOH + 2\,\frac{H\cdot CO\cdot O}{H\cdot CO\cdot O}\!>\!Hg$$

$$2\,\frac{HCOO}{HCOO}\!>\!Hg = \frac{H\cdot COO}{H\cdot COO}\!>\!Hg_2 + HCOOH + CO_2$$

$$\frac{HCOO}{HCOO}\!>\!Hg_2 + 2\,CH_3COOH = \frac{CH_3COO}{CH_3COO}\!>\!Hg_2 + 2\,HCOOH.$$

Die Rk. erfolgt mit den kleinsten Mengen Ameisensäure, 10 mg Ameisens. be einen voluminösen Nd.

Vf. beschreibt mehrere mögliche Fälle, welche bei der Best. der Ameisens dem vorliegenden Verf. vorkommen können. Bei einem Gemenge von Essig Ameisens. mufs man zwei Fälle unterscheiden: 1. Das Gemisch ist reich an und enthält nur wenig Ameisens. dann verd. man mit W., bis man eine Fl. m 30% hat. — 2. Bei einem Gehalt von 1 Tl. Ameisens. auf 20 Tle. Essigs. u höherem Gehalt, verdünnt man die Lsg., bis man einen Gehalt von 2% hat. einer genügend verd. Lsg. werden in einem Glaskolben mit 20—30 ccm einer Merkuriacetatlsg. gemischt, Mischung auf 100 ccm mit W. aufgefüllt, Lsg. b Sieden erhitzt und bis zum folgenden Tage abgekühlt. Der Nd. wird auf Gl abgesaugt, mit 95%igem A., welcher 2 ccm Eg. enthält, nachgewaschen, dann mals mit reinem A. u. schliefslich mit Ä. gewaschen. Nach dem Trockne durch Eintauchen des Saugtrichters in HNO_3 (1 : 1) der Nd. gel. u. das Hg m gefällt. Das Quecksilberchlorür darf nur kurze Zeit bei 100° getrocknet werd es flüchtig ist. Da 1 Mol. Ameisens. genau 1 Mol. Merkuroacetat zers., so die Multiplikation des Gewichts des Merkurochlorids mit dem Faktor 0,09 Gewicht der Ameisens. an. Das Verf. giebt sehr genaue Zahlen. Bei Anw von 10 ccm einer Lsg., welche 0,130 g enthielt und Zusatz von 2 ccm Eg., d. Anwendung eines Gemenges von 93,9% Essigs. u. 6,1% Ameisens., wurden 0, 0,132 g Ameisens. gefunden. — Bestimmungen, welche bei Anwendung eines Ge von Ameisens. mit A. und von Ameisens., mit Essigs. u. A. gemacht wurden, e ebenfalls genaue Resultate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 472—78. 5/6.) Hi

C. C. Keller, *Die Bestimmung des Nikotins im Tabak*. Von den Bestimm methoden des Nikotins im Tabak ist die von R. KISSLING am gebräuchlichste wurde später, da durch sie ein etwaiger NH_3-Gehalt des Tabaks als Nikoti

bestimmt wurde, durch G. Heut (Arch. der Pharm. **231**. 658; C. **94**. I. 307) verbessert, der diesen Fehler vermied. Die Differenzen zwischen den beiden Bestimmungsmethoden sollen so geringe sein, daſs für die Praxis die Kissling'sche Methode genügend genaue Resultate liefere. Letzteres bezweifelt Vf., da er auch in nicht fermentierten Tabaken relativ groſse Mengen NH_3-Salze gefunden hat. An Stelle dieser immerhin zeitraubenden u. umständlichen Methoden hat Vf. nach verschiedenen Vorverss. folgendes Verf. ausgearbeitet: 6 g über Ätzkalk getrockneten u. zerkleinerten Tabaks werden in einem Medizinglas von 200 ccm Inhalt mit 60 g Ä. u. 60 g PAe. übergossen, 10 ccm 20%ig. Kalilauge hinzugefügt u. die Mischung während ½ Stde. wiederholt kräftig umgeschüttelt. Nach 3—4-stünd., ruhigen Stehen filtriert man 100 g der äth. Lsg. durch ein Faltenfilter von ca. 10 cm Durchmesser in ein Medizinglas von 200 ccm Inhalt. Die äth. Lsg. enthält auſser Nikotin die nämlichen Stoffe, welche aus Tabak in reinen Ä. übergehen, ferner mehr oder weniger NH_3. Zur Entfernung des letzteren wird mittels eines Handgebläses, das mit einer, bis auf den Boden des Glases reichenden, in eine nicht zu feine Spitze auslaufenden Glasröhre verbunden ist, ein kräftiger Luftstrom 1—1½ Minuten durch die Fl. geleitet, so daſs sie in lebhaftes Aufwallen gerät. Zu der ammoniakfreien Lsg. giebt man 10 ccm A., einen Tropfen einer 10%ig. Jodeosinlsg. und 10 ccm W. Beim Umschütteln geht das Nikotin u. Jodeosin in die wss. Lsg. über. Unter stetem Schütteln fügt man bis zur Entfärbung $^1/_{10}$ Normalsalzs. hinzu und titriert den Überschuſs der letzteren vorsichtig mit $^1/_{10}$ Normalammoniak zurück, bis zum Eintreten einer leichten rosa Färbung. Wie Landolt bereits nachgewiesen hat, tritt die neutrale Rk. schon bei Verbrauch eines Mol. HCl auf ein Mol. Nikotin ein, obgleich letzteres eine zweisäurige Base ist. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzs. entspricht demnach 0,0162 g Nikotin.

Aus der Ätherligroinlsg. wird das Nikotin quantitativ durch Weins. als saures Tartrat in weiſsen Flocken ausgefällt. Ein Vers., diese Eigenschaft zur quantitativen Bestimmung zu verwerten, scheiterte an dem Umstande, daſs das Salz beim Trocknen hartnäckig kleine Mengen der Lösungsmittel zurückhielt.

Vf. hat eine gröſsere Anzahl Cigarren u. Tabake auf ihren Nikotingehalt untersucht. Letzterer schwankte bei Cigarren inländischer Provenienz von 1,490—2,883, bei echten, importierten Havannacigarren von 1,231—3,467, bei Rauchtabaken und Cigaretten von 0,780—3,620%. Eine mindestens 10 Jahre alte Probe nicht fermentierter Fol. nicotian. enthielt noch 2,106%, während eine andere frische 2,851% Nikotin zeigte. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daſs die sogenannte „Stärke" eines Tabakfabrikates nicht von seinem Nikotingehalt abhängt; im Gegenteil zeigen leichte Cigarren und Tabake häufig einen hohen Nikotingehalt. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 145—52. 10/6. [5/5*.].) Düsterbehn.

Karl Dieterich, *Zur Morphinbestimmung in Opium.* Vf. bestätigt die Unbrauchbarkeit der Montemartini und Trasciatti'schen Morphiumbestimmungsmethode, über die Thoms (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 124—25; C. **98**. II. 136) bereits im gleichen Sinne berichtet hatte. Ein und dasselbe Opium, dessen Morphingehalt nach der E. Dieterich'schen Methode zu 10,675; 10,689% ermittelt war, lieferte bei der Bestimmung nach dem Monmemartini und Trasciatti'schen Verf. bedeutend höhere und auſserdem voneinander sehr abweichende Werte, nämlich 16,546; 14,260: 14,456% Morphin. Letzteres zeigte ein fast braunes Aussehen und enthielt 1,269% Asche. Obendrein ist die Methode sehr umständlich und durch den hohen Alkoholverbrauch auch recht kostspielig. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 171—73. 10/6. Helfenberg.) Düsterbehn.

H. Schrott-Fiechtl, *Über die Genauigkeit der Zentrifugalfettbestimmungsapparate bei der Rahmuntersuchung.* Bei den mit W. verd. Rahmproben ergab sich im Vergleich mit der Gewichtsanalyse, daſs der mittlere Fehler bei der Rahmunters. doppelt

so grofs ist, wie bei der Vollmilchbestimmung. Ein auffallender Unterschied sich zwischen den Angaben der Schwefelsäure- u. derjenigen der Essigsäuremet Alle Schwefelsäureverff. geben bei starker Wasserverdünnung scheinbar kor Unterschiede gegenüber der Gewichtsanalyse, u. zwar negative Differenzen, welc Mittel bei BABCOCK —0,46%, bei GERBER —0,38%, bei LINDSTRÖM —0,513% tragen. Das Essigsäureverf. liefert positive u. negative Differenzen mit der Ge analyse. (Molkereiztg. **11**. 829; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **12**. 50 G. WITTMANN.) PROSKA

Anweisung *zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen.* Auf des Gesetzes betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzm vom 15/6. 1897 sind vom Reichskanzler die Untersuchungsmethoden dieser G stände, welche im Kais. Gesundheitsamte zusammengestellt wurden, veröffe worden (Erlafs vom 1/4. 1898. C.-Bl. f. d. Deutsche Reich 1898. S. 201). D weisung enthält folgende Kapitel. — *I. Untersuchung von Butter.* A. Probeentn B. Ausführung der Unters. 1. Best. des W. — 2. Best. von Caseïn, Milchzuc Mineralbestandteilen (im allgemeinen und des Kochsalzes im speziellen). — 3 des Fettes. — 4. Nachweis von Konservierungsmitteln (Bors., Salicyls., Formald — 5. Unters. des Butterfettes (Best. von F. u. E., des Brechungsvermögens mi Butterrefraktometer der Firma CARL ZEISS in Jena, der freien Fetts. [des grades], der REICHERT-MEISSL'schen Zahl, der KÖTTSTORFER'schen Zahl, der HE schen Zahl, der Jodzahl nach HÜBL, der unverseifbaren Bestandteile, Nachw fremden Farbstoffe, Nachweis von Sesamöl mittels der Furfurolrk.). — *II.* *suchung der Margarine.* Dieselbe erfolgt nach denselben Grundsätzen wie d Butter. Aufserdem ist noch eine Schätzung des Sesamölgehaltes der Margarin zuführen. — *III. Untersuchung von Schweineschmalz.* A. Probeentnahme. — B führung der Unters. Hierbei sind die refraktometrische Prüfung, die Best. de zahl u. die Prüfungen auf Pflanzenöle stets auszuführen, die übrigen Verff. nu besonderen Umständen. 1. Best. des W. — 2. Best. der Mineralbestandte 3. Best. des Fettes. — 4. Unters. des klar filtrierten Schmalzes: a. Best. von E; b. des Brechungsvermögens; c. der freien Fettss.; d. der REICHERT-MEISS Zahl; e. der KÖTTSTÖRFER'schen Zahl; f. der HEHNER'schen Zahl; g. der J nach HÜBL; h. der unverseifbaren Bestandteile; i. Nachweis von Sesamöl; Bestimmungen erfolgen in gleicher Weise, wie bei dem Butterfette mit d weichung, dafs, falls man sich bei der Best. des Brechungsvermögens eines bes eingerichteten Thermometers bedient, es ein solches sein mufs, das auch für Sch schmalz bestimmt ist u. eine dementsprechende Einteilung besitzt. Auf Teerf stoffe ist bei Ausführung von f. keine Rücksicht zu nehmen; k. Nachweis von wollsamenöl; l. Nachweis von Pflanzenölen in Schmalz mit Phosphormoly m. Nachweis von Phytosterin (das aus zugesetzten Pflanzenölen herrührt) im Schm *IV. Unters. der übrigen Speisefette und Öle.* Die Unters. geschieht nach den gl Grundsätzen, wie die des Butterfettes und Schweineschmalzes mit gewisse weichungen: a. bei festen Speisefetten mufs man sich zur Best. der Refraktome des gewöhnlichen Thermometers bedienen; b. bei Ölen beziehen sich dieselb 1. Probeentnahme u. Vorbereitung zur Unters. — 2. Best. von F u. E der F — 3. Best. des Brechungsvermögens. — 4. Best. der Jodzahl nach HÜB *V. Untersuchung von Käsen.* A. Probeentnahme u. Vorbereitung der Käseprol B. Ausführung der Unters. 1. Best. des W.; — 2. des Fettes; — 3. des Gesamt 4. der l. N-Verbb.; — 5. der freien S.; — 6. der Mineralbestandteile; — 7. l des Käsefettes auf seine Abstammung; a. durch Abscheidung des Fettes durch schmelzen oder Zentrifugieren des mit W. verrührten Käsebreies und b. Unte bei Butterfett angegeben. Handelt es sich um Margarinekäse, so ist noch

Schätzung des Sesamölgehaltes des Käsefettes auszuführen. (Beilage zu Veröffentl. a. d. Kais. Ges.-Amt **22**. 337—44.) PROSKAUER.

L. Barthe, *Über ein einfaches und rasches Verfahren, um die Verseifungszahl von Fetten zu bestimmen.* Folgende Methode giebt bei der Verseifung (KÖTTSTORFER-'sche Zahl) konstante Resultate: 1 g (nie mehr als 2 g) Fett wird in 80—100 ccm Ä. gel. u. mit einem Überschufs (ca. 5—6 ccm) von doppelt norm. alkoh. Kalilauge (mit 80grād. A. gemacht), so lange kräftig geschüttelt, bis die Fl. sich in zwei klare Schichten trennt. Alsdann dampft man vorsichtig Ä. und A. auf dem Wasserbade langsam ab, trocknet darauf den Rückstand auf sd. Wasserbade unter Umrühren, löst ihn in 100—150 ccm W. auf und titriert mit Phenolphtaleïn in der üblichen Weise. Vf. erhielt auf diese Weise folgende Verseifungszahlen: Mandelöl 196, Arachisöl 190,4—191, Leinöl 188,5, Baumwollsamenöl 196, Ricinusöl 192,5—193, Kakaobutter 129,5—131,6, Schmalz 196. (Bull. des trav. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux; Rev. intern. falsific. **11**. 92—94. Mai-Juni.) v. SODEN.

Schneegans, *Bestimmung des Öles in den Ölemulsionen.* Man vermischt 300 Tle. der Emulsion mit 50 Tln. weifser Thonerde u. groben Sand u. dampft ein. Gegen Ende der Operation setzt man noch 50 Tle. wasserfreies Na_2SO_4 hinzu und dampft weiter unter Umrühren zur Trockne ein. Der gepulverte Rückstand wird dann in einem Extraktionsapp. mit Ä. ausgezogen, welcher nach dem Verdampfen das Öl zurückläfst. — Ölemulsionen, welche mit Hilfe von Eigelb dargestellt sind, müssen einige Zeit zur Koagulierung der Albuminsubstanz auf 100° erhitzt werden u. können dann direkt mit Ä. extrahiert werden. Hierbei geht das Lecithin des Eigelbes mit in die ätherische Lsg. über. (Journ. de Pharm. d'Alsace-Lorraine; Rev. intern. falsific. **11**. 94—95. Mai-Juni.) v. SODEN.

R. Lézé, *Bestimmung des Fettes in Sahne, Butter und Käse.* Zur Ermittelung des Fettgehaltes, besonders in Milchprodd., empfiehlt Vf. die Proben in der Kälte mit reiner HCl nach und nach zu versetzen und unter gelindem Schütteln nach genügendem Zusatz von S. (6—8 Teile auf 1 Teil Milch) sich selbst zu überlassen, bis die Fl. sich klärt und nach einigen Stunden eine sahnige Emulsion absetzt, die man nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade dem Volum nach bestimmt. Vf. macht spezielle Angaben für die Analyse von Fett in Sahne, Butter und Käse u. hebt die leichte Ausführbarkeit des angegebenen Verf. hervor. (Ann. Chim. anal. appl. **3**. 181—82. 15/6.) ROTH.

Eduard Spaeth, *Beobachtungen bei der Untersuchung von Butterschmalz und von anderen Fettproben.* Bei einem Butterschmalz, das zum Backen von Kuchen verwendet worden war, sowie bei Butterschmalzproben, die ihre gelbe Farbe verloren hatten, stand die REICHERT-MEISSL'sche Zahl stets in einem Mifsverhältnis zu der KÖTTSTORFER'schen Zahl. Bei erhitzten Butterfetten war die Verseifungszahl im Verhältnis zur MEISSL'schen Zahl stets höher. Eine gleichmäfsige Steigerung trifft aber im allgemeinen nicht zu für die Verseifungszahl. Werden Butterschmalz, Fette überhaupt, stärker erhitzt oder gekocht, so wird die Verseifungszahl u. die Refraktometeranzeige höher; die REICHERT-MEISSL'sche Zahl wird wenig oder nicht beeinflufst, das Jodabsorptionsvermögen wird ein anderes. Derartig erhitzte Fette zeigen ein ähnliches Verhalten wie Fette, die ranzig werden. In stark ranzigen Fetten wird nach dem Erhitzen derselben die Verseifungszahl wieder niedriger als in den nicht erhitzten, bleibt aber trotzdem höher als in den normalen Fetten. Jodzahl u. Refrakometeranzeige werden in bekannter Weise beeinflufst: die Jodzahl sinkt, die Refraktometerzahl steigt. Da ein besonderer Einfluſs auf die REICHERT-MEISSL'sche Zahl beim ranzig gewordenen oder stark erhitzten Butterschmalz nicht zu bemerken war, während die Verseifungszahl unter gleichen Umständen eine starke, den Analytiker

unter Umständen irreführende Erhöhung erfährt, so empfiehlt Vf. der Vorsicht w
bei der Unters. von Butterschmalz der MEISSL'schen Methode den Vorzug zu
(Z. Unters., Nahr. u. Genufsm. **1898**. 377—84. Juni. Erlangen. Kgl. Unters.-An
HEFELMA

K. Farnsteiner, *Die Trennung der ungesättigten von den gesättigten Fetts*
Das von MUTER u. DE KONINGH modifizierte Verf. von VARRENTRAPP liefert
Vf. unbrauchbare Ergebnisse. Im folgenden ist ein gangbarer Weg für die
einfachen, die Regel bildenden Fälle beschrieben, nämlich wenn die Pb-Salz
gesättigten SS. in dem verwendeten Lösungsmittel swl., die Pb-Salze der ungesät
Fettss. darin ll. sind. Bzl. verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur gegenüb
Pb-Salzen der festen u. fl. Fettss. wie Ä., in mäfsiger Wärme jedoch werde
Bzl. die Pb-Salze der festen Fettss. leicht gelöst. Beim Abkühlen dieser Lsgg.
die Salze kryst. so gut wie vollständig wieder aus, während die Pb-Salze
Fettss. gel. bleiben.

Ausführung. 0,6—1 g Fett werden im Erlenmeyerkolben mit alkoh.
verseift, nach Zusatz von Phenolphtaleïnlsg. wird die Lsg. mit Essigs. neutra
der A. nahezu abgedampft, die Seife in 100 ccm sd. W. gel. u. mit ca. 30 cc
ca. 1 g Pb-Acetat enthaltender Lsg. gefällt. Durch Einstellen des Kolbens in
und Umschwenken werden die Pb-Salze der Hauptmenge nach als kompakte
geschieden. Nach dem Erkalten wird durch ein befeuchtetes Filter filtriert un
Filterinhalt sowie der Rückstand im Kolben mit h. W. gewaschen. Der Filter
wird in den Kolben zurückgespritzt u. dieser in sd. W. eingestellt. Man bewe
Kolben mäfsig, bis alle Pb-Salze als geschm. M. an den Wänden haften, gie
Fl. klar ab, trocknet das an den Salzen haftende W. mit einer Filtrierpapierro
und l. die Pb-Salze in 50 ccm w. Bzl. Man läfst die Lsg. bei Zimmertemp
$^1/_4$ Stde. stehen, um grobkryst. Ausscheidung zu erzielen, und kühlt die Fl. s
ca. 2 Stdn. auf 8—12° ab. Hierauf verschliefst man die Kolbenöffnung durch
Kork, durch dessen 2 Bohrungen ein gerades, ca. 10 cm langes, etwa 1
den Kolben hineinragendes Glasrohr, und ein zweites, bis auf den Boden reich
ca. 7 mm weites, aufserhalb des Kolbens durch 2 rechtwinklige Biegungen nach
geführtes Glasrohr geht. Der im Kolben befindliche Tl. des zweiten Rohres
ungefähr an der Peripherie der Bodenfläche. Die untere Mündung wird mit
wenige Millimeter aufserhalb des Rohres glatt geschnittenen Pfropfen von fet
Watte versehen. Man bläst nun durch das kurze Glasrohr in den Kolben u.
dadurch die Fl. aus dem Kolben heraus, läfst dann abtropfen, spült die Mü
des Filterrohres mit Bzl. aus, lüftet den Kork, läfst ca. 10 ccm von 10° in den
unter Abspülen der Wände einfliefsen, rührt den Nd. völlig auf und drückt
die Fl. in gleicher Weise über. Nunmehr rührt man den Nd. mit 25 ccm Bz
zieht das Filterrohr soweit aus dem Kork heraus, dafs das Filter über der Fl.
erhitzt einige Zeit zum Sd., kühlt 1 Stde. auf 8—12° ab u. filtriert wie beschr
In gleicher Weise führt man eine 3. Fällung aus 25 ccm Bzl. aus, so dafs m
ganzen 120—130 Bzl.-Filtrat erhält.

Zur Abscheidung der fl. SS. schüttelt man die Filtrate mit dem gl
Vol. 10%ig. HCl aus bis zur völligen Zers. der Salze, wäscht noch 2mal m
nach, filtriert die Lsg. der Fettss. durch ein lockeres Wattefilter in einen Kol
destilliert im H-Strom ab. — Zur Bestimmung der festen SS. setzt man
im Fällungskolben befindlichen Pb-Salzen 25,30 ccm Bzl., setzt den Stopfen
auf, nachdem das Filterrohr so weit herausgezogen ist, dafs das Filter über d
steht, u. erhitzt vorsichtig kurze Zeit zum Sd. Sodann nimmt man den Kolbe
Wasserbad, verschliefst die Öffnung des Druckrohrs mit dem Finger u. läfst
infolge der Kondensation des Bzl.-Dampfes durch das Filterrohr eintretende Lu

Wattefilter durchstreichen und die in demselben befindliche Fl. herausbefördern. Das Filter selbst sd. man für sich mehrmals mit wenig Bzl. aus. Schliefslich zers. man die Pb-Salze durch $^1/_4$ Stde. langes Erhitzen der Bzl.-Lsg. mit 10% HCl am Rückflufskühler u. verfährt wie bei Isolierung der fl. SS., jedoch ohne H-Atmosphäre.

Freie Fettss. führt man durch Erhitzen ihrer Lsg. in Bzl. mit $Pb(OH)_2$ über Auf 1 Gew.-Tl. fester SS. setzt man 0,4 Tle., auf 1 Gew.-Tl. fl. SS. 0,2 Tle. $Pb(OH)_2$ zu. Es bleibt dann zwar ein Tl. der fl. SS. frei, allein die Fällung der Pb-Salze der festen Fettss. bleibt ungestört. Überschufs an $Pb(OH)_2$ stört gleichfalls nicht. — Man l. 0,5—1 g Fettss. in 10 ccm Bzl., setzt $Pb(OH)_2$ hinzu u. erhitzt 15 Minuten am Rückflufsrohr. Alsdann fügt man die entspr. Menge k. Bzl. hinzu u. verfährt weiter wie oben.

Im allgemeinen ergaben sich 1—3% zu wenig fl. Fettss. u. bis zu 1,65% zu viel feste Fettss., wahrscheinlich infolge von Oxydation von fl. Fettss., bezw. der Pb-Salze der fl. Fettss., die in Bzl. weniger l. sind.

Die Menge der in einem Fettsäuregemisch oder in einem Fette enthaltenen ungesättigten Fettss. läfst sich auch durch Rechnung aus der Jodzahl des Gemisches u. der Jodzahl der fl. Anteile ermitteln, ohne die prozentische Menge der letzteren zu kennen. Wegen der oxydierenden Einflüsse, denen die ungesättigten Fettss. ausgesetzt sind, ist jedoch auf exakte Werte nicht zu rechnen, nur auf Näherungswerte. (Z. Unters., Nahr. u. Genufsm. **1898**. 390—99. Juni. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.)
HEFELMANN.

Buisson, *Spektroaräometrische Methode von Tornoë zur Bestimmung des Alkohols und Extrakts im Bier.* (Vgl. E. PRIOR, **98**. I. 138.) (Revue Chim. anal. appl. **6**. 157—64. 2/6.) HEFELMANN.

N. Rusting, *Über einige Alkaloidbestimmungen.* Um rasch die Alkaloide in Extrakten zu bestimmen, l. Vf. dieselben in wenig W., setzt nun Natronlauge zu u. schüttelt mit mit Ä. (resp. anderen geeigneten Lösungsmitteln) kräftig durch. Nun setzt man dem Ganzen etwas Traganthpulver zu. Hierdurch wird nach kurzem Schütteln die wss. Fl. in eine zusammenhängende zähe M. verwandelt, von der sich die Ä.-Lsg. leicht und vollständig abgiefsen läfst. Zum Titrieren der Rohalkaloide bedient sich Vf. des Hämatoxylins als Indikator. Er l. die Alkaloide in wenig Spiritus, fügt $^1/_{100}$N.-Salzs. und einige Körnchen Hämatoxylin hinzu und titriert mit $^1/_{100}$N.-NaOH bis zum Eintreten der Rosafarbe. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**. 163 bis 170. Juni. Haag.) MUHLERT.

L. de Koningh, *Über die Bestimmung von Carbolsäure.* Bei der Bestimmung von Phenolen nach KOPPESCHAAR kommt es zuweilen vor, dafs das gebildete ölige Tribromkresol Brom zurückhält. Den dadurch entstehenden Fehler vermeidet man, indem man die Fl. so gut wie möglich von dem Nd. abgiefst, diesen dann in etwas Spiritus auflöst und durch 20%ig. Jodkaliumlsg. wieder ausfällt. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**. 187—88.) MUHLERT.

G. Luff, *Über das Kaliumcitrat-Kupferoxyd zur Bestimmung reduzierender Zuckerarten.* Bei Verss., die wirksame Substanz der FEHLING'schen Lsg. zu isolieren, wurde immer nur ein blauer Sirup gewonnen, der, anstatt zu krystallisieren, bald sich zu zersetzen anfing. Als Vf. statt Weins. eine andere Oxys., u. zwar Citronens., anwandte, erhielt er die reduzierende Substanz, das *Kaliumcitrat-Kupferoxyd*, in dunkelblauen Krystallen. Darst. des Kaliumcitrat-Kupferoxyds. 35,9 g Kupfercitrat, $Cu_2(C_6H_4O_7)\ 2^1/_2\ H_2O$, (1 Molekül) werden unter Erwärmen in 63 g Citronens. (3 Moleküle) gel. u. nach dem Erkalten mit 67,2 g KOH (12 Moleküle) versetzt, indem man sich dabei einer titrierten, starken KOH bedient. Auf allmählichen Zusatz von A. scheidet sich zunächst ein blauer Sirup aus, der bald zu dunkelblauen Kry-

stallen von der Zus. $K_6Cu(C_6H_4O_7)_2 6H_2O$ erstarrt, deren Konstitution Vf. so annimmt, daſs das Cu·2H-Atome in den Hydroxylgruppen zweier Moleküle Kaliumcitrates vertritt. Die entsprechende *Natriumverbindung* wurde nur als Sirup erhalten. Das Kaliumcitrat-Kupferoxyd wird von reduzierenden Zuckerarten unter Abscheidung von Kupferoxydul (in Form eines gelbroten Hydrates) reduziert, stellt also gewissermaſsen FEHLING'sche Lsg. ohne freies Alkali dar. Jedoch scheidet die wss. Lsg. der Substanz beim Stehen schon Kupferhydroxyd ab, aber auf Zusatz von Natriumcitrat wird die Lsg. haltbar, und sollen damit weitere Verss. angestellt werden. (Z. ges. Brauw. **21**. 319—20. [16/5.] Chem. Labor. Kgl. Akademie Weihenstephan.) ROTH.

L. de Jager, *Eine einfache Methode zur quantitativen Säurebestimmung.* Zur Bestimmung der Acidität des Magensaftes benutzt Vf. die Caseïnfällung durch SS. Zuvor wird zu 10 ccm mit 50 ccm W. verd. Milch so lange $^1/_{10}$-N.-Salzs. gegeben, bis die Caseïnfällung eintritt. Darauf wird zu der gleichen Menge verd. Milch so lange der zu untersuchenden Fl. gegeben, bis das Caseïn gefällt ist, und so die Acidität ermittelt. Um nur die Acidität der Salzs. zu finden, werden vorher die organischen SS. durch Ä. ausgeschüttelt. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **36**. 433—36. 18/6. Stiens.) SIEGFRIED.

J. J. A. Wijs, *Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode.* (Vgl. C. **98**. I. 1066 und 1242.) Die bei der Ausführung der HÜBL'schen Jodadditionsmethode auftretende freie S. hält Vf. für HCl und erklärt dessen B. durch Addition des Chlorjods der HÜBL'schen Lsg. vom Fett unter Aufhebung der doppelten Bindung und durch darauf folgende Wiederabspaltung von HCl aus dem Additionsprod. unter Wiederherstellung der Doppelbindung. Diese Auffassung des Reaktionsverlaufes bei der B. der freien S. wird durch eine Anzahl Verss. vom Vf. gestützt. Man vergleiche auch die Arbeiten von SCHWEITZER und LUNGWITZ (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 130 und 1030; C. **95**. I. 812 u. **96**. I. 515), WALLER, (Chem.-Ztg. **19**. 1786 und 1831; C. **95**. II. 1092) und EPHRAIM (Z. angew. Chem. **1895**. 254; C. **95**. I. 1192). (Z. anal. Ch. **37**. 277—83. 6/7. Delft. Lab. der Nederlandsche Oliefabrik.) DÜSTERBEHN.

K. B. Lehmann, *Bemerkungen zu der Arbeit von Professor Dr. E. Riegler: „Ein neues titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Traubenzuckers, des Milchzuckers, sowie auch anderer durch Fehling'sche Lösung reduzierbarer Körper".* Vf. führt aus, daſs die zitierte Arbeit von RIEGLER (Z. anal. Ch. **37**. 22; C. **98**. I. 800) eine Bestätigung seiner Unterss. darstelle u. begründet seine Prioritätsansprüche mit dem Hinweis, daſs er bereits im Februar 1897 der physikalisch-medizinischen Gesellschaft in Würzburg Mitteilung über seine Methode gemacht habe. (Vgl. Pharm. Post **30**. 331; C. **97**. II. 233.) (Z. anal. Ch. **37**. 311. 6/7. Würzburg. Hygienisches Institut.) DÜSTERBEHN.

Chemische Fabrik, vorm. Goldenberg, Geromont & Co. in Winkel a/Rh., *Zur Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien.* Zur Erzielung übereinstimmender Resultate bei Ausführung der sog. Salzsäuremethode von GOLDENBERG, GEROMONT & Co. präzisiert die Fabrik ihr Verf., wie folgt: 6 g fein gemahlener und gepulverter Hefe werden mit 9 ccm verd. HCl (D. 1,1) bei Zimmertemperatur gleichmäſsig angerührt u. 1 Stunde unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit verd. man mit dem gleichen Volum W. und läſst wiederum unter zeitweiligem Umrühren eine weitere Stunde stehen. Die M. wird dann quantitativ mit dest. Wasser in ein 100 ccm Meſskölbchen gespült, auf 100 ccm aufgefüllt, tüchtig umgeschüttelt und durch ein trocknes Faltenfilter in ein trocknes Gefäſs filtriert. Von diesem Filtrat werden dann sofort 50 ccm in ein Becherglas abgemessen, letzteres mit einem Uhrglas bedeckt u. die Fl. mit 18 ccm Pottaschelsg. (10 ccm = 2 g K_2CO_3) 10 Minuten lang gekocht, bis sich der $CaCO_3$ pulvrig abgeschieden hat. Nachdem das Uhrglas

mit W. abgespült ist, wird der Inhalt des Becherglases durch ein Saugfilter abfiltriert, das Becherglas mit sd. W. bis zur neutralen Rk. ausgespült, ebenfalls der auf dem Filter befindliche $CaCO_3$ u. die alkal. Fl. schliefslich in eine Porzellanschale gegossen, in der man sie auf dem Wasserbade auf ungefähr 15 ccm eindampft und dann sofort, noch heifs, mit 3 ccm Eg. versetzt.

Nachdem man die Mischung 5 Minuten lang gerührt hat, kann man die Weiterführung der Analyse ev. bis zum anderen Tag verschieben, wenn nicht besonders unreine Weinhefen zur Unters. vorliegen. Nun giebt man 100 ccm 94—96%ig. A. hinzu u. rührt wieder 5 Minuten lang, bis der Weinsteinnd. feinkörnig — krystallinisch abgeschieden ist. Dieser wird dann auf einem konischen Saugfilter abfiltriert u. die Porzellanschale u. der Nd. bis zum Verschwinden der sauren Rk. gewaschen, d. h. bis 30 ccm des alkoh. Filtrats, mit Phenolphtaleïn versetzt, mit 2—3 Tropfen $^1/_5$ Normalkalilauge eine alkal. Rk. liefern. Der Nd. wird endlich samt Filter in ein Becherglas gebracht, der in der Porzellanschale haftende Weinstein mit sd. W. dazu gespült, so dafs die gesamte Flüssigkeitsmenge etwa 100—120 ccm beträgt, u. diese mit Normalkalilauge titriert. Als Indikator dient sehr empfindliches Lackmuspapier, das auch bei der Einstellung der Titrefl. auf chemisch reinen Weinstein zur Anwendung gekommen war. Die Berechnung ist bei Weinhefen unter Berücksichtigung der früher bekannt gegebenen Korrektur vorzunehmen.

Liegt anstatt Weinhefe, weins. Kalk oder Weinstein zur Unters. vor, so werden 3 g dieser in gleicher Weise mit 9 ccm verd. HCl digeriert, die M. auf 100,5 ccm aufgefüllt u. hiervon 50 ccm zur Analyse weiter verarbeitet. Die Korrektur unterbleibt in diesem Fall. (Z. anal. Ch. **37**. 312—13 u. 382—84. 3/7. u. 6/7. Winkel a/Rh.)

DÜSTERBEHN.

Georg Buchner, *Erfahrungen auf dem Gebiete der Harnuntersuchungen und Bericht über die Fortschritte der Harnanalyse im Jahre 1897.* Die Mitteilungen erstrecken sich auf „Acidität u. Rk." des Harns, Bestimmung von NH_3, die Bedeutung der Biuretrk., ferner auf Bestimmung der Eiweifsstoffe. Die Empfindlichkeit ist bei der Kochprobe 0,1‰, bei HELLER's Probe 0,02‰, bei Ferrocyankaliumrk. 0,008%, Quecksilberprobe mit SPIEGLER-JOLLES-Reagens 0,003%. Weiter wird über die Harnfarbstoffe referiert, über Harnstoff- u. Eiweifsstoffwechsel, über die Harnsäurebestimmung u. die Deutung der Resultate, über die Feststellung des Gesamtkohlenstoffgehaltes, den Nachweis von Urobilin, Hämoglobin, Methämoglobin, Hämatoporphyrin. Ein gröfserer Abschnitt wird der Chemie des Zuckers gewidmet. Schliefslich bespricht Vf. die Harntrübungen u. Sedimente. (Münch. med. Wchschr. **45**. 749—52. 784—87. Chem.-techn. Unters.-Lab. München.)

PROSKAUER.

Alex Herzfeld und **Fritz Wolf**, *Über die Bestimmung der künstlichen Süfsstoffe in Nahrungsmitteln.* Nachdem gemäfs den Angaben der deutschen Reichsstatistik die Produktion an künst. Süfsstoffen von vier Fabriken in Deutschland 34682 kg beträgt, war die Unters. einer gröfseren Anzahl von Lebensmitteln an Saccharin und Dulcin geboten. Zum Nachweis des Saccharins dienen folgende Methoden: Die zu untersuchenden Fll. werden nach Ansäuern mit Phosphors. mit Ä. ausgeschüttelt, feste Substanzen, wie Backwaren nach vorheriger Entfettung mit Chlf. mit A. extrahiert. Der Äther-, bezw. Alkoholrückstand schmeckt charakteristisch süfs, wenn der süfse Geschmack nicht durch die Ggw. von Bitterstoffen verdeckt wird. In diesem Falle letztere durch Kupfersulfat gefällt werden. Die schärfste Rk. auf Saccharin ist die von BÖRNSTEIN: Durch Erhitzen des Ätherrückstandes mit der 1,5fachen Menge Resorcin und 2—3 Tropfen konz. Schwefels. entsteht eine rotbraune Fl., die nach Verdünnen mit W. und Zusatz von Natronlauge eine stark grüne Fluoreszenz zeigt. Mit dieser Rk. lassen sich noch 0,0019 g Saccharin nachweisen. In vielen Fällen,

so bei der Unters. von Bieren, ist sie trügerisch, da die Harze des Bieres ebenfalls eine wenn auch schwache Fluoreszenz erzeugen.

Bei der Salicylsäurereaktion wird der Ätherrückstand 2—3 Minuten mit Ätzkalk geschmolzen, die angesäuerte Schmelze mit Chlf. ausgezogen u. der Chloroformrückstand mit Eisenchlorid auf die Ggw. von Salicyls. geprüft. Vorher ist das Bier auf die Ggw. von Salicyls. zu prüfen. Ist solche vorhanden, so ist sie durch Bromwasser als Bromsalicyls. zu entfernen. — Die Schwefelsäurereaktion beruht auf dem Nachweis des Schwefels im Ätherrückstand durch die Kalischmelze. Auch diese Rk. ist nicht sicher, da im Biere noch andere schwefelhaltige, in Ä. l. Substanzen aufser dem Saccharin vorkommen. — Zum Nachweis des Dulcins, des Paraphenetolcarbamids, ist allein die Rk. von JORISSEN brauchbar. Bei dieser werden 5 ccm der wss. Lsg. des Chloroformauszuges mit 2—4 Tropfen einer möglichst neutralen Merkurinitratlsg. 5—10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Die hierbei eintretende Violettfärbung ist durch Zusatz von Bleisuperoxyd oder Mennige zu verstärken.

Die BÖRNSTEIN'sche Rk. wurde bei allen Bieren erhalten; sie ist daher für den Nachweis von Saccharin im Biere ungeeignet. Bei der Salicylsäurerk. wurden anfangs negative Resultate auch dann erhalten, wenn dem Biere Saccharin zugesetzt war, positive aber, wenn nach SCHMIDT eine halbe Stunde auf 350° erhitzt wurde. Da jedoch auch solche Ätherextrakte, welche nicht süfs schmekten, bei der Kalischmelze Salicyls. lieferten, ist diese Rk. bei Bieren nicht einwurfsfrei. Am sichersten erwies sich folgendes Verf. zum Nachweis von Saccharin und Dulcin im Bier: Der Ätherrückstand wird auf einem Asbestpfropfen bei 100° eingetrocknet. Dieser wird in einem mit Wasserstoff gefüllten und dann ausgepumpten Glasrohre bei 720 mm Vakuum erhitzt, wobei eine braune dicke, teilweise krystallinische M. überdestilliert. In letzterer werden die Süfsstoffe nach den angeführten Rkk. nachgewiesen. Nach dieser Methode wurde Dulcin in keinem Nahrungsmittel oder Getränk des Handels aufgefunden. Von 180 untersuchten Bierproben erwiesen sich 60 als saccharinhaltig. Diese waren sämtlich obergärig, während 73 untersuchte untergärige Biere sämtlich saccharinfrei waren. Namentlich werden die sogenannten Ammenbiere viel mit Saccharin verfälscht, von 101 untersuchten waren 60 saccharinhaltig. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1898**. 558—75. Juni.) SIEGFRIED.

G. Bruhns, *Eine Methode zur Reduktion von Kupferoxyd.* In der Praxis hat sich bei der Ausführung quantitativer Invertzuckerbestimmungen mit FEHLING'scher Lsg. die Reduktion des Kupferoxyds nach den bisherigen Methoden als lästig und umständlich erwiesen. Vf. empfiehlt nun, Methylalkohol zu benutzen, der ja, wie man aus der organischen Elementaranalyse weifs, auch sehr grofse Mengen von Kupferoxyd fast momentan reduziert. Im Notfall kann statt Methylalkohol auch gewöhnlicher absoluter A. genommen werden, aber immer ist Bedingung, dafs der A. gänzlich asche- und säurefrei sowie möglichst wasserfrei ist. Die vom Vf. mitgeteilten Verss. beweisen die quantitative Genauigkeit der Methode, nach der Vf. auch in der Praxis bereits viele Analysen ausgeführt hat. Zum Schluſs beschreibt Vf. nochmals den Verlauf einer solchen Analyse, beschränkt sich dabei aber auf die von HERZFELD, WINTER und ihm 1885 präzisierte Ausführung mit zwei Minuten langer Kochdauer. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **41**. 4—8. 6/7. Köln.) ROTH.

Karl Dieterich, *Zur Untersuchung von Hühnereiweifs.* BONNEMA (s. S. 386) glaubt auf Grund seiner Unters. eines augenscheinlich unverfälschten Eiweifses annehmen zu können, dafs die vom Vf. aufgestellte Jodzahl (über 100) kein Kriterium für reines Eiweifs sei. Vf. ist dagegen der Ansicht, dafs obiges Eiweifs mit niedrigerer Jodzahl, wenn auch nicht verfälscht, so doch unrationell (Anwendung von zers. Chemikalien, zu starke Erhitzung) dargestellt wurde und hält seine für reines, gutes Eiweifs aufgestellte Jodzahl aufrecht. (Pharm. Centr.-H. **39**. 448. 23/6.) v. SODEN.

Michael von Senkowski, *Über die gerichtlich-chemische Ausmittelung der pflanzlichen Gifte.* Vf. fand entgegen den Angaben KIPPENBERGER's (Z. anal. Ch. **34**. 294; C. **95**. II. 506) keinen wesentlichen Unterschied zwischen Alkaloiden u. Proteïnen in Bezug auf ihr Verhalten gegen Glycerin-Gerbs. Beide bleiben in konz. Glycerin-Gerbs. gelöst, und beide werden beim Verdünnen der Lgg. mit W. gefällt, mit dem Unterschiede, daſs die Alkaloide eine stärkere Verdünnung zur Fällung erfordern. Vf. glaubt, daſs die günstigen Ergebnisse der KIPPENBERGER'schen Verss. darauf zurückzuführen sind, daſs die Verbb. der Alkaloide mit Gerbs. in W. nicht absolut unl. sind, und findet seine Vermutung, daſs diese gerbs. Alkaloidndd. durch Einw. eines freien Proteïns unter Abscheidung des freien Alkaloids zers. werden, bestätigt. Die am schwersten l. Tanninalkaloidverbb., wie die des Colchicins, Strychnins, Morphins, Helleboreïns und das offizinelle Chinnintannat — Strophantin-Merk gab im Widerspruch mit KIPPENBERGER keine Fällung — wurden in schwach angesäuertem W. verteilt u. mit einer genügenden Menge des im Handel vorkommenden Hautpulvers in Berührung gebracht, wodurch die entsprechenden Alkaloide bereits nach einigen Minuten in die wss. Lsg. übergingen u. aus derselben ausgeschüttelt werden konnten. Die Proteïnstoffe, wie z. B. Pepton-Witte, bleiben dagegen im Nd.

Auf Grund dieses Verhaltens hat Vf. nun folgende Methode zur Trennung der Alkaloide von den Proteïnstoffen in Leichenteilen ausgearbeitet. Ein wss., mit Weins. angesäuerter Auszug von Leichenteilen (1 : 1) wird mit Vermeidung eines gröſseren Überschusses mit einer frischbereiteten, wss., möglichst gallussäurefreien, 10%ig. Tanninlsg. u. gleich darauf mit der genügenden Menge Hautpulver versetzt. Nach einigen Stunden wird die klar u. beinahe farblos gewordene, stets sauer zu erhaltende Fl. abfiltriert u. ausgeschüttelt. Vf. bevorzugt, wie KIPPENBERGER, als Extraktionsmittel das Chlf. u. vermeidet die starke Emulsionsb. durch Zusatz von 20% A. zu der zu untersuchenden Fl. Der Alkoholzusatz bewirkt auſserdem, daſs Gifte, die in reinem Chlf. unl. oder swl. sind, jetzt leicht in dasselbe übergehen. Es empfiehlt sich, die saure Fl. zuerst mit PAe. auszuschütteln, um alles Fett zu entfernen. Vf. empfiehlt ferner die Anwendung des Hautpulvers bei der Darst. von Alkaloiden aus Drogen, wo es sich um die Zers. von Alkaloidtanninndd. handelt, u. bezweifelt wegen der Einw. der Eiweiſsstoffe auf Alkaloidtannate die Verwendbarkeit des Tannins als Antidot bei Alkaloidvergiftungen. (Z. anal. Ch. **37**. 359—65. 3/7. Wien. Labor. für medizinische Chemie.) DÜSTERBEHN.

Richard Kissling, *Zur Wertbestimmung der Leimsorten des Handels.* Vf. ist der Ansicht, daſs die von FELS behaupteten Beziehungen zwischen der Viskosität u. dem „Klebewert" von Leimsorten durch die Unterss. des genannten Autors nicht sicher gestellt seien. Er wird in dieser Ansicht durch eigene Verss. bestärkt und kommt zu dem Schluſs, daſs die Ermittelung der Gallertfestigkeit als Prüfungsverf. der Viskositätsbestimmung vorzuziehen sei. (Chem.-Ztg. **22**. 450. 4/6.) MEYER.

G. A. Le Roy, *Der Nachweis von Sägespänen im Mehl* kann dadurch geführt werden, daſs man das verdächtige Mehl mit einer mit Phosphors. stark angesäuerten Lsg. von Phloroglucin in A. behandelt und wenig erhitzt. Die Sägespäneteilchen werden dadurch karminrot gefärbt, während die Celluloseteilchen, welche von dem Korn selbst herrühren kaum gefärbt werden. Die Stärketeilchen bleiben farblos. Eine annähernde quantitative Best. des Sägemehls kann man durch Vergleichsverss. mit Typmustern, welche durch Vermengen von reinem Mehl mit einer bestimmten Mengen Sägespäne dargestellt werden, gewinnen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 478. 5/6.) HESSE.

von Grueber, *Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel.* Die Zusammenstellung der Methoden umfaſst I. die Vorbereitung der Proben, II. die Wasserbestimmung, III. die Bestimmung des Unlöslichen, IV. Bestimmung des Phosphors,

V. Analyse des Thomasphosphatmehls, VI. Bestimmung des Kali. Gruppe IV. zerfällt in 3 Abteilungen: A. Wasserlösliche und gesamte Phosphorsäure in Superphosphaten, Präzipitaten und Rohphosphaten, aufser Thomasmehl. B. Citratlösliche Phosphors. C. Freie Phosphors. Abteilung A. enthält die Angaben über die 3 Bestimmungsmethoden: a. Molybdänmethode, b. Citratmethode und c. Uranmethode. Abteilung B. behandelt: a. die Methode WAGNER u. b. die belgische Methode nach PETERMANN. Gruppe V. zerfällt in 3 Abteilungen: A. Bestimmung der Gesamtphosphors., mit 2 Unterabteilungen: a. Salzsäuremethode, b. Schwefelsäuremethode. B. Bestimmung der citratlöslichen Phosphors. C. Bestimmung des Feinmehlgehalts. Gruppe VI. ist in 6 Abteilungen zerlegt: A. Bestimmung des Kali in konz. Kalisalzen. B. Magnesiumsulfatbestimmung im Kieserit. C. Untersuchungsmethode für die Kalirohsalze (Carnallit, Kainit, Sylvinit u. Bergkieserit). D. Wasserbestimmung. E. Kalibestimmung in Kali-Superphosphaten. F. Kalibestimmung in organischem Kalidünger. Abteilung A. der Gruppe VI. enthält: a. die Bestimmung des Chlorkaliums, mit 1. KCl-, 2. NaCl- u. 3. $MgCl_2$-Bestimmung, b. die Kaliumsulfatbestimmung in K_2SO_4, bezw. schwefels. Kali-Magnesia und c. KCl-, bezw. K_2SO_4-Bestimmung in calcinierten Düngesalzen. Abteilung C. gliedert sich in a. Vorbereitung der Probe, b. Kalibestimmung nach der Fällungsmethode und c. vollständige Analyse der Kalirohsalze. (Schluſs folgt.) (Chem Ind. **21**. 250—57. 15/6.) DÜSTERBEHN.

L. de Koningh, *Notiz über die Bestimmung von Harz und Harzöl im Leinöl.* Durch eine Kombination des Verf. von MAC ILHINEY (Journ. Americ. Chem. Soc. **16**. 275; C. **94**. I. 1101) mit der Extraktion der unverseifbaren Öle aus der Seifenlsg. durch PAe. kann man Harz neben Harzöl im Leinöl sicher nachweisen. Man bestimmt die Bromadditons- u. Substitutionszahl sowohl in der ursprünglichen Probe als in dem unverseifbaren Öl. Eine geringe B. von Bromwasserstoff in der ursprünglichen Probe ist sicherer auf Harz und Harzöl zurückzuführen, wenn das mit PAe. ausgezogene unverseifbare Öl keine Bromaddition, wohl aber eine beträchtliche B. von Bromwasserstoff durch Substitution giebt. (Chem. News **77**. 287—88. 24/6.) BODL.

Bibliographie.

Jacobsen, E., Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Jahrgang 36: 1897. Halbjahr II. 2. Hälfte. Berlin 1898. gr. 8. SS. 457—678 mit Holzschnitten. Mark 5,60.
Jahrgang 36, jetzt vollständig, 678 SS. mit Holzschnitten. Mark 17,80.

— Dasselbe. 7. Generalregister zu Jahrgang 31—35 (1892—96). Berlin 1898. gr. 8. 292 SS. Mark 9.

Kirchner, W., Die neuesten Erfahrungen auf dem Gebiete des Molkereiwesens. Dresden 1898. gr. 8. 29 SS. Mark 0,60.

Koepper, G., Das Gufsstahlwerk FRIEDRICH KRUPP und seine Entstehung. Essen 1898. gr. 8. V und 139 SS. mit 41 Abbildungen. Gebunden. Mark 5.

Malo, L., L'Asphalte. Son origine, sa préparation, ses applications. 3. édition. entièrement refondue. Paris 1898. 8. av. 2 planches. Mark 3,20.

Mann, J. D., Forensic Medicine and Toxicology. 2. edition, revised and enlarged. London 1898. roy. 8. 698 pg. cloth. Mark 22.

Mondeville. — HERING, J., Kosmetik nach HEINRICH DE MONTEVILLE (14. Jahrhundert). Berlin 1898. 8. 29 SS. Mark 1,50.

Ost, H., Lehrbuch der technischen Chemie. Mit Anhang: Metallurgie, von F. KOLBECK. 3., vollständig umgearbeitete Auflage. Hannover 1898. gr. 8. XII u. 712 SS. mit 7 Tafeln und 211 Abbildungen. Mark 12.

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Nr. 94: Mitscherlich, E., Über das Verhältnis zwischen der chem. Zusammensetzung und der Krystallform arsenik- u. phosphorsaurer Salze (1821), herausgeg. von P. Groth (Leipzig 1898). 54 SS. mit 35 Holzschnitten. Mark 1.

Reber, B., Schweizerische Beiträge zur Geschichte der Pharmazie. Genf 1898. 4. 50 SS. Mark 2.

Tabariès de Grandsaignes, E., Etude scientifique et juridique sur les Combustions spontanées réelles ou supposées, spécialement au cours de transports par chemins de fer ou maritimes. Paris 1898. 8. XV et 253 pg. Mark 6,50.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Färben. **C. H. Boehringer Sohn**, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von echtem Anilinoxydationsschwarz unter Verwendung von Milchsäure oder milchsauren Salzen.* Statt des bisher zur Erzeugung von Anilinoxydationsschwarz meist verwendeten organischen Anilinsalzes, des weinsauren Anilins, wird milchsaures Anilin, wie es durch Vermischung von 1 Mol. Anilin mit 1 Mol. Milchs. erhalten wird, benutzt, welches aufserordentlich ll. und daher im Gegensatz zum weinsauren Anilin von dem Übelstande frei ist, dafs sich nach dem Trocknen eine harte weifse Kruste bildet, welche sich selbst in feuchter Hänge sehr schwer löst und daher die Oxydation beeinträchtigt. Zur Schonung der Faser vor dem Angriff der bei der Entwickelung des Anilinschwarz frei werdenden Salzsäure wird statt der bisher üblichen essigsauren Thonerde milchsaure Thonerde zugesetzt; derartige Flotten bleiben klar, benetzen die Faser leicht, und die Faser bleibt beim Trocknen stets weich und geschmeidig, weil eine Abscheidung von Thonerdehydrat wie bei der essigsauren Thonerde nicht stattfindet. Die milchsaure Thonerde wird durch Wechselzers. von Aluminiumsulfat u. Bariumlactat dargestellt. (Patentbl. **19**. 306. DRP. 96600. 19/5. 96.)

Brenn- u. Leuchtstoffe. **Edward Nicoll Dickerson**, New-York, *Vorrichtung zur Erhaltung eines gleichmäfsigen Wasserstandes an Gasentwicklern.* Zur Erhaltung eines gleichmäfsigen Wasserstandes wird am Wasserbehälter ein beim Sinken des Wasserstandes bis auf eine bestimmte Höhe selbstthätig sich öffnender Wassereinlafshahn und oberhalb dieser Mindesthöhe ein Überlauf angeordnet. (Patentbl. **19**. 308. DRP. 96382. 18/6. 95.)

Deutsche Gasselbstzünder-Gesellschaft, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin, *Zündkörper für Selbstzünder an Gasbrennern.* Zur Herstellung eines Zündkörpers zum selbstthätigen Anzünden von Leuchtgas wird hochporöse Kohle bei höherer Temperatur mit Chlordämpfen behandelt, durch Auswaschen gereinigt, mit der Lsg. einer Palladiumchlorverb. getränkt und durch Erhitzen im Wasserstoffstrom das Palladium in feinst verteiltem Zustande in der Kohle abgeschieden. (Patentbl. **19**. 325. DRP. 96431. 18/12. 95.)

Gabriel Gastine, Marseille, *Acetylenentwickler mit besonderer Ableitung für überschüssig entwickeltes Gas.* Die die Carbidpfanne überstülpende Glocke, aus deren oberem Teil durch die Hauptleitung das Gas abgenommen wird, besitzt an ihrem unteren Teil einen Gasauslafs, durch welchen sie mit einer Nebenleitung in Verb. gesetzt wird, welche die beim Stillstand des App. durch Nachentwickelung im Entwickler sich ansammelnden Gase ableitet, sobald der Entwickler sie nicht mehr fassen kann. (Patentbl. **19**. 308. DRP. 96498. 18/9. 96.)

Felipe Saldaña, Paris, *Acetylenentwickler, dessen Wasserbehälter mit einem verstellbaren Lufteinlafs versehen ist.* Der Wasserbehälter ist mit einem verstellbaren Lufteinlafs versehen, um die Austrittsmenge des zum Calciumcarbid fliefsenden W.

durch die eintretende Luftmenge regeln zu können. (Patentbl. **19**. 346. DRP. 96591. 19/9. 96.)

Heinrich Wolpert, Charlottenburg, *Carburierapparat mit Vorwärmung der zugeführten Luft.* Um die zu carburierende Luft zu trocknen und gleichzeitig durch die Wasserentziehung zu erwärmen, wird sie vor ihrem Eintritt in die Carburierflüssigkeit durch einen Behälter geleitet, welcher in dem eigentlichen Carburierbehälter eingeschlossen u. mit einem Trockenmittel (z. B. Chlorcalcium) beschickt ist. (Patentbl. **19**. 308. DRP. 96670. 21/4. 97.)

Morley-Acetylene-Gas-Company, New-York, *Apparat zur Herstellung von Acetylen.* In die geschlossene Entwickelungskammer erstreckt sich ein mit dem die Entwickelungskammer verschliefsenden Wasserbehälter verbundenes, das Gasabzugsrohr umgebendes Rohr, welches an seinem oberen Ende mit einer Anzahl über einander liegender Tropföffnungen versehen ist, zu dem Zwecke, die Zufluſsmenge des W. durch den Druck des bereits erzeugten Gases zu regeln. (Patentbl. **19**. 347. DRP. 95770. 15/7. 96.)

François Bernard, **Paul Decailliot** und **Jean Marie Thual**, Paris, *Acetylenentwickler mit einer durch einen Gasmesser betriebenen Wasserzuführungsvorrichtung.* Die Wasserzufuhr zum Carbid wird durch ein Schöpfrad geregelt, welches durch einen in die Gebrauchsleitung eingeschalteten Gasmesser in Bewegung gesetzt wird. (Patentbl. **19**. 347. DRP. 96771. 28/10. 96.)

Nahrungsmittel. **Carl Wilhelm Ramstedt**, Tranbygge per Kungsängen, Schweden, *Apparat zum Pasteurisieren und Sterilisieren von Flüssigkeiten.* Von dem durch das Hauptpatent 91125 geschützten unterscheidet sich der vorliegenden App. dadurch, daſs die Rotation der Turbine eine Rotation des umgebenden Gefäſses in entgegengesetzter Richtung verursacht, wobei die Innenseite der Wand dieses Gefäſses von dem aus der Turbine eventuell in der Rotationsrichtung des Gefäſses ausströmenden Fludium getroffen und dadurch die Umdrehung des Gefäſses befördert wird. Das Gefäſs ist an demjenigen Teil seiner Innenseite, der von dem aus einer schottischen Turbine strömenden Fluidum getroffen wird, mit Schaufeln, Vorsprüngen oder Unebenheiten versehen zu dem Zweck, die direkte Wirkung des Fluidums auf das Gefäſs zu erleichtern. (Patentbl. **19**. 314. DRP. 96404. 3/8. 97; Zus.-Pat. zu 91125. 20/8. 96.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines caseïnhaltigen Nährprüparates, welches beim Kochen mit Wasser kein Caseïn ausscheidet.* Caseïn oder Caseïnsalze werden mit albumose- und peptonhaltigen Substanzen gemischt. Das auf diese Weise erhaltene Nährpräparat läſst sich mit W. kochen, ohne daſs eine kleisterige Ausscheidung von Caseïn stattfindet. (Patentbl. **19**. 297. DRP. 96543. 24/4. 97.)

C. A. Propfe & Co., Hamburg, *Herstellung von Teig aus keimfähigen Körnerfrüchten ohne Schälen und Mahlen.* Die Keimkraft der nicht geschälten und nicht gemahlenen Körnerfrüchte wird zur Erzeugung von Diastase für die Brotbereitung nutzbar gemacht, indem man durch Behandlung mit Feuchtigkeit bei einer die Keimung ermöglichenden Temperatur das Leben der Frucht wachruft, den Keimprozeſs einleitet und einen Malzprozeſs anregt, wonach man die so erhaltene Malzfrucht mit Hilfe geeigneter Zerkleinerungsmaschinen oder dergl. zu backfähigem Teig verwandelt oder verarbeitet. (Patentbl. **19**. 319. DRP. 96786. 24/6. 96.)

Josef Rosiny, Duisburg, *Verfahren zum Vermahlen von Getreide zu Mehl.* Das Verf. zur Vermahlung von Getreide zu Mehl ist dadurch gekennzeichnet, daſs die aufgebrochenen Körner (Schrot) einer Trocknung durch Wärme unterzogen und erst dann weiter vermahlen werden. (Patentbl. **19**. 354. DRP. 96918. 25/3. 97.)

Schluſs der Redaktion: den 18. Juli 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 6. 10. August.

Apparate.

A. Gawalowski, *Untersuchung zweier Filtrierpapiermarken.* Die sich auf die Bestimmung des Aschengehaltes, der Filtrationsleistung, insbesondere bei der Filtration von Uranphosphat, $BaSO_4$, Calciumoxalat und der quantitativen Abscheidung pflanzlicher Sedimente aus schleimigen Pflanzenextraktlsgg. und endlich auf die Filtrationsgeschwindigkeit zweier Filtrierpapiermarken von SCHLEICHER & SCHÜLL in Düren (C. S. & S.) u. MAX DREVERHOFF in Dresden (M. D. D.) sich erstreckenden Unterss. des Vf.'s hatten folgendes Resultat: Der Aschengehalt betrug im Mittel von 25 Analysen bei Filtern C. S. & S. 589, 9 ccm Durchmesser, 0,109 mg, C. S. & S. 590, 15 cm Durchmesser, 0,236 mg, bei Filtern M. D. D. 400, 9 cm Durchmesser, 0,108 mg u. M. D. D. 402, 9 cm Durchmesser, 0,099 mg. Die Asche bestand aus SiO_2, Ca, K, Na u. Fe; letzteres war in derart geringer Menge vorhanden, dafs es nicht mit Bestimmtheit als dem Filter entstammend angesehen werden kann. Die Marke M. D. D. 400 ist für alle quantitativen, analyt. Filtrationen, M. D. D. 402 bedingunglos nur für die Calcium oxalat-, bedingungsweise für die Bariumsulfatfiltrationen, jedoch nicht für Uranphosphatbestimmungen und Filtrationen von Sedimenten in schleimigen Pflanzenextraktlsgg. verwendbar. Die Marke C. S. & S. 590 ist für alle Filtrationen mit bedingtem C. S. & S. u. 589 mit unbedingtem Ausschlufs der Uranbestimmungen brauchbar. In bezug auf Filtrationsgeschwindigkeit weist die Marke M. D. D. 402 die gröfste Leistungsfähigkeit auf; ihr folgt C. S. & S. 590. (Z. anal. Ch. **37**. 377—82. 3/7.)

DÜSTERBEHN.

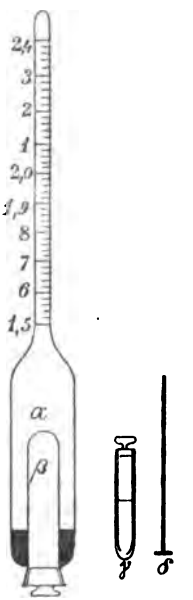


Fig. 24.

Paul Fuchs, *Das Differentialaräometer als Aräopyknometer zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von pulverförmigen Körpern.* Das vom Vf. angegebene Differentialaräometer (Z. angew. Ch. **1898**. 505; C. **98**. II. 161) läfst sich bequem auch als Aräopyknometer verwenden, und zwar ebenso zur Bestimmung der D. von fl. wie von pulverförmigen Körpern (Cement, Thon, Quarzmehl etc.). α (Fig. 24) ist ein solches Aräopyknometer in der früher beschriebenen Form. In die zweite Ballastkammer β ist ein starkwandiges, unten mit einem Boden versehenes Glasrohr geschoben, das in der Mitte eine feine Marke hat und oben mit einem Schliffstopfen verschlossen ist. Zum Einbringen der Substanz dient ein kleiner Stöfsel δ, ein mit Platte versehenes Metallstäbchen; der Durchmesser der Platte ist dem lichten Durchmesser des Röhrchens β analog. Die Bestimmung z. B. der D. eines Quarzpulvers wird folgendermafsen ausgeführt: Unter Aufklopfen und unter Benutzung des ge-

stielten Plättchens δ wird das Pulver bis zur Marke in das Gläschen γ geschüttet, dieses, verschlossen, in die zweite Ballastkammer des Aräopyknometers gesteckt, das Instrument in einen mit W. von +15° gefüllten Cylinder getaucht und am Wasserspiegel direkt die D. des Quarzpulvers abgelesen. Die ganze Bestimmung dauert etwa 5 Min., u. sind die erhaltenen Resultate auf 3 Dezimalen hinter dem Komma ablesbar. — Die Fehler der Methode. Nach den Verss. des Vf.'s überschreitet der mögliche Fehler bei richtigem Auffüllen nicht 0,004 g, der Einfluſs dieses Fehlers auf den Wert der D. ist sehr gering. Die Methode liefert daher bei bequemer Handhabung u. schneller Ausführung mit wenig Substanz genaue Resultate. Bezugsquelle: Gustav Müller-Ilmenau. (Z. angew. Ch. **1898**. 623—25. 5/7.) Roth.

Wilh. H. F. Kuhlmann, *Über Störungen bei Analysenwagen mit Schalen aus Bergkrystall.* Veranlaſst durch die Mitteilungen von Farnsteiner (Z. Unters. Nahr.- u. Genuſsm. **1898**. 315; C. **98**. I. 1242) hat Vf. mit den von ihm angefertigten, mit Bergkrystallschalen versehenen Analysenwagen Verss. angestellt und bisher konstatiert, daſs bei Beibehaltung der üblichen Konstruktion seiner Wagen mit Bergkrystallschalen Störungen nur unter ganz besonders günstigen Umständen — und nur wenn absichtlich herbeigeführt — in geringem Grade möglich sind. (Z. Unters. Nahr.- und Genuſsm. **1898**. 497—98. Hamburg. Werkstatt f. Präzisionswagen.) Roth.

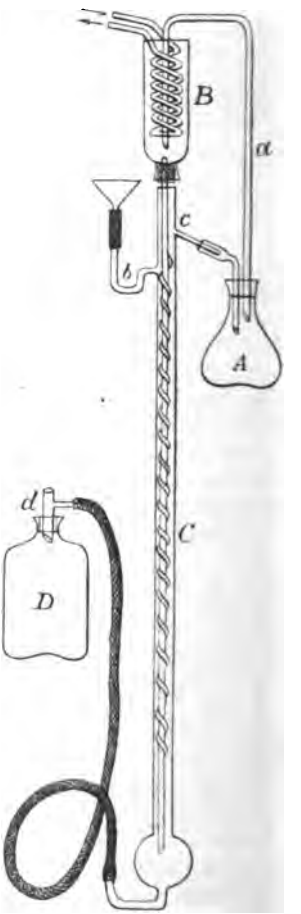


Fig. 25.

C. Liebermann, *Warnung vor alkalischen Glassorten.* Aus einigen gröſseren Berliner Handlungen bezogene *Reagensgläser*, die sich im übrigen durch gutes Aussehen und ihre Eigenschaft, beim Erhitzen nie zu springen, auszeichneten, waren so alkalireich, daſs sie beim Liegen an der Luft allmählich Verwitterungserscheinungen zeigten u. mit W., besonders beim Kochen, eine deutlich alkal. Fl. gaben, die rotes Lakmuspapier bläute, Fuchsinlsg. entfärbte etc. — Farbstoffe, wie Alizarin, Brasilin, die im *Präparatenröhrchen* aus dem gleichen Glase aufbewahrt wurden, veränderten sich unter B. eines Anfluges von Na-Salzen an den Gefäſswandungen. — Kolben und Bechergläser aus den gleichen Handlungen erwiesen sich im ganzen als besser. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1818. 11/7. [13/6.*] Organ. Lab. d. Technischen Hochschule.) Charlottenburg.) Stelzner.

Hans Malfatti, *Ein Apparat zur Extraktion gröſserer Flüssigkeitsmengen mit Äther.* Die im Kolben *A* befindlichen Ätherdämpfe gelangen durch das etwas weite und zweckmäſsig durch einen übergeschobenen Gummischlauch vor Wärmeabgabe geschützte Rohr *a* in das Kühlgefäſs *B*, in welchem sie durch einen Leiter'schen

Kühler kondensiert werden. Der verflüssigte Ä. wird durch ein an *B* angeschmolzenes oder mit Hilfe eines guten Kautschukstopfens angesetztes, dünnes Glasrohr bis nahe an das untere Ende des Extraktionsgefäßes *C* geführt, durch welch' letzteres aufsteigend, er durch das Röhrchen *c* wieder nach *A* gelangt. Das Gefäß *C* besteht aus einer etwa 1 m langen, geraden Glasröhre von wenig mehr als 1 cm lichter Weite; alles übrige ist aus der Figur zu ersehen. Während der Ä. in *C* aufsteigt, tropft die zu extrahierende Fl., am besten aus einer MARIOTTE'schen Flasche, langsam und gleichmäßig in den Trichter, welchen das Röhrchen *b* trägt, dann fließt sie dem Ätherstrom entgegen auf den Grund von *C*, füllt den hier angesetzten Gummischlauch und tropft, sobald ihr hydrostatischer Druck dem in *C* herrschenden gleich ist, durch das Ansatzröhrchen *d* in das Sammelgefäß *D*.

Um zu bewirken, daß das Extraktionsmittel mit der zu extrahierenden Fl. innig und langdauernd in Berührung gebracht wird, läßt Vf. beide Fll. in Spiralströmen gegeneinander fließen, indem er um das innere Glasrohr von *C* eine ziemlich weite Spirale von locker zusammengedrehten, entfetteten Wollfäden legt und diese an mehreren Stellen befestigt. In einzelnen Fällen, wenn z. B. Wollfarbstoffe zu extrahieren sind, muß die Wolle durch Glasfäden ersetzt werden. Bevor der App. in Gang gesetzt wird, muß durch das Ausflußröhrchen *d* etwas W. als Sperrfl. eingefüllt werden; gleichzeitig ist *d* so hoch zu heben, daß keinesfalls Ä. durch dasselbe ausfließen kann. (Z. anal. Ch. **37**. 374—77. 3/7. Innsbruck. Medizinisch-chem. Lab. des Prof. LOEBISCH.) DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Richard Přibram und **Carl Glücksmann**, *Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem spezifischen Drehungsvermögen aktiver Lösungen. (III. Mitteilung.)* Die Vff. haben schon früher gezeigt, daß sich die durch die Variation der Konzentrationen bedingte Änderung der spezifischen Drehung nicht immer durch einheitliche Linien darstellen läßt. Man darf selbst in scheinbar einfachen Fällen bei der graphischen Darst. des optischen Verhaltens nicht einen Schritt über die wirkliche Beobachtung hinausgehen, da oft plötzlich unerwartete Knicke (Zustandsänderungen der Lsg.) auftreten, u. man sonst zu Kurven kommt, die einen einheitlichen isallaktischen Verlauf vortäuschen, während in Wirklichkeit selbst bei größeren Konzentrationen Zustandsänderungen vorkommen, welche zeigen, daß die aktive Substanz bei verschiedenen Konzentrationen verschiedenen Gesetzen gehorcht. Ein Beispiel für solche pseudo-isallaktischen Drehungslinien bildet die Weinsäure, deren Lagg. die Vff. in vorliegender Arbeit untersuchen. Die Beobachtungsresultate, bezüglich derer auf das Original verwiesen werden muß, zeigen daß bei Konzentration 1,116%, 4,699% und bei 36 die erwähnten Knicke scharf hervortreten, für die analoge Sprünge in der Volumänderung nicht nachzuweisen sind, und daß in der Nähe des Maximums der Konzentration (16%) das Drehungsvermögen einen unregelmäßigen Verlauf nimmt, daß aber, sowie dieses Übergangsstadium überschritten ist, die Beziehungen sich wieder einfacher gestalten. Über die Ursache derartiger Zustandsänderungen läßt sich vorläufig nichts näheres sagen. (Monatshefte f. Chemie **19**. 122—37. 30/4. [31/3.] Czernowitz. Chem. Lab. der Univ.) POSNER.

Richard Přibram u. **Carl Glücksmann**, *Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem spezifischen Drehungsvermögen aktiver Lösungen. (IV. Mitteilung.)* Nikotin und Weins. zeigen beim Lösen in W. bei bestimmten Konzentrationen ein Maximum der Volumkontraktion, welches mit einer Änderung des spezifischen Drehungsvermögens parallel läuft. Im Gegensatz hierzu kann man in Kaliumtartratlsgg. kein Auftreten eines Maximums konstatieren, vielmehr ergiebt sich eine

von den verdünntesten bis zu den konzentriertesten Lsgg. allmählich aufsteigende Volumverminderung. Die Vff. untersuchen, ob sich auch der Verlauf der Änderungen des optischen Verhaltens gleichmäfsig gestaltet. Die im Original tabellarisch gegebenen Resultate ergaben, dafs die Drehungslinie im Gegensatz zu der Annahme von THOMSEN und SCHÜTT keine Kurven zweiten Grades, sondern eine dreimal gebrochene gerade Linie ist, u. zwar sowohl für das krystallwasserhaltige, wie für das wasserfreie Salz. Zum Schlufs wird noch erwähnt, dafs sich in eine frühere Arbeit der Vff. (Monatshefte f. Chemie **18**. 510; C. **97**. II. 993) ein Rechenfehler eingeschlichen habe. Die D. des *Rubidiumtartrats* beträgt nicht 3,538, sondern 2,658. Es ergiebt sich nunmehr, dafs beim Rubidiumtartrat keine Dilatation, sondern eine Kontratkion auftritt, wodurch die Analogie in dem Verhalten dieses Salzes mit dem des Kalium- u. Natriumtartrats vollständig hergestellt ist. Die Richtigkeit der polarimetrischen Werte ist durch diesen Fehler nur unwesentlich tangiert. (Monatshefte f. Chemie **19**. 161—70. 15/6. [21/4.*] Czernowitz. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Richard Přibram u. **Carl Glücksmann**, *Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem spezifischen Drehungsvermögen aktiver Lösungen. (V. Mitteilung.)* Ebenso wie beim Kaliumtartrat (siehe vorstehendes Referat) liefs sich auch beim Natriumtartrat kein Maximum der Kontraktion innerhalb der erreichbaren Konzentrationen nachweisen. Alle Lsgg. erleiden eine Volumkontraktion, die um so gröfser wird, je konzentrierter die Lsg. ist. Dafs beim Natriumtartrat, umgekehrt wie beim Kaliumsalz, die spezifische Drehung um so kleiner wird, je mehr die Konzentration zunimmt, ist bereits bekannt. Die aus den polarimetrischen Beobachtungen sich ergebende Drehungslinie für die Temperatur 20° und gelbes Licht verläuft nicht einheitlich, sondern ist dreiteilig (parisallaktisch). Dafs THOMSEN zur Annahme eines einheitlichen Verlaufes der Drehungslinie gelangte, ist dadurch zu erklären, dafs er nur wenige Lsgg. von relativ weit auseinander liegenden Konzentrationen untersuchte. Die Zahlenwerte THOMSEN's stimmen mit denen der Vff. gut überein. (Monatshefte f. Chemie **19**. 171—77. 15/6. [5/5.*] Czernowitz. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

L. Tschúgaeff, *Untersuchungen über optische Aktivität. II. Mitteilung.* (Vergl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 360; C. **98**. I. 875). Auch in der Reihe der l-Borneolester zeigt sich, dafs die Molekularrotation der höheren Glieder der homologen Reihe konstant ist.

	$[\alpha]_D$ Grade	$[\mathfrak{M}]_D$	D^{20}_{4}	Kp_{15} Grade
l-Borneol	— 39,0	— 60,0	—	—
Ameisensäureester . . .	— 40,46	— 73,6	1,0051	97
Essigsäureester	— 44,40	— 87,0	0,9855	107
Propionsäureester	— 42,06	— 88,2	0,9717	118
n-Buttersäureester . . .	— 39,15	— 87,8	0,9611	128
n-Valeriansäureester . .	— 37,08	— 88,2	0,9533	139
n-Caprylsäureester . . .	— 31,15	— 88,1	0,9343	175

Bei den Estern des β-Amyrins ist die Molekulardrehung des Essigesters u. des Palmitinsäureesters nahezu gleich. Die Ursache der Konstanz der Drehungen der höheren Glieder homologer Reihen ist in einem allgemeinen Gesetz zu suchen, nach welchem die Wirkung eines Substituenten auf die Drehung um so gröfser ist, je näher er dem as. Kohlenstoffatom ist. Die Phenylgruppe übt auf die Drehung einen sehr erheblichen Einfluſs. Wird sie durch mehrere CH_2-Gruppen von dem as. Kohlenstoffatom getrennt, so sinkt der Einfluſs; dagegen steigt er, wenn Methylgruppen in die mit dem aktiven Kohlenstoffatom direkt verbundene Phenylgruppe eintreten. Dies folgt aus der folgenden Tabelle und aus Beobachtungen von GUYE

und CHAVANNE an Derivaten des l-Amylalkohols. Es wurden folgende Mentholester untersucht.

	$[\alpha]_D$ Grade	$[\mathfrak{M}]_D$	D^{20}_4.	Kp_{15}. Grade
Menthol	— 50,0	— 78,0	—	—
Benzoylester	— 90,9	— 236,3	—	180
Phenylacetylester	— 69,57	— 190,7	0,9874	197
Phenylpropionylester . .	— 56,21	— 161,9	0,9851	203
o-Toluylester	— 84,42	— 231,3	0,9972	191
m-Toluylester	— 87,94	— 241,0	0,9931	197
p-Toluylester	— 92,15	— 252,5	—	200
Normale Konstante der aliphatischen Reihe . .	— —	— 157,8	—	—

Dafs die optische Wirkung eines inaktiven Substituenten um so gröfser ist, je näher er dem as. Kohlenstoffatom ist, folgt auch aus den Unterss. an den metameren aktiven *Xanthogensäureamylestern* I und II.

I. $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}H\\C_2H_5\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$

Ester I. hat $[\alpha]_D$ +15,02°, $[\mathfrak{M}]_D$ +28,8 und D^{20}_4. 1,0184, während Ester II. $[\alpha]_D$ +6,32°, $[\mathfrak{M}]_D$ +12,1 und D^{20}_4. 1,0167 besitzt. Der *Schwefligsäureamylester* $SO(OC_5H_{11})_2$ hat Kp_{15}. 172° und $[\alpha]_D$ +4,03°, $[\mathfrak{M}]_D$ +8,95 u. D^{20}_4. 0,9841. Es hat in diesem Falle der Schwefel gar keinen optischen Einfluſs, da die Mittelkonstante der aliphatischen Ester mit zwei Amylgruppen 8,66 wäre. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1775—82. 11/7. Moskau. Lab. d. Bakt. Inst.) BODLÄNDER.

W. B. Davidson und **A. Hantzsch**, *Physikochemische Untersuchungen über Diazoniumsalze, Diazoniumhydrat und normale Diazotate.* Die Salze des Diazoniumhydrats verhalten sich wie Salze einer starken Base. Die Dissociation der Chloride, Bromide und Jodide wurde durch Zusatz der Halogenwasserstoffe ebenso stark beeinfluſst, wie die Dissociation von Alkalihaloiden. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der Salze ist etwas gröfser als der der Natrium- und Kaliumsalze. Die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung ist ebenso groſs, wie die Zunahme bei den Kalium- und Ammoniumsalzen. In alkoh. Lsg. ist Diazoniumchlorid etwa ebenso stark ionisiert, wie Alkalihaloide. Aus der Leitfähigkeit der Salze wurde die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions $C_6H_5N_2$ bei 25° zu 45,7, bei 0° zu 23,7 bestimmt. Die Lgg. des Diazoniumhydrats wurden in bezug auf Leitfähigkeit bei 0° untersucht. Daraus ergiebt sich die Affinitätskonstante des Diazoniumhydrats bei 0° zu 0,123. Die Base ist also 70 mal stärker als Ammoniumhydrat und etwas stärker als Piperidiniumhydrat, aber schwächer als die Alkali- und Tetraalkylammoniumhydrate. Mit den aus der Leitfähigkeit berechneten Dissociationswerten stehen die aus der Verseifungsgeschwindigkeit bestimmten Zahlen qualitativ im Einklang. Wegen der Zersetzlichkeit der Lgg. der Base ist die Übereinstimmung der Zahlen — 43% u. 33% — unvollkommen. Es enthält aber jedenfalls die Hydratlsg., die bei $v = 128$ zu etwa $^1/_3$ dissociiert ist, in ihrem dissociierten Teil nur Ionen $C_6H_5N_2$ und OH.

Das nicht dissociierte Diazoniumhydrat hat sehr wahrscheinlich eine andere Struktur als der Formel $C_6H_5\cdot N:N\cdot OH$ entspricht. Die Ggw. des Syndiazohydrats in der stark alkalischen Lsg. der freien Base ist ausgeschlossen, weil diese als S. reagierende Verb. mit der Base Diazoniumdiazotat geben müſste u. die Leitfähigkeit u. die Ver-

seifungsgeschwindigkeit ergaben, daſs Diazoniumdiazotat nicht in beträchtlicher Menge in der Lsg. vorhanden sein kann. Wahrscheinlich enthält die rein wss. Lsg. des Hydrats das Zwischenglied der Umwandlung von Diazoniumhydrat in Syndiazohydrat, die Verb. $\begin{matrix}C_6H_5\\HO\end{matrix}>N\cdot N<\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}$. In Ggw. freier Alkalien bildet das Hydrat $C_6H_5N_2OH$ Salze, verhält sich also wie eine S. Das kann nur der Fall sein, wenn sich die Base durch Einw. freier Alkalien fast vollständig in Syndiazohydrat umlagert. Eine solche Umwandlung einer starken Base durch Alkalien in eine S. kommt anderen Basen, z. B. dem Piperidiniumhydrat nicht zu. Sie ist eine spezifische Eigenschaft der Diazoniumverbb. und durch Stereoisomerie zu erklären. Daſs das Diazoniumhydrat mit Natronlauge ein Salz giebt, folgt aus den Leitfähigkeitsbestimmungen u. aus den Neutralisationswärmen. Wenn man das Chlorid der Base mit Ätznatron versetzt, so erhält man eine fast ebenso starke Wärmetönung bei Zusatz des zweiten als bei Zusatz des ersten Moleküls Ätznatron. Auch die Änderung der Hydrolyse des Diazobenzolnatriums und des Natriumsalzes der Diazosulfanils. führt notwendig zu dem Schluſs, daſs in der Lsg. die durch W. abgespaltene freie S. sich sofort in die stereoisomere basische Diazoniumverb. umlagert. Diese Umlagerung erfolgt um so stärker, je gröſser die Verdünnung ist; daraus erklärt sich die abnorm starke Zunahme der Hydrolyse bei der Verdünnung. Die beschriebenen Erscheinungen lassen sich auf keinem anderen Wege befriedigend erklären, als durch die Verwandlungsfähigkeit von Diazonium in Syndiazo- und durch die Stereoisomerie zwischen normalen und Isodiazokörpern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1612–48. 11/7.) BODL.

W. A. Tilden, *Neuere Untersuchungen über gewisse chemische Elemente in Beziehung zur Wärme.* JOLLY hat eine kalorimetrische Methode vorgeschlagen, welche auf der Kondensation von Dampf auf dem festen Körper beruht. Der Vf. hat diese Methode angewandt, um eine genaue Prüfung des Gesetzes von DULONG und PETIT vorzunehmen. Er wählte *Kobalt* und *Nickel*, weil sie nahezu gleiches D. und F. besitzen, so daſs der Einwand wegfällt, daſs die Metalle sich nicht in vergleichbaren Zuständen befänden. Kobalt hat D^{21}_4. 8,718 u. die spezifische Wärme 0,10348, Nickel hat D^{21}_4. 8,790 u. die spezifische Wärme 0,10931. Der Unterschied ist weit gröſser als der Verschiedenheit der Atomgewichte entspricht. Es wurden ferner die spezifischen Wärmen von Gold und Platin, sowie von Kupfer u. Eisen verglichen. Gold hat D^{18}_{18}. 19,227, Platin hat D^{18}_{18}. 21,323, Kupfer D^{20}_{20}. 8,522, Eisen D^{15}_{15}. 7,745. Die spezifischen Wärmen sind für Au 0,03035, Pt 0,03147, Cu 0,09232 u. Fe 0,011030. Die Atomwärmen sind 5,94, 6,05, 5,83, 6,13. Die Unterschiede sind also auch bei nahestehenden Elementen ziemlich groſs, und das Gesetz von DULONG u. PETIT gilt nur angeändert. (Chem. News **78**. 16—18. 8/7.) BODLÄNDER.

A. Ponsot, *Isotherme irreversible Umwandlungen eines Gemisches, Entwickelung der Bedingungsgleichung des Gleichgewichtes.* Der Vf. kommt zu dem Ergebnis, daſs das Massenwirkungsgesetz von GULDBERG u. WAAGE nicht theoretisch bewiesen sei, sondern empirischen Charakter besitze. Insbesondere sei die von VANT' HOFF gemachte Annahme, daſs in den gasförmigen und gelösten Gemischen die aktive M. eines Bestandteils in zwei im Gleichgewicht befindlichen Systemen dieselbe sei, keineswegs a priori richtig und nur angenähert war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 49—52.) BODLÄNDER.

James Walker und **John S. Lumsden**, *Bestimmung von Molekulargewichten. — Modifikation von Landsberger's Siedepunktsmethode.* (J. Chem. Soc. London **73**. 502 bis 511. Juni. DUNDEE, Univ. College. — C. **98**. II. 8.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Berthelot, *Über die Reaktion zwischen freiem Wasserstoff und Salpetersäure.* Während, wie früher (Ann. chim. Phys. [7] **13**. 64; C. **98**. I. 11. 308) eingehend dargelegt worden ist, Wasserstoff auf reine H_2SO_4 unter B. von SO_2 schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, haben H und HNO_3 weder in der Kälte, noch bei 100° irgend eine Einw. auf einander, selbst unter Bedingungen, bei welchen die HNO_3 sich allein unter Entw. von O zers. Diese Entw. von O aus HNO_3 findet bei 100°, aber nicht in der Kälte u. im Dunkeln statt. In der Kälte kann sie bei Einw. des Lichtes erfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 27—29. [4/7*.].) HESSE.

Berthelot, *Über die Zersetzung der Salpetersäure durch Wärme bei wenig hohen Temperaturen.* Vf. teilt einige Verss. mit, aus welchen hervorgeht, daſs die *Salpetersäure*, welche bei gewöhnlicher Temperatur unzers. längere Zeit in der Dunkelheit aufbewahrt werden kann, beim Erhitzen auf 100° zum Teil nach der Gleichung: $2HNO_3 = 2NO_2 + O + H_2O$ zers. wird. Die Zers. ist wegen der B. des W., und weil verd. HNO_3 beim Erhitzen nicht oder nur sehr wenig zers. wird, eine begrenzte. Vf. bespricht diese Begrenzung und auch die umgekehrte Rk. eingehender u. a. auch vom thermochemischen Standpunkte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 83—88. [11/7.*].) HESSE.

William Crookes, *Über die Stellung von Helium, Argon und Krypton im Schema der Elemente.* Der Vf. ordnet die Elemente nach ihrem Atomgewicht auf einer räumlichen Kurve, die aus sechs übereinander liegenden 8-förmigen Linien besteht. Von ihnen liegt keine in einer Ebene, sondern ist so gebogen, daſs die obere acht allmählich auf das Niveau des Anfangs der unteren acht fällt. An den Kreuzungsstellen finden sich die inaktiven Elemente, Helium zwischen H u. Li, Neon (Atomgewicht 22) zwischen F und Na, Argon zwischen Chlor und Kalium, Krypton (Atomgewicht 80) zwichen Brom und Rubidium. (Proc. Royal Soc. London **63**. 408 bis 411. 12/6. [9/6.*].) BODLÄNDER.

Berthelot, *Bemerkungen über die Reaktion zwischen Wasserstoff und schwefliger Säure und über den nascierenden Zustand.* Die trockenen Gase Wasserstoff und Schwefeldioxyd reagieren miteinander auch bei 280° nicht, wohl aber, unter B. von W. und Schwefel, wenn man das Gemisch durch ein rotglühendes Rohr leitet. Bei nicht zu hoher Temperatur kann man hierbei auch Schwefelwasserstoff erhalten. Schwefel u. Schwefelwasserstoff entstehen schnell, wenn man ein trockenes Gemisch von Wasserstoff und Schwefeldioxyd an der Luft entzündet. Sonnenlicht bewirkt nicht die Rk. der feuchten Gase miteinander. Bei 150—180° zersetzt sich eine wss. Lsg. von Schwefeldioxyd auch ohne Wasserstoff von selbst in Schwefel u. Schwefels. Aus einer Lsg. von Schwefeldioxyd in absolutem A. fällt nach längerer Aufbewahrung in einer ganz angefüllten Flasche krystallisierter Schwefel. Die Fl. enthält auſser viel Schwefeldioxyd Aldehyd, zeigt aber keinen Merkaptangeruch. — Der Vf. erinnert daran, daſs er seit 1864 die Ansicht verteidigt, daſs die besondere Wirksamkeit eines Stoffes im nascierenden Zustand, z. B. die Einw. von Wasserstoff, der aus Zink und Schwefels. entwickelt wird, auf Schwefeldioxyd unter B. von Schwefelwasserstoff, darauf zurückzuführen ist, daſs hierbei eine Rk., die Wärme verbraucht oder zu wenig entwickelt, durch eine gleichzeitig verlaufende Rk. befördert wird, bei der viel Wärme frei wird. Bei der Rk. $SO_2 + 3H_2 = 2H_2O + H_2S$ werden 51,8 Cal. frei; diese Wärmemenge würde nicht ausreichen, den Eintritt der Rk. bei gewöhnlicher Temperatur herbeizuführen. Kommt aber noch die Wärme der Einw. von Zink auf Schwefels., 37,9 Cal., hinzu, so findet die Rk. bei gewöhnlicher Temperatur statt. (Ann. Chim. Phys. [7] **14**. 289—93. 2/7.) BODLÄNDER.

Henry Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Calciumhydrürs.* Reines, kryst. Ca (vergl. Seite 261) wird in einer Röhre mit reinem H unter einem Druck von 30—40 cm H_2O eingeschlossen u. erhitzt. Bei Dunkelrotglut verbrennt das Ca in der Wasserstoffatmosphäre. Das Gas wird schnell absorbiert unter B. einer weifsen Substanz. Wenn man mit 1—2 g Ca operiert, so kann man die Rk. in einer Glasröhre vornehmen. Bei der grofsen Wärmeentw. wird das Glas an einigen Punkten unter Ausscheidung von wenig Si angegriffen. In Nickelschiffchen darf man nicht mehr als 5—6 g Substanz anwenden, es bildet sich dann oft eine Legierung von Ni und Ca. Enthält der H Stickstoff, so wird das Hydrür graugelb und giebt bei der Zersetzung NH_3. — Das *Calciumhydrür*, CaH_2, ist eine weifse M., D. 1,7, welche geschmolzen einen krystallinischen Bruch zeigt. Bei 600° im Vakuum ist es unzers. Im Chlorstrom verändert es sich in der Kälte nicht sichtlich, bei höherer Temperatur wird es mit leuchtender Flamme verbrannt unter B. von $CaCl_2$. Mit Br tritt eine lebhaftere Rk. ein, desgl. mit Jod. An der Luft erhitzt, ändert das Calciumhydrür sein Aussehen nicht. Verd. H_2SO_4 wirkt sehr heftig ein. Wasser wird von dem Hydrür lebhaft unter B. von Kalk und H zers. Über andere Rk. der Verbb. vgl. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 29—34. [4/7*.].) Hesse.

G. Urbain, *Über die aus Monazitsanden herrührenden Yttererden.* In früheren Arbeiten ist dargelegt worden, dafs man beim Fraktionieren der Yttererden eine untere Grenze mit dem Atomgewicht ca. 97 erhält. Vf. hat früher angenommen, dafs in dieser von Schützenberger und Boudouard zuerst angegebenen Fraktionierungsgrenze im wesentlichen Yttrium vorliege. Es ist jetzt gelungen, aus dieser Fraktion Yttrium mit dem Atomgewicht 89 u. Erden der Terbingruppe, deren Atomgewicht 151,4 erreicht, zu isolieren. Aus den Endfraktionen der Äthylsulfate, welche nur noch Yttrium, Erbium und Ytterbium enthalten, konnte bei Abwesenheit der Terbinerden durch Fällen mit NH_3 leicht Yttrium mit dem Atomgewicht ca. 89 ausgefällt werden. Hieraus wurde es sehr wahrscheinlich, dafs durch mehrfaches Fraktionieren der ersten Fraktionierung der Äthylsulfate (Atomgewicht ca. 97), die Terbinerden sich in den ersten Krystallisationen ansammeln müssen. Der Vers. bestätigte diese Annahme. Nach einer hinreichenden Anzahl von Krystallisationen zeigten die in Oxyde verwandelten Fraktionen Färbungen, welche von dunkelorange (Anfang) bis schwach rosaweifs (Ende) variierten. Die letzteren enthielten eine Spur Erbinerden, welche durch Krystallisation der Oxalate aus HNO_3 entfernt wurde. Die letzten Mutterlaugen dieser Fraktionierung ergaben ein Yttrium mit dem Atomgewicht 89. Hieraus folgt, dafs die aus den Monazitsanden gewonnene Yttererde im wesentlichen Yttrium mit dem Atomgewicht 89 enthält, und dafs ein Element mit dem Atomgewicht 97 oder 100 darin nicht vorkommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 107—8. [11/7*.] Lab. v. Friedel.) Hesse.

W. Muthmann u. **H. Rölig**, *Über Trennung der Ceritmetalle und die Löslichkeit ihrer Sulfate in Wasser.* Zur Darst. von reinem Lanthansulfat aus Mutterlaugen von der Cerdarst. und aus käuflichem Didymcarbonat wird ein Verf. beschrieben. Cer wird von den übrigen Erden durch Oxydation mit Permanganat in Ggw. von Zinkoxyd getrennt, wobei das Dioxyd fast rein ausfällt. Aus den neutralen Nitratlsgg. der übrigen Erden fällt Magnesia zunächst alles Didym aus, während sich Lanthan erst den späteren Ndd. beimengt. Man setzt so lange Magnesia zu der sd. Lsg., bis das Filtrat keine Spur eines Absorptionsstreifens mehr aufweist, und fällt dann mit Ammoniumoxalat das Lanthan. Das wasserfreie *Lanthansulfat* l. sich fast in allen Verhältnissen in W. Die Lsg. ist aber übersättigt in bezug auf das Hydrat $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Neben W. ist kein anderes Hydrat beständig. Es lösen 100 Tle. W. bei 0° 3,02, bei 14° 2,55, bei 100° 0,70 Gewichtsteile $La_2(SO_4)_3$. Das durch Magnesia abgeschiedene Gemisch von Neodym- und Praseodymoxyd wurde durch

ähnliche Operationen völlig vom Lanthan befreit u. in das Sulfatgemisch übergeführt. Das *Didymsulfat* enthielt etwa 30% Praseodymsulfat und 70% Neodymsulfat. Auch dieses Gemisch giebt mit W. bei 0° eine sehr konz. Lsg., die aber in bezug auf das allein neben W. stabile Oktohydrat übersättigt ist. Die gesättigten Lsgg. dieses Hydrats enthalten bei 0° 14,2, bei 14° 12,52, bei 100° 2,30 Tle. $Di_2(SO_4)_3$ auf 100 Tle. Wasser.

Ein von Neodym und anderen Verunreinigungen völlig freies *Praseodymsulfat* kam gleichfalls zur Unters. Bei Temperaturen wenig oberhalb 0° besteht ein Hydrat mit 12 Mol. W., das äufserst dünne Nadeln bildet und sich schnell bei Zimmertemperatur in das Oktohydrat verwandelt. Letzteres, $Pr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, bildet flächenreiche, monokline Krystalle, die denen des Didymgemisches isomorph sind. Es geht bei 75° in das Pentahydrat, $Pr_2(SO_4)_3 + 5H_2O$, über, welches in dünnen Nadeln krystallisiert. Es lösen 100 Tle. W. bei 0° 19,80, bei 18° 14,05, bei 75° 4,20 Tle. $Pr_2(SO_4)_3$ in Ggw. des Oktohydrats, und bei 85° 1,6, bei 95° 1,00 Tle. $Pr_2(SO_4)_3$ in Ggw. des Pentahydrats. Vom *Neodymsulfat* scheint nur ein Hydrat $Nd_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ zu existieren, das dem entsprechenden Praseodymsalz isomorph ist. Es lösen 100 Tle. W. bei 0° 9,41, bei 16° 7,20, bei 100° 2,31 Tle. $Nd_2(SO_4)_3$. — Die einzelnen Sulfate der untersuchten Erden zeigen gröfsere Unterschiede in der Löslichkeit als die Sulfate von Kobalt und Nickel, so dafs es möglich ist, durch blofse, oft wiederholte Krystallisation Neodymsulfat von Praseodymsulfat zu trennen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1718—31. 11/7. München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch.)

BODLÄNDER.

Berthelot, *Über die Zersetzung des Wassers durch Chromoxydulsalze und über die Anwendung dieser Salze zur Absorption von Sauerstoff.* Die Chromoxydulsalze absorbieren bekanntlich sehr begierig O und werden daher in der gasometrischen Analyse vielfach benutzt. Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs nur absolut säurefreie Chromoxydulsalzlsgg. gebraucht werden dürfen. Bei Ggw. von geringen Mengen freier S. in der Chromsalzlsg., wie sie z. B. durch Reduktion von Chromalaun mit Zn und HCl oder durch Lösen von Chromoacetat in HCl gewonnen wird, tritt eine Zers. der Lsg. und B. von Wasserstoff ein. Schüttelt man nun Gase, um dieselben vom O zu befreien, mit dieser Lsg., so mischt sich etwas H unter die Gase. Eine solche Lsg. kann also weder bei genauen eudiometrischen Analysen, noch zur absoluten Reinigung von Gasen mit Ausnahme des H gebraucht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 24—27. [4/7*.].)

HESSE.

G. Baugé, *Einwirkung einiger Carbonate auf Chromacetat.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **19**. 552—54. 5/7. — C. **98**. II. 263.)

HESSE.

André Job, *Über die Oxydationsformel der Kobaltsalze in alkalischer Lösung.* Bei Zusatz von Kobaltsalzlsg. zu einer $KHCO_3$-Lsg. erhält man eine klare, rosenrot gefärbte Fl. Bei Zusatz von H_2O_2 oder Bromwasser färbt die Lsg. sich grün. Der Mechanismus dieser Rk. ist noch nicht aufgeklärt. Die Anwendung des früher (s. d. betr. in nächster Nummer) beschriebenen Ferroreduktors ergiebt die Lsg. der Frage. Versetzt man die grüne Lsg. mit diesem Eisenreagens, so wird sie sofort reduziert u. rotgefärbt. Vf. legt dar, auf welchem Wege er nachgewiesen hat, dafs die Einw. des H_2O_2 auf die Kobaltsalzlsg. nach folgender Gleichung verläuft:

$$2[(CO_3H)_2Co] + H_2O_2 = Co_3(OH)_4 \cdot (CO_3H)_2 + 2CO_2.$$

Aus dieser Rk. kann eine schnelle Bestimmungsmethode für Co auch in Ggw. von Ni u. Fe hergeleitet werden. Ni wird unter diesen Bedingungen nicht oxydiert und das Ferrisalz durch Ferropyrophosphat nicht reduziert. Man verfährt in folgender Weise: Die Co-haltige Lsg. wird in eine mit überschüssigem H_2O_2 versetzte $KHCO_3$-Lsg. gegeben, einige Minuten erwärmt und der fixierte O mittels des Eisen-

reagens und Jod bestimmt, wodurch die Menge des Co gegeben ist. Die Analyse kann auch ohne andere Reagenzien als Fe und Co gemacht werden: Die Farbe der Kobaltlsg. geht von grün nach rot, wenn man die Lsg. in den Ferroreduktor gießt. Ist dieser oxydiert, so genügen einige Tropfen Kobaltlsg., um den Umschlag von rot nach grün zu bewirken. Man kann also Kobalt direkt durch Eisen bestimmen. Es genügt, mittels des Ferroreduktors die unbekannte Kobaltlsg. mit einer Fl. von bekanntem Gehalt zu vergleichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 100—3. [11/7*.], Ecole Normale supér.) HESSE.

W. Muthmann und **L. Stützel**, *Über Doppelthiosulfate von Kupfer und Kalium.* Während bei den Doppelthiosulfaten von Cu u. Na wegen der Isomorphie der beiden Metalle in ihren Salzen isomorphe Mischungen entstehen, so daſs fast jeder Forscher andere Salze beschrieben hat, liegt beim Kalium mangels der Isomorphie mit Cu u. wegen gröſserer Beständigkeit der Verbb. die Sache einfacher. Es waren nur folgende Salze aufzufinden: 1. *Kaliumcuprithiosulfat*, $Cu(S{\cdot}SO_3K)_2$; B. aus 80 g $K_2S_2O_3$ und 20 g $CuSO_4$ in 1 l W. Feine, farblose Nädelchen von gerader Auslöschung und schwacher Doppelbrechung. In W. ll.; an der Luft ziemlich beständig. Trübt sich mit verd. NaOH nur schwach (als Salz einer komplexen S. $Cu(S{\cdot}SO_3H)_2$?), konz. Lauge liefert CuO; Ferrocyankalium giebt Cupriferrocyanid u. H_2S in neutraler Lsg. kolloidales CuS. — 2. *Kaliumcuprothiosulfat.* Die Lsg. von 10 g $CuSO_4$ u. 15—20 g $K_2S_2O_3$, auf ca. 200 ccm gebracht, färbt sich intensiv gelb u. scheidet ab: $Cu_2S_2O_3 \cdot 2K_2S_2O_3 + 2H_2O$; gelbe Prismen. Giebt beim Krystallisieren aus W. eine Verb. $Cu_2S_2O_3 \cdot 2K_2S_2O_3 + 4H_2O$, Körnchen, die aus feinen Nadeln bestehen. Die Lsg. beider Salze ist identisch; giebt mit NaOH Cu_2O, mit Ferrocyankalium weiſses Cuproferrocyanid. Sie sind wahre Doppelsalze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1732 bis 1735. 23/6. [11/7.*] München. Lab. der Akad. der Wissensch.) RASSOW.

L. A. Hallopeau, *Einwirkung von Wasserstoff auf Kaliumparawolframat.* Wird Kaliumparawolframat in H-Strom erhitzt, so entsteht bei niederer Temperatur zuerst Wolframdioxyd und blaues Wolframoxyd. — Bei höherer Temperatur entsteht die *Verbindung* $K_2O \cdot WO_3 + WO_2 \cdot WO_3$, kleine, rotviolette Prismen mit kupferfarbenem Reflex. Die Verb. scheint mit dem von LAURENT erhaltenen Prod. identisch zu sein. — Bei lebhafter Rotglut wird diese Verb. unter B. von metallischem Wolfram reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 57—58. [4/7*.] Sorbonne. Lab. f. allgem. Chemie.) HESSE.

Albert Granger, *Über die Bildung von Wolframblau welches von der Reduktion der Wolframate im Porzellanglühofen herrührt.* Beim Erhitzen von Porzellan mit einer Schicht eines Gemenges von Barium- u. Natriumwolframat ($M_2O \cdot 4WoO_3$) auf 1250° im Reduktionsfeuer erzielte Vf. blaue Färbungen, welche vom Hellblau bis Indigo gingen, deren Ton sich je nach der angewandten Menge ändert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 106—7. [11/7*.].) HESSE.

A. Joly und **E. Leidié**, *Einwirkung der Hitze auf die Alkalidoppelnitrite der Metalle der Platingruppe: Rhodiumverbindungen.* Beim Erhitzen von *Kaliumrhodiumnitrit*, $Rh_2(NO_2)_6 \cdot 6KNO_2$, auf 440° (Schwefeldampf) entsteht eine *Kaliumrhodiumverbindung*, $6RhO_2 \cdot K_2O + 6-8H_2O$, aus *Natriumrhodiumnitrit*, $Rh_2(NO_2)_6 \cdot 6NaNO_2$, wird die *Natriumrhodiumverbindung*, $8RhO_2 \cdot Na_2O + 11-12H_2O$, aus *Bariumrhodiumnitrit*, $Rh_2(NO_2)_6Ba_3(NO_2)_6$, in gleicher Weise die *Bariumrhodiumverb.* $12RhO_2 \cdot BaO + 15-16H_2O$ erhalten. Diese Rkk. sind ein Beweis für die Existenz eines *Rhodiumoxyds* RhO_2 und für die saure Natur desselben. Die B. dieser neuen Salze kann durch eine der beiden folgenden Formeln dargestellt werden:

$$3[Rh_2 \cdot (NO_2)_{12}K_6] = (6RhO_2K_2O) + 6KNO_2 + 10KNO_3 + 3N + 17NO$$
$$3[Rh_2(NO_2)_{12}K_6] = (6RhO_2 \cdot K_2O) + 4KNO_2 + 12KNO_3 + 5N + 15NO.$$

Diese Rhodite sind ein weiterer Vergleichspunkt zwischen dem Rhodium und dem Chrom, Kobalt und Mangan. Denn die Rhodite sind den Chromiten, Kobaltiten u. Manganiten von ROUSSEAU analog. Die Darst. der Rhodite ist ein weiterer Beweis für den allgemeinen Charakter der für die analogen Elemente Rhuthenium und Iridium bereits nachgewiesene B. von Superoxyden aus Doppelnitriten beim Erhitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 103—6. [11/7*.].) HESSE.

Max Margules, *Auflösung von Platin und Gold in Elektrolyten*, Unter Umständen, unter denen Platin und Gold durch den Primärstrom einer galvanischen Batterie nicht gel. werden, gelingt es, beide Metalle in Lsg. zu bringen, wenn man eine Zelle so schaltet, daſs die Edelmetallelektrode für den Primärstrom von zwei DANIELL Anode, für den Öffnungsextrastrom eines Selbstunterbrechers oder eines Induktoriums Kathode ist. Der Strom kann allein das Metall nicht in Lsg. bringen, auch nicht, wenn er oft unterbrochen, u. die Zelle inzwischen kurz geschlossen wird, so daſs der Polarisationsstrom abflieſst. Der Vf. nimmt an, daſs der Extrastrom das Gefüge des Metalls lockert, und daſs das so aufgelockerte Metall leichter als sonst durch den Strom der Batterie in Lsg. gebracht wird. Ein DANIELL in Kombination mit dem Selbstunterbrecher genügt nicht, um das Metall in Lsg. zu bringen. Es wurde Platin in Lsg. gebracht als Salzs., Schwefels., Salpeters., Kali- oder Natronlauge, sowie Lsgg. von Salpeter, Chlornatrium und Chlorammonium als Elektrolyten dienten. Gold ging ebenfalls in SS. und in Alkalien in Lsg. Die alkal. Lsgg. sind haltbar, die sauren sehr lichtempfindlich, so daſs sich beim Stehen im Tageslicht Gold ausscheidet. Harte Retortenkohle zeigte bei gleicher Versuchsanordnung sehr starke Zerstäubung. (WIEDEMANN'S Ann. **65**. 629—34. Wien-Döbling.) BODL.

Organische Chemie.

A. Mouneyrat, *Über die bromierende Einwirkung des Aluminiumbromids in der acyklischen Reihe.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 109—11. [11/7*.] — C. **98**. I. 882. 883.) HESSE.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Chlor auf Äthylenchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Chlorierung des Acetylens.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1805—8. 20/6. — C. **98**. II. 174.) HESSE.

Chavastelon, *Über eine krystallisierte Verbindung des Acetylens mit Kupferchlorür.* Bei der Einw. von HCl auf feuchtes Acetylenkupfer unter Abkühlung findet eine Auflsg. ohne merkliche Gasentw. statt. Beim Erwärmen erst bildet sich Acetylen. Man muſs also annehmen, daſs intermediär eine durch Wärme zers. Verb. von Acetylen u. Kupferchlorür entsteht. Diese Verb. kann durch Einleiten von Acetylen in eine Lsg. von Kupferchlorür in HCl oder in eine wss. oder alkoh. Lsg. von Kupferchlorid in Ggw. von Cu dargestellt werden. Die Verb. hat die Zus. $C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2$, krystallisiert in orthorhombischen Prismen, welche an feuchter und trockener Luft, in Ggw. von CO_2 und N leicht zers. werden. Zur Isolierung müssen die Krystalle nach dem Dekantieren der Lsg. schnell mit A. u. dann mit wasserfreiem, kaltem, mit Acetylen gesättigtem Ä. gewaschen und in einem Acetylenstrom getrocknet werden. Unter diesen Bedingungen bleiben die Krystalle unzers. und farblos. Beim Erwärmen wird die Verb. ohne Explosion dissociiert, W. u. Alkalichloridlsgg. zers. die Verb. unter B. von Acetylen und B. eines violettpurpurnen Nd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1810—12. [20/6*.].) HESSE.

R. Chavastelon, *Über eine neue Verbindung des Acetylens mit einem Kupferoxychlorür von der Formel* $C_2H_2Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O$. Läſst man auf die Verb. $C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2$

(vorst. Ref.) luftfreies W. einwirken, so entsteht eine in violetten Krystallen krystallisierende *Verbindung* $C_3H_3Cu_2Cl_3 \cdot Cu_2O$ nach der Gleichung:

$$2(C_3H_3Cu_2Cl_3) + H_2O = C_3H_3 \cdot Cu_2Cl_3 \cdot Cu_2O + C_3H_8 + 2HCl.$$

Die bei der Darst. und Isolierung der Verb. zu beobachtenden Maßregeln werden vom Vf. genauer beschrieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 68—69. [4/7*.].) HESSE.

Ossian Aschan, *Nachweis von Diisopropyl im Petroleumäther aus Baku.* Wie Vf. bereits gezeigt hat (Chemiker-Zeitung **21**. 288; C. **97**. I. 1153), besteht der bis 70° sd. Anteil des russischen Petroleums aus Paraffinkohlenwasserstoffen anormaler Struktur; jetzt hat er gefunden, daß die Fraktion 57—59° aus *Diisopropyl*, $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3)_2$, besteht. Die Identität mit dem früher von SCHORLEMMER u. von SILVA durch Einw. von Na auf in etwas wasserhaltigem Ä. gel. Isopropyljodid, $(CH_3)_2CHJ$, dargestellten KW-stoff wurde erwiesen durch Bestimmung der physikalischen Konstanten und durch die Prodd. der Einw. von Cl, welche im wesentlichen aus dem tert. Monochlorid, $(CH_3)_2CCl \cdot CH(CH_3)_2$. ($D^{22}$. 0,8769; Kp. 117—119°; cf. PAWLOW, LIEBIG's Ann. **196**. 124; C. **79**. 293) u. geringeren Mengen des sekundären Chlorides, $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$ vom Kp. 123—125° bestanden. — Mit Chlorsulfonsäure, $Cl \cdot SO_2 \cdot OH$, reagiert das Diisopropyl schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft unter B. eines Öles, das zugleich fuselartig und sulfidartig riecht, sich an der Luft grün, in Ggw. von verd. S. rot färbt und $KMnO_4$ momentan reduziert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1801—3. 11/7. [28/6.] Univ.-Lab. Helsingfors.) STELZNER.

Assian Aschan, *Über das Vorkommen von Methylpentamethylen im kaukasischen Petroleumäther.* Der im Jahre 1888 von MARKOWNIKOW und SPADY (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**. 118) aus der um 70° sd. Fraktion der kaukasischen Naphta isolierte KW-stoff C_6H_{12} wurde durch spätere Unterss. von MARKOWNIKOW und KONOWALOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1234; C. **95**. II. 82), MARKOWNIKOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1222; C. **97**. II. 195), sowie KIŽNER (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 210; C. **97**. II. 345; J. pr. Chem. [2] **56**. 364; C. **98**. I. 666) als identisch mit dem WREDEN'schen sogen. Hexahydrobenzol u. als *Methylpentamethylen* der Formel $\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ | \\ CH_2—CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_3$ erkannt. — Eine weitere Bestätigung dieser Verss. ist jetzt durch die Beobachtung des Vf.'s gegeben, daß dieser KW-stoff beim mehrstündigen Kochen mit rauch. Salpeters. reichliche Mengen *Bernsteinsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, liefert, neben *Essigsäure*, $CH_3 \cdot COOH$, und kleinen Quantitäten eines indifferenten, in W. unl. Körpers, der bei 185—187° schm. und in Ä. oder A. ll. ist. — Erhitzt man das Methylpentamethylen mit etwas schwächerer Salpeters., so erhält man eigentümlicherweise nicht unbeträchtliche Mengen *Nitrobenzol*, $C_6H_5 \cdot NO_2$, neben Essigs.; Vf. warnt deshalb davor, aus dem Auftreten aromatischer Nitrokohlenwasserstoffe bei der Nitrierung von Petroleumfraktionen oder ähnlichen Destillaten ohne weiteres auf das Vorhandensein von aromatischen KW-stoffen in dem untersuchten Material zu schließen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1803—6. 11/7. [28/6.] Lab. d. Univ. Helsingfors.) STELZNER.

Rubin Blank, *Eine neue, allgemeine Synthese von Indigofarbstoffen.* Die Rk. beruht darauf, daß Alphylaminomalonsäureester, $Ph \cdot NH \cdot CH(CO_2R)_2$, die man leicht aus Chlor- oder Brommalonestern und aromatischen Aminen erhält, beim Erhitzen auf Temperaturen über 200° A. abspalten und Indoxylcarbonsäureester (I.) liefern; letztere geben beim Kochen in alkal. Lsg. CO_2 ab unter B. von Indoxyl (II.), welches sich schon durch den Luftsauerstoff leicht zu Indigo (III.) oxydiert. Der Übergang der Indoxylss. in die Indigofarbstoffe erfolgt so wenig schwierig, daß man die Küpe umgehen und direkt auf der Faser entwickeln kann (vgl. DRP. 85071 der Badischen

Anilin- und Sodafabrik). — *Anilidomalonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(COOC_2H_5)_2$. Darst.: Man mischt 1 Mol. Brommalonsäureester mit 2 Mol. Anilin, läßt 1—2 Tage stehen, bis die M. zu einem Krystallbrei erstarrt ist, schüttelt dann, um das Anilinsalz zu lösen, mit angesäuertem W. gut durch, wäscht das hierbei zu Boden sinkende Öl nochmals in gleicher Weise und läßt es dann erstarren. Farblose oder schwach bräunliche Krystalle aus verd. A., F. 45°; ll.; geht beim Erhitzen auf 260—265° in

I. $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>CH \cdot CO_2R$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>CH_2$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}HN\\OC\end{matrix}>C_6H_4$

Indoxylsäureäthylester, $C_9H_6NO(COOC_2H_5)$ über (vergl. Baeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1742; C. **81**. 691), den man aus der in A. aufgenommenen Schmelze, aus welcher Lsg. sich beim Abkühlen zunächst gelbe Krystalle eines hochschm. Nebenprod. abscheiden, durch Wasserzusatz fällt und aus verd. A. umkrystallisiert. — *p-Toluidomalonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, schm. bei 55° u. ist ll. — *β-Naphtylaminomalonsäureäthylester*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, entsteht beim ca. zweistündigen Erhitzen von 2 Mol. β-Naphtylamin mit 1 Mol. Brommalonester auf dem Wasserbade; Nadeln aus A., F. 88°; ll. — *p-Tolylindoxylsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_8H_5NO \cdot COOC_2H_5$, farblose Krystalle, F. 155—156°; unl. in W., Lg.; ll. in A., Bzl., Alkalien; beim Durchleiten von Luft durch seine alkal. Lsgg. bildet sich *p-Tolyl-*

IV. $CH_3 \cdot C_6H_3<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C : C<\begin{matrix}HN\\OC\end{matrix}>C_6H_3 \cdot CH_3$ V. $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C : C<\begin{matrix}HN\\OC\end{matrix}>C_{10}H_6$

indigo (IV.), der dem gewöhnlichen Indigo (III.) sehr ähnlich, doch leichter l. ist; in konz. Schwefels. löst sich der Farbstoff mit schwach gelber Farbe, die beim Erwärmen unter B. von p-Tolylindigosulfosäure in ein grünliches Blau übergeht. — *β-Naphtylindoxylsäureäthylester*, $C_{12}H_9NO \cdot COOC_2H_5$, durch Erhitzen des Naphtylaminomalonesters auf 230° gewonnen, schmilzt bei 158° und wird in alkal. Lsg. in *β-Naphtylindigo* (V.) übergeführt. Dieser Indigo, den Wichelhaus (DRP. 69636; Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2547; C. **93**. II. 783) bereits aus β-Naphtylamin und Chloressigs. dargestellt hat, zeigt in alkoh. Lsg. im auffallenden Licht eine blaue, im durchfallenden eine grüne Farbe; seine Lsg. in konz. Schwefels. ist schön grünlichblau gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1812—17. 11/7. [30/6.] Organ.-chem. und technolog.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch. Charlottenburg. [1895—96.].) Stelzner.

J. Cavalier, *Verseifungsschnelligkeit der Phosphorsäureester*. Um die Beständigkeit der drei Phosphorsäureester desselben Alkohols untereinander zu vergleichen, hat Vf. Lsgg. von 1 Mol. der betreffenden Ester in 10 l W. (ca. 555 Mol. W.) auf 88° erhitzt. Es ergiebt sich aus diesen Verss. folgende Verseifungsschnelligkeit, d. h. die Anzahl der in einer Stunde zers. Moleküle einer Lsg., welche 1 Mol. enthält:

	Verseifungsschnelligkeit durch W. bei 88°		
	$R = CH_3$	$R = C_2H_5$	$R = C_3H_5$
PO_4R_3	0,0632	0,0114	—
PO_4R_2H	0,0036	0,0015	0,0191
PO_4RH_2	0,0056	0,0032	0,0055

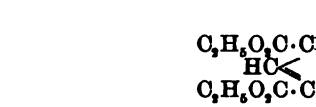
Die Methylester zers. sich schneller, als die entsprechenden Äthylester. Bei der Verseifung des Trimethylphosphats spaltet sich die erste Methylgruppe am schnellsten

die zweite am langsamsten ab, die dritte mit einer dazwischen liegenden Schnelligkeit. Dasselbe findet bei den Äthylestern statt. Der Monoallylester zers. sich dagegen langsamer, als der Diallylester. Die Schnelligkeit der Zers. wechselt sehr mit der Temperatur. Bei 44° ist sie etwa 100-mal kleiner, als bei 88°. Bei der Verseifung mittels Baryt ergab sich, daſs der neutrale Ester durch Basen viel schneller, als durch W. verseift wird. Dagegen werden die sauren Ester durch W. schneller zerlegt, als durch Basen. Die Salze der sauren Phosphorsäureester sind in wss. oder alkal. Lsg. selbst bei 90° unzersetzlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 114 bis 115. [11/7.*.].) Hesse.

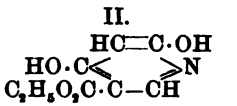
E. E. Blaise, *Neue Synthese der Dimethyl-3.3-pentandisäure-1.5.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 559—62. 5/7. Lab. v. Friedel. — C. **98**. I. 1170.) Hesse.

G. Errera, *Kondensationsprodukte aus Acetondicarbonsäureester und Orthoameisensäureester.* Bei der Einw. von Orthoameisensäureester, $CH(OC_2H_5)_3$, auf β-Ketonsäureester entstehen nach Claisen (Liebig's Ann. **297**. 1; C. **97**. II. 883. 889) Kondensationsprodd. bei Ggw. von Acetylchlorid durch Rk. mit der CO-Gruppe, bei Ggw. von Essigsäureanhydrid durch Rk. mit CH_2-Gruppen der Ketonsäureester. Nach ersterm Verf. erhielt Claisen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1005; C. **96**. I. 1099) aus Acetondicarbonsäureester, $C_2H_5O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, und Orthoameisensäureester den Ester $C_2H_5O_2C\cdot CH : C(OC_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$; bei Anwendung des zweiten beobachtete Vf. folgendes: Kocht man je 1 Mol. Acetondicarbonsäureester u. Orthoameisensäureester eine Stunde mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid, destilliert dann alles unter 120° Siedende ab und fügt zu dem erkalteten Rückstand konz. wss. NH_3, so entsteht ein dicker, gelber Brei, der aus zwei Verbb. besteht, die sich nach dem Zusatz von HCl mittels Bzl. trennen lassen. Die in Bzl. ll. Substanz ist der *Oxytrimesinsäureester* (I.) (Nadeln aus A.; F. 83°; vergl. Ost, J. pr. Chem. [2] **14**. 97; C. **76**. 676). — Saures K-Salz der Oxytrimesinsäure, $C_9H_5KO_7$. Faserige Nadeln aus verd. A. — Die in Bzl. wl. Verb. ist der *2,4-Dioxypyridin-5-carbonsäureester (Dioxynikotinsäureester)* (II.). Glänzende, flache Nadeln aus W., bezw. Prismen aus A. oder Blättchen aus Bzl.; F. 213° unter Zers.; wl. in Bzl., W., leichter in A.; unter Salzbildung in konz. SS. u. verd. Alkalien l.; die Salze mit SS. werden durch W. zerlegt. — Ba-Salz, $(C_8H_8NO_4)_2Ba + 6H_2O$. Krystallinische Flocken; wird bei

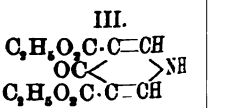
I.



II.



III.



150° wasserfrei; längeres Kochen mit W. zers. das Salz. — Der Ester reagiert nicht mit $NH_2\cdot OH$; die wss. Lsg. wird von $FeCl_3$ braunrot gefärbt. — Monoacetylverb. $C_5H_2N(OH)(O\cdot COCH_3)\cdot CO_2C_2H_5$, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten; glänzende, flache Nadeln aus A.; kleine, dicke Krystalle aus viel Bzl.; F. 147—148°; wird von sd. W. gelöst und langsam verseift. — *Monobromdioxynikotinsäureester*, $C_5HBrN(OH)_2\cdot CO_2C_2H_5$, aus der k. wss. Lsg. des Esters durch Bromwasser abgeschieden; derbe Nadeln aus verd. A., die sich am Licht gelb färben und bei ca. 225° verkohlen; unl. in W., Bzl., Lg. — *2,4-Dioxypyridin-5-carbonsäure (Dioxynikotinsäure)* $C_5H_2N(OH)_2\cdot COOH$, durch kurzes Kochen des Esters in wss. alkal. Lsg. dargestellt. Äuſserst feine, mikr. Nädelchen aus sehr viel W.; F. ca. 310°; swl.; in konz. Schwefels. unzers. l. — *Monobromdioxynikotinsäure*, $C_5HBrN(OH)_2\cdot COOH$, durch Verseifung ihres Esters (s. o.) erhalten. Krystallinisches Pulver aus A.; verkohlt bei ca. 250°; fast unl. in W. — *2,4-Dioxypyridin*, $C_5H_5N(OH)_2$, durch Erhitzen seiner Carbons. auf 190—200° gewonnen; groſse, undurchsichtige Krystalle aus W., bezw. glänzende, durchsichtige Krystalle aus A., die nach Messungen von La Valle rhom-

bisch sind; F. 260—265° unter Zers.; wl. in k. W., A.; unl. in Ä.; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. rotbraun. — Chlorhydrat. Strahligkrystallinische Masse; ll. in W., A. — *Dibrom-2,4-dioxypyridin*, $C_5HBr_2N(OH)_2$. Nadeln aus W., bezw. harte, kleine Prismen aus A.; verkohlt zwischen 225—240°. — Ag-Salz. Schimmernde Blättchen aus W.; ll. in NH_3 und Salpeters.; letztere Lösung scheidet beim Kochen AgBr ab. — *2,4-Diäthoxypyridin*, $C_5H_3N(OC_2H_5)_2$, aus dem Ag-Salz und C_2H_5J. Intensiv pyridinartig riechendes Öl; Kp. 230—232°; sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf; schwerer als W. — Pt-Salz. Orange Nadeln aus A. — $HgCl_2$-Salz. Nadeln aus W. oder A.; F. 167°; riecht nach der Base. — Einen N-Äther des Dioxypyridins darzustellen, gelang nicht. — Dibenzoyldioxypyridin, $C_5H_3N(O\cdot COC_6H_5)_2$. Glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 103°; unl. in W., Basen, SS.; ll. in A.

Kocht man 1 Mol. Acetondicarbonsäure (ester?) mit 2 Mol. Orthoameisensäureester und 4 Mol. Essigsäureanhydrid eine Stunde, destilliert dann alles unter 140° Siedende ab u. fügt zu dem erkalteten Rückstand alkoh. NH_3, so scheidet sich wie oben ein Gemisch der NH_4-Salze des Oxytrimesinsäureesters und Dioxynikotinsäureesters ab; dunstet man die Mutterlauge ein, so fällt ein brauner, krystallinischer Nd. aus, der mit verd. Salzs. zerlegt u. aus A. umkrystallisiert, in silberglänzende, flache Nadeln des *4-Pyridon-3,5-dicarbonsäureesters* (III.) übergeht. Diese Verb. schm., rasch erhitzt, bei 251°, ist in W. und Bzl. unl., in A. wl., in Alkalien und konz. SS. ll.; beim mehrstündigen Erhitzen mit konz. Salzs. auf 150°, schieden sich aus der Fl. größere, durchsichtige Krystalle ab, die an der Luft oder in Berührung mit Wasser porzellanartig wurden, bei etwa 315° unter Braunfärbung und CO_2-Entw. schm., in Wasser wl. waren und mit $FeCl_3$ keine Farbrk. gaben. — Die hier anscheinend vorliegende *4-Pyridon-3,5-dicarbonsäure* spaltete beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 210—215° CO_2 ab und gab farblose Nadeln eines Chlorhydrats, aus welchem Alkali eine Base von den Eigenschaften des *γ-Pyridons* abschied, welches LERCH (Monatshefte f. Chemie **5**. 367; C. **84**. 725), sowie HAITINGER und LIEBEN (Monatshefte f. Chemie **6**. 279; C. **85**. 488) bereits beschrieben haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1682—92. 11/7. Juni.] Univ.-Lab. Messina.) STELZNER.

L. Bouveault, *Trennung der zweibasischen, bei der Oxydation der Fette entstehenden Fettsäuren.* Zur Trennung der verschiedenen SS. benutzt Vf. ein Verf., welches aus folgenden Operationen besteht: 1. Umwandlung der *Bernsteinsäure* in Bernsteinsäureanhydrid durch Kochen des Säuregemenges bei gewöhnlichem Luftdruck. — 2. Dest. im Vakuum zur Abscheidung des Anhydrids von der *Glutarsäure*, *Adipinsäure* und *Pimelinsäure*. — 3. Behandlung des Gemenges dieser drei SS. mit Ä., wodurch ein Gemenge von Adipins. mit Pimelins. zurückbleibt. — 4. Umkrystallisation aus W., wodurch reine Adipins. erhalten wird, während Pimelinsäure in den Mutterlaugen verbleibt. — 5. Umwandlung der in Ä. und in den wss. Mutterlaugen gel. SS. in das Ca-Salz, wobei das in k. W. wl., in sd. W. unl. Kalksalz der Pimelinsäure und das ll. Kalksalz der Glutars. entsteht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 562—65. 5/7.) HESSE.

E. E. Blaise, *Synthese der s-Tetramethylglutarsäure.* Nach REFORMATSKY wirkt Äthylformiat auf 2 Mol. α-Brompropionsäureester in Ggw. von Zn unter B. von α-α-Dimethyl-β-oxyglutarsäureester ein. Vf. gedachte durch Einw. von Bromisobuttersäureester und Bromessigsäureester zu as. Alkylderivaten der β-Oxydimethylglutars. zu gelangen nach folgenden Gleichungen:

$$HCO\cdot OC_2H_5 + Zn + (CH_3)_2CBr{-}CO_2C_2H_5 = \begin{matrix}C_2H_5O\\ZnBrO\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2C_2H_5$$

$$\begin{matrix}C_2H_5O\\ZnBrO\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2C_2H_5 + Zn + CH_2Br\cdot CO_2C_2H_5 =$$

$$ZnBr{-}OC_2H_5 + \begin{matrix} C_2H_5{-}CO_2\cdot CH_2 \\ ZnBr{-}O \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2C_2H_5.$$

Der letzte Ester müfste dann beim Verseifen mit verd. H_2SO_4 den α-α-Dimethyl-β-oxyglutarsäureester liefern. — Die Rk. verläuft aber in Wirklichkeit so, dafs beim Zusatz von Bromisobuttersäureester (150 g) zu 60 g Äthylformiat u. 100 g Zink und darauffolgendem Zugeben der entsprechenden Menge von Bromessigsäureester als Hauptprod. *Tetramethyl-β-oxyglutarsäureester*, Kp. zwischen 150—160°, entsteht, welcher beim Verseifen *Tetramethyl-β-oxyglutarsäure*, F. 169—170°, liefert. Durch Reduktion dieser S. mit HJ wird *s-Tetramethylglutarsäure*, F. 113°, erhalten. — Der Tetramethyloxyglutarsäureester kann auch durch Einw. von 2 Mol. Bromisobuttersäureester auf 1 Mol. Äthylformiat in Ggw. von Zn dargestellt werden. Hierdurch wird die Erklärung der obigen Rk. bestätigt. — Die nach dem Abdestillieren des Tetramethylglutarsäureesters im Kolben verbleibenden Rückstände geben beim Verseifen *Trimesinsäure*.

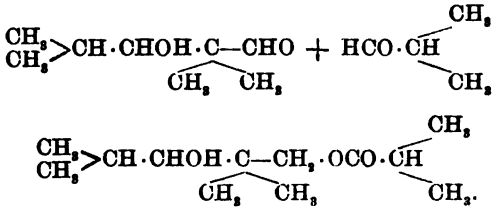
Die s-Tetramethyl-β-oxyglutars. giebt bei der Einw. von Acetylchlorid das *β-Acetoxy-s-tetramethylglutarsäureanhydrid*, Prismen (aus PAe. + Bzl.), F. 90°. — *β-Acetoxy-s-tetramethylglutarsäurephenylimid* entsteht bei Einw. von Anilin auf das Anhydrid der Acetoxytetramethylglutarsäure, Nadeln (aus A.), F. 157°, verliert beim Erhitzen das W. unter B. von *β-Acetoxy-s-tetramethylglutarsäureanil*, F. 178°. — Das Acetoxytetramethylglutarsäureanhydrid giebt beim Kochen mit W. eine in Prismen, F. 171°, krystallisierende Säure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1808 bis 1810. [20/6.*].) HESSE.

Max. Brauchbar u. **Leopold Kohn**, *Über Kondensationsprodukte der Aldehyde (III. Mitteilung). Oktoglykolisobutyrat aus Isobutyraldehyd.* Der von FOSSEK (Monatshefte für Chemie **2**. 614) durch Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd erhaltene Körper besitzt weder die von seinem Entdecker angenommene Konstitution eines dimolekularen Polymeren mit Sauerstoffbindung, noch die folgende ihm später zuerteilte: $(CH_3)_2\cdot CH{-}CHOH{-}CO{-}CH(CH_3)_2$. Neue Molekulargewichtsbestimmungen ergaben zunächst die Molekulargröfse $(C_4H_8O)_3$, entgegen der früher angenommenen $(C_4H_8O)_2$. Für diese Formel ergiebt sich eine grofse Anzahl möglicher Konstitutionen. Wie aus der Abspaltung von Isobutters. durch Agenzien alkal. Natur hervorgeht, mufs der Körper als Monoisobuttersäureester des Oktoglykols angesehen werden, für den zunächst zwei Formeln:

$$(CH_3)_2\cdot CH\cdot CHOH{-}C(CH_3)_2\cdot CH_2O\cdot CO\cdot C_3H_7 \text{ und}$$
$$(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH(OCOC_3H_7)\cdot C(CH_3)_2CH_2OH$$

möglich sind. Von diesen beiden Formeln wird die erstere bewiesen, indem es den Vff. gelingt, die Verbb. durch Erhitzen von Oktoglykol mit Isobutters. synthetisch darzustellen. Die B. des Kondensationsprod. geht demnach in zwei Phasen vor sich:

$$2(CH_3)_2\cdot CH\cdot CHO = (CH_3)_2\cdot CH\cdot CHOH\cdot C(CH_3)_2CHO \text{ und}$$



Mit dieser Formel stehen alle Eigenschaften der Verb. in Einklang, u. gedenken die Vff., diese „Esterkondensation" noch bei anderen Aldehyden zu studieren, sowie die Oxydationsprodd. der vorliegenden Verb. näher zu untersuchen.

Experimenteller Teil. Darst. u. Eigenschaften des Kondensationsproduktes. Man erhitzt 15 g Isobutyraldehyd mit dem gleichem Volum gesättigter Natriumacetatlsg. 100 Stdn. im Rohr auf 180°. Das von der wss. Schicht getrennte Öl wird gewaschen, getrocknet, im Wasserbade von unverändertem Aldehyd befreit u. im Vakuum fraktioniert. Farbloses Öl von angenehm würzigem Geruch u. bitter kratzendem Geschmack. Kp_{14}. 127°, Kp_{760}. 250—252°, $D^{15,7}_{15,7}$. 0,9438. Dasselbe Prod. entsteht bei eintägigem Kochen von 14,6 g Oktoglykol und 8,8 g wasserfreier Isobutters., Trocknen der Fl. mit Natriumsulfat und in gleicher Weise wiederholtes Kochen und Trocknen, bis der Kp. 240° erreicht hat. Die Fl. wird dann wiederholt und sorgfältig fraktioniert. Beim Verseifen mit alkoh. Kali entsteht Oktoglykol und Isobutters. Mit Hydroxylamin wird kein Oxim erhalten. Ein Acetylderivat konnte nicht rein gewonnen werden, doch ergeben die dahin gehenden Verss. die Ggw. nur einer Hydroxylgruppe. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen zwei Prodd., die durch Fraktionierung im Vakuum getrennt werden. *Verbindung* $C_{12}H_{22}O_3$, Kp_{17}. 135°. Farbloses Öl von intensivem, nicht unangenehmem Geruch. Die Verb. giebt beim Verseifen Isobutters., läſst sich nicht acetylieren u. ist wahrscheinlich:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO\cdot \underset{\underset{CH_3\quad CH_3}{\diagup\quad\diagdown}}{C}-CH_2O\cdot COC_3H_7.$$

Verbindung $C_{12}H_{24}O_5$?. Dickes, farbloses Öl von schwachem, fadem Geruch, Kp_{17}. 156—160°. (Monatshefte f. Chemie **19**. 16—55. 31/3. [17/2.*] Wien. Lab. von Ad. Lieben an der Univ.) Posner.

Moriz Lilienfeld und **Siegfried Tauss**, *Über den Glykol und Aldol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd.* Die aus Isobutyraldehyd entstehenden Glykole werden von verschiedenen Autoren teils als disekundäre, teils als primär-sekundäre Glykole angesehen. Die Vff. untersuchen diese Frage in einem speziellen Fall, und zwar an dem Glykol $C_9H_{20}O_2$, der sich durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf ein Gemisch zweier Moleküle Isobutyraldehyd u. einem Molekül Isovaleraldehyd bildet. Derselbe stellt einen primär-sekundären Glykol dar, da bei seiner Oxydation eine Oxys. entsteht. Der Reaktionsverlauf ist demnach folgender:

$$(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot COH + 2CH(CH_3)_2\cdot COH + KOH =$$
$$CH(CH_3)_2\cdot COOK + (CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2OH.$$

Experimentelles. 20 g des Glykols wurden in 2 l W. suspendiert, mit einer Lsg. von 26,4 g Kaliumpermanganat versetzt und bis zur Entfärbung, zehn Tage, stehen gelassen. Destilliert man nun mit Wasserdampf, so geht ein Öl über, das den Kp. 135—137° und die Zus. $C_8H_{16}O$ besitzt und vermutlich ein Keton ist. Die bei der Dampfdestillation zurückbleibende Fl. wird vom Braunstein abfiltriert, eingeengt und mit Schwefels. versetzt. Es scheidet sich ein Öl aus, das mit Ä. isoliert und nochmals einer Wasserdampfdestillation ausgesetzt wird. In gleicher Weise wie vorher erhält man so die Substanz als weiſsen Krystallkuchen: *Oxysäure*, $C_9H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH$, F. 69—70°, unl. in W., wl. in A., ll. in A. Giebt bei weiterer Oxydation mit Permanganat geringe Mengen des vorher erwähnten flüchtigen Ketons u. Isobutter- u. Isovalerians. Beim Erhitzen mit verd. Schwefels. bildet sich nicht die erwartete ungesättigte S., sondern es tritt Spaltung ein. Silbersalz, $C_9H_{17}O_3Ag$. Weiſse Blättchen. Durch Erhitzen der S. mit feuchtem Silberoxyd am Rückfluſskühler.

Die Vff. versuchen ferner die Konstitution der durch Einw. von Schwefels. auf den Glykol entstehenden Körper, die bisher als Pinakoline angesehen wurden, durch Oxydation derselben aufzuklären, doch gelang dies nicht. Zum Schluſs versuchen die Vff. noch, das anfangs erwähnte Aldehydgemisch durch Verwendung wss. Pott-

asche- oder Kalihydratlsgg. als Kondensationsmittel zur Aldolkondensation zu bringen. Das erhaltene dicke Öl zerfiel bei der Dest., selbst bei 2 mm Druck, in die Komponenten. Ein ebenfalls nur als Öl erhaltenes Oxim hatte den erwarteten Stickstoffgehalt. Bei der Reduktion des Aldols entsteht der vorherbeschriebene Glykol, während sich bei der Oxydation die Oxydationsprodd. des letzteren bilden, so daß das Öl in der That der erwartete Aldol zu sein scheint. (Monatshefte f, Chemie **19**. 61 bis 76. 30/4. [3/3.*] Wien. Lab. von AD. LIEBEN an der Univ.) POSNER.

Moriz Lilienfeld und **Siegfried Tauss**, *Über den Aldol und Glykol aus Isobutyr- und Acetaldehyd.* In gleicher Weise, wie in der vorhergehenden Arbeit, wird der aus Isobutyraldehyd und Acetaldehyd entstehende Glykol bezüglich seiner Konstitution untersucht. Da jedoch bei der Einw. alkoh. Kalilauge auf das Aldehydgemisch der Glykol nur in geringer Ausbeute entsteht, wurde erst der entsprechende Aldol dargestellt u. dann zum Glykol reduziert. Man schüttelt das äquimolekulare Gemisch der Aldehyde mit in der Kälte gesättigter Pottaschelsg., äthert nach beendeter Rk. aus und destilliert im Vakuum. *Aldol*, $C_6H_{12}O_2$, dickes Öl. Kp_{22}. 88—90°. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Erhitzen mit einer Lsg. von essigsaurem Natron entsteht Isobutyraldehyd u. Krotonaldehyd. Versetzt man den Aldol mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in alkoh.-wss. Lsg. u. kocht 1 Stunde, so erhält man durch Ausäthern ein *Oxim*, $C_6H_{13}NO_2$. Zähflüssiges, eigenartig riechendes Öl. Kp_{16}. 137—139°. Dasselbe liefert bei 8stündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 130—140° ein acetyliertes *Nitril*. Farblose, schwach nach Blaus. riechende Fl. Bei der Verseifung der letzteren Verb. entsteht eine *Oxysäure*, $C_6H_{12}O_3$, die nicht krystallisiert erhältlich war. Die gleiche S. wurde, neben Isopropylmethylketon, bei der Oxydation des Aldols mit Kaliumpermanganat erhalten, und dadurch die Konstitution des Aldols bewiesen. Die B. und Oxydation findet demnach folgendermaßen statt:

$$(CH_3)_2\cdot\underset{\underset{COH}{|}}{CH} + OHC\cdot CH_3 = (CH_3)_2\text{—}\underset{\underset{COH}{|}}{C}\cdot CH\cdot OH\cdot CH_3$$

$$(CH_3)_2\cdot\underset{\underset{COH}{|}}{C}\cdot CHOH\cdot CH_3 + O = (CH_3)_2\text{—}\underset{\underset{COOH}{|}}{C}\cdot CHOH\cdot CH_3$$

Die Oxys. giebt bei der Oxydation:

$$(CH_3)_2\cdot\underset{\underset{COOH}{|}}{C}\text{—}CO\cdot CH_3 = CO_2 + (CH_3)_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3.$$

Reduziert man den Aldol mit Aluminiumamalgam und destiliert das Filtrat von der Thonerde bei möglichst niedrigem Druck, so erhält man den anfangs erwähnten Glykol vom Kp_{21}. 118°; doch konnte derselbe nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Da der Glykol bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ebenfalls die schon erwähnte Oxys. und Isopropylmethylketon liefert, so ist er ein primär-sekundärer Glykol u. besitzt sehr wahrscheinlich die Konstitution $(CH_3)_2\text{—}\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{C}\text{—}CH\cdot OH\cdot CH_3$.

Die durch Einw. von Schwefels. auf den Glykol entstehenden Körper konnten auch hier nicht näher aufgeklärt werden. (Monatshefte f. Chemie **19**. 77—89. 30/4. [10/3.*] Wien. Lab. von A. LIEBEN a. d. Univ.) POSNER.

August Thalberg, *Über Propionaldol.* Durch Kondensation des Propionaldehyds unter Einw. von Natriumacet wurde schon früher das Methyläthylakroleïn erhalten, während der entsprechende Aldol, der sich bei dieser Rk. wahrscheinlich intermediär bildet, noch unbekannt ist. Derselbe läßt sich auf folgende Weise gewinnen. Gleiche Volume von konz. Pottaschelsg. und Propionaldehyd werden in gut verschlossenem

Gefäfs bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einer Stunde tritt Rk. ein, u. zwar unter Wärmeentw., die zur Erzielung guter Ausbeute gemäfsigt werden mufs. Die obere ölige Schicht wird nun mit W. gewaschen, mit dem durch Ausäthern der wss. Schicht erhaltenen Öl vereinigt u. im Vakuum mehrmals fraktioniert. Durchsichtige, farblose Fl., Kp_{28}. 94—96°, l. in W. Bei Dest. unter gewöhnlichem Druck entsteht Methyläthylakroleïn und der ursprüngliche Aldehyd. *Oxim*, $C_6H_{12}ONOH$. Dickes, gelbes Öl. Kp_{22}. 140°. Reduziert man den Aldol durch mehrtägiges Stehenlassen der wss. Lsg. mit Aluminiumamalgam, so entsteht der entsprechende *Glykol*, $C_6H_{14}O_2$. Die wss. Lsg. wird im Vakuum fraktioniert. Farblose, dickliche Fl., Kp. 214°, Kp_{26}. 125—126°. Wie durch die weiter unten beschriebene Oxydation bewiesen wurde, haben Aldol und Glykol folgende Konstitution:

$$CH_3 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot COH + H_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)CH \cdot CH_2OH.$$
$$\dot{C}H_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \dot{C}H_3$$

Läfst man den Aldol mit der berechneten Menge Kaliumpermanganatlösung in schwach saurer Lsg. stehen und destilliert mit Wasserdampf, so findet sich im Destillat Propions., während der Rückstand, mit Pottasche neutralisiert, eingedampft, mit verd. Schwefels. versetzt und mit Ä. extrahiert, die entsprechende Oxysäure (*Oxycapronsäure*), $C_6H_{12}O_3$, liefert. Sirupartige Fl. Bariumsalz, $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Bei weiterer Oxydation dieser Oxys., sowie direkt bei energischerer Oxydation des Aldols entsteht *Diäthylketon*, $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$. Die schwach alkal. Oxydationsflüssigkeit wird mit Wasserdampf destilliert und das übergehende gelbe, stark riechende Öl fraktioniert. Kp. 100—107°. Hierdurch ist für die Oxysäure die Konstitution $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot \underset{\dot{C}H_3}{CH} \cdot COOH$ bewiesen. Vf. hält diese S. für nicht identisch mit der von HANTZSCH u. WOHLBRÜCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1321) angegebenen, denen diese Forscher die gleiche Konstitution zuerteilen. (Monatshefte f. Chemie **19**. 154—60. 15/6. [21/4.*] Wien. Lab. von AD. LIEBEN a. d. Univ.) POSNER.

D. Vitali, *Über eine Reaktion des Formols und des Acetaldehyds und über eine Methode, das Guajakol vom Kreosot zu unterscheiden.* Je ein Tropfen verd. Formol- und Guajakollsg. in einer Schale zusammengebracht und tropfenweise mit ca. 1 ccm konz. H_2SO_4 versetzt, liefern eine violette Färbung. Wird statt Guajakol Kreosot wendet, so ist das Violett von karmoisinroter Nuance, und es bildet sich mit der Zeit eine Abscheidung karminroter Flocken. Wird statt Formol Acetaldehyd verwendet, so ist die Farbe, welche mit Kreosot entsteht, rein karminrot. (Pharm. Post **31**. 305. 3/7. Bologna.) FROMM.

A. Wohl, *Über die Acetale des Akroleïns und des Glycerinaldehydes.* Der Vf. ist mit der Gewinnung des Glycerinaldehydes, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$, beschäftigt; mit Rücksicht darauf, dafs in letzterer Zeit viel über Acetale veröffentlicht worden ist (vgl. E. FISCHER, GIEBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3053; **31**. 545; C. **98**. I. 323. 937; CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1010. 1021; C. **98**. I. 1225. 1226), teilt er jedoch schon jetzt die bisher von ihm erhaltenen Resultate mit. — Bei der Oxydation von Glycerin, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$, erhält man nicht Glycerinaldehyd, sondern ein Prod. — die Glycerose — das im wesentlichen aus dem isomeren Dioxyaceton, $CH_2(OH) \cdot CO \cdot CH_2(OH)$, besteht (E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2125; C. **90**. II. 430; PILOTY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3163; C. **98**. I. 319) und die durch Einw. von Barytwasser auf Dibromakroleïn, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHO$, entstehende Akrose enthält nur Kondensationsprodd. des gesuchten Aldehydes; Vf. erstrebte deshalb zunächst die Gewinnung des Acetals des Glycerinaldehydes mit Hilfe des Akroleïnacetals; letzteres ist nicht durch Einw. von A. auf Akroleïn, $CH_2 : CH \cdot$

CHO, erhältlich, da bei dieser Reaktion, wie Asberg (Jahresber. **1864**. 495) Newbury und Chalmot (Amer. Chem. J. **12**. 522; C. **91**. I. 53), Fischer und Giebe (l. c.), sowie Claisen (l. c.) beobachtet haben, durch gleichzeitige Addition von A. das Acetal des β-Oxyäthylpropionaldehydes, $CH_2(OC_2H_5)CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, entsteht; man gelangt aber zu dem gesuchten Acetal, wenn man zu 2 Vol. stark gekühlten, mit HCl gesättigten A. unter Umrühren langsam 1 Vol. Akroleïn zutropfen läßt, und zu dem sich hierbei bildenden *Diäthylacetal des Chlorpropionaldehydes*, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ oder $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(OC_2H_5)_2$, einem schweren Öl, das von SS. leicht verseift wird, allmählich das doppelte Gew. an fein gepulvertem und gesiebtem KOH hinzugiebt. *Akroleïnacetal*, $CH_2 : CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$, ist eine leicht bewegliche Fl. von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch; D^{15}. 0,85425; Kp_{762}. 123,5°; mischbar mit A., Ä.; wl. in W.; wird von verd. HCl schon in der Kälte verseift; vereinigt sich mit Br zum *Dibrompropionaldehydacetal*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH(OC_2H_5)_2$, auf welch' letzteres Alkalien jedoch nicht unter B. von Glycerinaldehyd, sondern von Monobromakroleïnacetal und anderer Prodd. (vgl. Claisen, l. c.) einwirken. — Mit wss. unterchloriger S., d. h. einer mit überschüssiger Bors. versetzten Chlorkalklsg. (Lauch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2287), vereinigt sich Akroleïnacetal zum *Oxychlorpropionacetal*, $CH_2(OH) \cdot CHCl \cdot CH(OC_2H_5)_2$ oder $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_2H_5)_2$, einem farblosen, ziemlich dickflüssigen, in W. l. Öl vom Kp_{22}. 126°, das, unter vermindertem Druck langsam über feingepulvertes KOH destilliert, in *Epihydrinaldehydacetal*, $CH_2\text{—}CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (O), übergeht, eine leicht bewegliche Fl. vom Kp. 165°, die in W. kaum, in verdd. SS. jedoch rasch unter Abspaltung von A. (u. Wasseranlagerung?) l. ist. — Kocht man Oxychlorpropionaldehydacetal mit wss. Kaliumcarbonatlsg., bis alles Cl herausgenommen ist, so erhält man das *Acetal des Glycerinaldehyds*, $CH_2 \cdot (OH) \cdot CH_2(OH) \cdot CH(OC_2H_5)_2$, das man jedoch besser, nach einer von Wagner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1230; C. **88**. 775) angegebenen Oxydationsmethode, durch Zutropfenlassen der berechneten Menge 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. zu einer bei 2—3° erhaltenen Lsg. von Akroleïnacetal in der 10-fachen Menge W. darstellt. Das aus der wss. Fl. durch viel Pottasche abgeschiedene Acetal des Glycerinaldehydes ist ein farbloses, dickes Liquidum von brennendem, nicht süßem Geschmack; Kp_{707}. 130°; mischbar mit W., A., Ä.; reduziert Fehling'sche Lsg. bereits bei gewöhnlicher Temperatur; wird von verdd. Mineralss. leicht gespalten; liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin, *Glycerosazon*, $CH_2(OH) \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Zum *Glycerinaldehyd* wird es durch 2-tägiges Stehenlassen mit der 10-fachen Menge $^1/_{10}$ n-Schwefels. oder — jedoch anscheinend weniger gut — durch $^1/_2$stündiges Erwärmen mit dieser S. auf 50° verseift; aus der von Schwefels. befreiten Fl. hinterblieb der Aldehyd als farbloser Sirup, der zugleich süß u. bitter schmeckte, mit Wasserdampf nicht flüchtig war und von Hefe nicht vergoren wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1796—1801. 11/7. [27/6.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

G. Denigès, *Über die organischen Funktionen, welche sich mit Merkurisulfat verbinden können. Fall der Ketone.* Die in früheren Mitteilungen (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 628. 781; C. **95**. I. 832. 1044; C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1145. 1277; C. **98**. I. 1166. 1309) angegebene Rk. einiger KW-stoffe, mit Merkurisulfat Verbb. einzugehen, zeigen außer den bereits bekannten Verbb. noch folgende Körperklassen:

1. Körper mit latenten Valenzen . . . . . Thiophen und seine Derivate.
2. Körper mit doppelten Bindungen { C-haltig { Äthylen-KW-stoffe, Benzol-KW-stoffe, Terpen-KW-stoffe } und deren Derivate; C- und O-haltig { Aldehyde, Ketone.

Das Reagens wird durch Lösen von 5 g Quecksilberoxyd in einem Gemenge von 20 g H_2SO_4 und 100 ccm W. dargestellt. Vorliegende Arbeit berichtet über die *Verbindungen der Fettketone mit Quecksilbersulfat.* Kocht man 1 ccm eines Ketons mit 250 ccm der Quecksilbersulfatlsg., so bilden Aceton u. Diäthylketon beim Kochen, Methyläthylketon beim Abkühlen unl. Verbb. von der allgemeinen Formel:

$$(HgSO_4)_3 \cdot 3HgO \cdot CO(R)_2 = \begin{matrix} SO_4 \\ SO_4 \\ SO_4 \end{matrix} \!\!<\!\! \begin{matrix} Hg-O-Hg-O \\ Hg \\ Hg-O-Hg-O \end{matrix} \!\!>\!\! C \!<\!\! \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}.$$

Mit Aceton verläuft die Rk. quantitativ, bei höheren Ketonen treten auch sekundäre Rkk. ein. — *Die Quecksilberverbindung des Acetons*, $(HgSO_4)_3 \cdot 3HgO \cdot C_3H_6O$, ist eine weiße, krystallinische Verb., l. in HCl. — Die verschiedenen Ketonquecksilberverbb. regenerieren, wenn sie in W. suspendiert werden, u. H_2S eingeleitet wird, das betreffende Keton wieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1868—71. [27/6.*].)

Hesse.

Henry J. Horstmann Fenton und **Mildred Gostling**, *Die Einwirkung von Bromwasserstoff in Gegenwart von Äther auf Kohlehydrate und gewisse organische Säuren.* (J. Chem. Soc. London **73**. 554—59. Juli. — C. **98**. II. 181.) Bodl.

E. Solvay, *Die Rolle der Elektrizität in den Lebenserscheinungen.* Vf. teilt mit, daß es **August Slosse** gelungen ist, unter der Einw. der Elektrizität aus einer Mischung von 1 Vol. Kohlenoxyd und 2 Vol. Wasserstoff in einem gewöhnlichen Berthelot'schen Ozonisator einen Zucker darzustellen. Slosse hat sich dabei eines Ducretet'schen Induktors von 12 mm Funkenlänge bedient, der mit dem 110 Voltstrom unter Vorlegung von vier 50-kerzigen Lampen als Widerstand gespeist wurde. Nach fünf Stunden bilden sich Krystalle des Zuckers, der in W. l. ist. Die wss. Lsg. rötet schwach Lackmuspapier, reduziert schwach Fehling'sche Lsg., reduziert ammoniakalische Silbernitratlsg., vergärt mit Hefe unter B. von Kohlens. und bildet ein nicht deutlich krystallisierendes Osazon, F. ca. 100°. Bei dieser Rk. wurde die B. von Formaldehyd u. Methylalkohol beobachtet, welche nach folgenden Gleichungen entstanden gedacht werden können:

$$CO + H_2 = CH_2O,$$
$$CO + H_2 + H_2 = CH_3OH.$$

Hieraus wird der Zucker sich gebildet haben. Der Vorgang ist analog dem der B. der Kohlehydrate in den Pflanzen unter Einw. des Sonnenlichtes.

Auf gleiche Weise hat Slosse die B. von Krystallen von dem Verhalten des Harnstoffes aus einer Mischung von 1 Vol. Kohlenoxyd und 2 Vol. Ammoniak beobachtet. Die Krystalle l. sich sehr leicht in W. Aus der Lsg. bildet unterbromigsaures Natron Stickstoff. Salpeters. giebt Krystalle von dem Aussehen des Harnstoffnitrates. (Bull. Acad. roy. Belgique **35**. 547—51. Brüssel. Inst. Solvay.) Siegfried.

Wiktor Syniewski, *Über lösliche Stärke.* II. (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2415; C. **97**. II. 1107). Die durch Na_2O_2 gewonnene *lösliche Stärke* hat sich bei der fraktionierten Fällung aus W. durch A. u. polarimetr. Unters als einheitlich erwiesen; $[\alpha]_D^{20}$. = 195,3° in 10%iger Lsg. — Eine 12,5%ige Lsg. nimmt noch mehr von der Substanz auf, die Lsg. ist aber schwach getrübt und scheidet einen weißen, in W. unl. Nd. ab, der unter Wasserabspaltung sich bildet. Dies Reversionsprod. ist vielleicht identisch mit der Substanz, die aus Kartoffelstärke durch W. unter Hochdruck entsteht. — Durch Barytwasser entsteht aus der lösl. Stärke eine unl. *Verbindung* $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot BaO$. — Durch Acetylchlorid und $BaCO_3$ bei 120—140°, Reinigung durch fraktionierte Fällung mit Lg. aus Chlf. entsteht eine *Verbindung* $C_{18}H_{26}O_{16}(CO \cdot CH_3)_7$. Äußerst feines, fast weißes, amorphes Pulver; F. unscharf 110—120°; unl. in W., l.

in A., Bzl., Chlf. Molekulargewicht gefunden 773, berechnet 798. — *Benzoat*, $C_{18}H_{25}O_{16}(CO \cdot C_6H_5)_7$; analog dargestellt; weifses, amorphes Pulver; F. über 120°. Molekulargewicht gefunden 880, berechnet 1148. Aus beiden Estern liefs sich die l. Stärke nicht wieder regenerieren. — Die Inversion der l. Stärke verläuft mit Salzs. fast quantitativ, mit W. bei 140—145° nur bis zur B. von 3,99% Dextrose; mit Diastase ebenso weit (82,7% Maltose) wie bei der gewöhnlichen Stärke. — Vf. hat durch rauchende Salpeters. einen ähnlichen Ester wie WILL und LENZE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 68; C. **98**. I. 441) erhalten; durch Brom ein Oxydationsprod., das mit Phenylhydrazin ein *Osazon* (dottergelbe, flache Nädelchen, F. 195°) giebt. Wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1791—96. 11/7. [27/6.] Lemberg. Techn. Hochschule. Lab. des Prof. PAWLEWSKI.) RASSOW.

Leo Vignon, *Nitrierung der Cellulose und deren Hydro- und Oxyderivate.* Je 10 g Cellulose, Hydrocellulose- und Oxycellulose wurden 24 Stdn. lang in 150 ccm eines Gemenges von 3 Tln. H_2SO_4, D. 1,84, und 1 Tl. HNO_3, D. 1,50, bei 10—12° nitriert. Nach dem Waschen mit W., Trocknen etc. wurden fast gleiche Gewichtsmengen (14—16 g) bei allen drei Prodd. erhalten. Die Nitroverbb. sind entflammbar, die nitrierte Hydrocellulose wird gelb und verändert sich, die Nitroxycellulose verändert sich langsamer, die Nitrocellulose ist beständig. Vf. berichtet über verschiedene Verss. mit den drei nitrierten Verbb., aus denen er schliefst, dafs die Cellulose bei ihrer Umwandlung in Hydro- und Oxycellulose keine beträchtliche Veränderung in ihrer chemischen Struktur erleidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1658 bis 1661. [6/6.*].) HESSE.

J. Herzig, *Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf aromatische Bromderivate.* Einige aromatische Bromderivate geben beim Kochen mit Jodwasserstoffs. ihr gesamtes Brom ab, und untersucht Vf. den Einfluſs der Konstitution auf diese Rk. Tetrabrommorin giebt bei dreistündigem Kochen Morin; Tribromphloroglucin giebt Phloroglucin. Dibromdiäthyl-m-orcin ergab nach 2 Stdn. das freie m-Orcin. In gleicher Weise trat die Rk. bei Tribromdioxybenzoës. ein. Die Rk. ist also allgemein bei Ggw. zweier Hydroxylgruppen in m-Stellung. Ob die beiden Hydroxylgruppen nötig sind, ist noch nicht entschieden. Bei der Tribrommetaoxybenzoës. findet die Rk. erst in 18 Stdn. ihr Ende; es scheint also die Anwesenheit zweier m-Stellungen, die bei den übrigen Verbb. vorlag, von Vorteil zu sein. Dafs die Rk. nicht nur von der symmetrischen Stellung der Bromatome abhängt, folgt aus der Unmöglichkeit, s-Tribrombenzoës. in dieser Weise umzusetzen. Auch die Verss. mit o-Bromtoluol, o-Brombenzoës. und p-Brombenzoës. fielen negativ aus. Die Eliminierung des Broms durch verd. Alkali, die bei Tribromphloroglucin beobachtet worden ist, korrespondiert nicht mit dieser Rk., denn sie findet bei Tribromdioxybenzoës. nicht statt. (Monatshefte f. Chemie **19**. 90—94. 30/4. [17/3.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Hexachloräthan auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Vf. versuchte, ob durch Einw. von Hexachloräthan auf Bzl. sich Hexaphenyläthan oder Diphenylanthracen darstellen läfst. Eine Lsg. von 100 g Hexachloräthan in 1000 g Bzl. wurde mit 100 g $AlCl_3$ in kleinen Portionen versetzt und auf 70—75° erhitzt. Das Einwirkungsprod. ergab bei der Fraktionierung neben unverändertem Hexachloräthan und *Phenylchlorid* gröfsere Mengen *Anthracen*. Bei der Rk. sind also vier Atome Cl des Hexachloräthans durch zwei Phenylenreste ersetzt worden, die beiden anderen Cl-Atome durch H. Das CCl_2—CCl_2 hat sich also genau wie $CHCl_2$—$CHCl_2$ verhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 554—57. 5/7.) HESSE.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Pentachloräthan*, CCl_3—CCl_2H, *und von Perchloräthen*, CCl_2=CCl_2, *auf Benzol in Gegenwart von* $AlCl_3$. Wird Bzl. mit Penta-

chloräthan und $AlCl_3$ in analoger Weise, wie vorstehend beschrieben ist, auf 70° erhitzt, so entsteht *Triphenylmethan* und *Anthracen*, während aus Perchloräthen, Bzl. und $AlCl_3$ nur *Anthracen* in reichlicher Menge entsteht. Das Pentachloräthan hat wie Chlf. auf Bzl. eingewirkt. Die Einw. des $AlCl_3$ ist also je nach den Umständen eine sehr mannigfaltige. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 557—59. 5/7. Sorbonne. Organ. Lab.) HESSE.

P. Jannasch und **A. Bartels**, *Über Hexaäthylbenzol.* Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Bzl. und Ä. entsteht, neben Tetra- u. Pentaäthylderivaten, in reichlicher Menge *Hexaäthylbenzol*, $C_6(C_2H_5)_6$ (vergleiche Chemiker-Zeitung **22**. 105). Dieser aus A. in verzweigten Nadeln von 10—20 cm Länge erhältliche KW-stoff, der bei 126° schm. und bei 298—299° siedet, ist in konz. oder rauch. Schwefels. unverändert l.; bei 12-stündiger gemeinsamer Einw. von J und Br geht er in *p-Dibromtetraäthylbenzol*, $C_6Br_2(C_2H_5)_4$, über (glänzende Blättchen aus A.; F. 112,5°; Kp. 325 bis 330°). — Nitriert man Hexaäthylbenzol mit einem durch W. gekühlten Gemisch von konz. Schwefels. und rauch. Salpeters., so liefert es *p-Dinitrotetraäthylbenzol*, $C_6(NO_2)_2(C_2H_5)_4$. (Seidenglänzende Nädelchen aus A.; F. 144°); arbeitet man in der Wärme, so bilden sich feine Nadeln eines Nitroderivates vom F. 111°. — *p-Diamidotetraäthylbenzol*, $C_6(NH_2)_2(C_2H_5)_4$, wird bei der Reduktion der Dinitroverb. mit Sn + HCl gewonnen; grofse Krystalle vom F. 92°, die sich an der Luft rosa und später rötlich-braun färben; sll. in A., Eg., schwer in h. W.; färbt sich beim Übergiefsen mit konz. Salzs. oder Salpeters. schnell dunkelgrün; geht beim Kochen mit $FeCl_3$ in grofse gelbe Tafeln über, die bei 56° schm. und chinonartig riechen. (*Tetraäthylchinon*, $C_6O_2(C_2H_5)_4$?.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1716—18. 11/7. [Juni.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

Wilhelm Kinzel, *Über p-Amidophenoläthylenäther. — p-Nitrophenoläthylenäther* (WEDDIGE, J. pr. Chem. [2] **21**. 127; C. **80**. 204) bildet hellbräunliche Nadeln aus Eg., F. 147°, swl. in den üblichen Lösungsmitteln. Seine Reduktion (WAGNER, J. pr. Chem. [2] **27**. 201; C. **83**. 264) gelingt am besten, wenn er, fein gepulvert, abwechselnd mit gleichen Gewichtsmengen Eisenpulver langsam in die 8-fache Menge von w. Eisessig eingetragen und 4 Stunden gekocht wird. Der hierbei entstehende nur in Anilin und C_6H_5OH zl. *Acetyl-p-amidophenoläthylenäther*, F. 257°, geht beim Verseifen mit alkoh. HCl und Fällen der in W. zl. salzs. Base mit NH_3 in p-Amidophenoläthylenäther, $(C_6H_4 \cdot NH_2O)_2C_2H_4$, F. 176°, über. Letzterer kryst. in weifsen Nadeln aus A., wl. in Ä., Chlf., W., zl. in h. A. u. h. Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. (Arch. der Pharm. **236**. 260—62. 18/6. [20/4.].) v. SODEN.

P. Cazeneuve u. **Albert Morel**, *Über eine allgemeine Darstellungsmethode von gemischten Kohlensäureestern der Fettreihe und der aromatischen Reihe.* Solche Ester entstehen, wenn neutrale Phenylcarbonate mit den betreffenden Fettalkoholen in Ggw. von gewissen organischen Basen erhitzt werden. Das Phenylcarbonat, $CO(OC_6H_5)_2$, giebt z. B. beim Erhitzen mit den verschiedenen Alkoholen der Fettreihe in Ggw. von Harnstoff die gemischten Kohlensäureester des Phenols und der Alkohole. Vff. konnten auf diesem Wege mit guter Ausbeute die gemischten Kohlensäurephenylester des Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Allylalkohols gewinnen. Einige dieser Ester sind sehr rein, die höheren Homologen dagegen nicht. Andere Basen reagieren in demselben Sinne wie der Harnstoff, ohne dafs diese hindernden Verunreinigungen entstehen. So geben z. B. Anilin, sulfanilsaures Na, Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin, Dimethylpiperazin beim Erhitzen mit Phenylcarbonat und viel Äthylalkohol *Äthylphenylcarbonat*. Nimmt man andere Phenolcarbonate, z. B. Thymol, Guajakol, Kresolcarbonat, so entstehen mit den verschiedenen Alkoholen die entsprechenden gemischten Ester. Ohne Mitwirkung der Basen tritt

die Rk. nicht ein. Die Basen reagieren ohne Zweifel in Form der Alkoholate nach der Gleichung:

$$CO<\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + \underset{\text{Pyridinalkoholat}}{C_5H_5OH\cdot C_5H_5N} = CO<\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + \underset{\text{Pyridinphenolat}}{C_6H_5OH\cdot C_5H_5N}$$

Die gemischten Kohlensäureester entstehen auch bei Anwendung von Natriumalkoholaten. Setzt man 1 Mol. Natriumäthylat, in viel absol. A. gel., zu einem Mol. Phenylcarbonat, welches in einem Gemenge von A. und Ä. gel. ist, so erhält man 60% *Äthylphenylcarbonat.* Während der Rk., welche nach der Gleichung:

$$CO<\begin{matrix}OC_6H_5\\O\cdot C_6H_5\end{matrix} + C_2H_5ONa = CO<\begin{matrix}OC_2H_5\\O\cdot C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5ONa$$

verläuft, muſs abgekühlt werden. Zahlreiche gemischte Ester wurden nach diesem Verf. gewonnen und sollen später beschrieben werden. (C. r. d. l'Acad. des science. **126**. 1871—73. [27/6.*].) HESSE.

P. Jannasch und **W. Hinterskirch**, *Wanderung von Seitenkettenchlor in den Kern bei der Zersetzung von aromatischen Jodidchloriden. I. Derivate des Anisidins. o-Jodanisol,* $CH_3O\cdot C_6H_4J$, (Kp. 237—238°) erhielten die Vff. in nahezu theoretischer Ausbeute, als sie zu einer Lsg. von 30 g o-Anisidin, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, in 150 g konz. Salzs. + 450 g W. unter Kühlung mit Eiswasser so lange 20%ige $NaNO_2$-Lsg. fügten, bis eben freies N_2O_3 nachweisbar war, dann 75 g KJ gel. in 150 g W. hinzugaben, die Mischung einige Stunden unter Kühlung sich selbst überlieſsen und schlieſslich gelinde bis zum Aufhören der N-Entw. erwärmten. — Als 5 ccm Jodanisol langsam zu überschüssiger konz. Salpeters. getropft wurden, bildete sich in lebhafter Rk. unter J-Abscheidung *2,4-Dinitroanisol,* $CH_3O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. (Farblose, seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 89°.) — In der 5-fachen Menge $CHCl_3$ gel. Jodanisol absorbiert (unter Kühlung mit Eiswasser) trocknes Cl zum *o-Anisoljodidchlorid,* $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot JCl_2$; citronengelbe Kryställchen, die sich beim Aufbewahren, sowie teilweise beim Einbringen in KJ-Lsg. unter Abspaltung von HCl in *2-Jod-5-chloranisol,* $CH_3O\cdot C_6H_3ClJ$. (Farblose Tafeln aus verd. A.; F. 48°) umwandeln. — Eine analoge spontane Wanderung von Seitenkettenchlor in den Kern hat KEPPLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1136; C. **98**. II. 25) am Phenyljodidchlorid, $C_6H_5JCl_2$, beobachtet; vgl. auch das nachstehende Ref. — Mit Cl vereinigt sich das Chlorjodanisol zum *5-Chlor-o-anisoljodidchlorid,* $CH_3O\cdot C_6H_3Cl\cdot JCl_2$; citronengelbe, durchsichtige Tafeln, die an der Luft langsam Cl abgeben und sich in $CH_3O\cdot C_6H_3ClJ$ zurückverwandeln. — *o-Jodosoanisol,* $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot JO$, erhält man als weiſse körnige M. durch 12-stnd. Stehenlassen von 1 g Jodidchlorid mit einer Lsg. von 0,5 g NaOH in 4 g W. — Das gleichzeitig entstehende Jodoniumjodid ist ein dickes, gelbliches, swl. Öl, während das analoge Jodoniumchlorid farblose Nädelchen bildet. Von HJ wird das Jodosoanisol zu Jodanisol reduziert, wobei sich J abscheidet; bei der Einw. von Wasserdampf wird es in Jodanisol und *Jodoanisol,* $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot JO_2$, zerlegt, welches aus W. in feinen weiſsen Nadeln krystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1710—14. 11/7. [22/6.] Heidelberg.) STELZNER.

P. Jannasch und **M. Naphtali**, *Wanderung von Seitenkettenchlor in den Kern bei der Zersetzung von aromatischen Jodidchloriden. II. Derivate des Phenetidins.* Wie das o-Anisoljodidchlorid (vgl. voranstehendes Ref.) ist auch das *Phenetoljodidchlorid,* $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot JCl_2$, (eine gelbe, sich bei 68° zers. M.) leicht veränderlich; unter Entw. von HCl wandelt es sich in ein gelbliches Öl um, das bei 273—278° unter schwacher Zers. siedet und wahrscheinlich das *5-Chlor-2-jodphenetol,* $C_2H_5O\cdot C_6H_3Cl\cdot J$, ist; mit Cl vereinigt sich letzteres langsam zum *5-Chlor-o-phenetoljodidchlorid,* $C_2H_5O\cdot C_6H_3Cl\cdot JCl_2$, welches aus CS_2 in durchsichtigen gelben Prismen

krystallisiert, die sich bei 103° zers. und sich an feuchter Luft unter Abgabe von HCl verändern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1714—16. 11/7. [22/6.] Heidelberg.) STELZNER.

Alfred Einhorn und **Friedrich Hollandt**, *Über die Acylierung der Alkohole und Phenole in Pyridinlösung.* (Mitgeteilt von **Alfred Einhorn**). Die Acylierung der Alkohole u. Phenole in Pyridinlsg. verläuft glatt und liefert häufig andere Prodd. als das Verf. von SCHOTTEN-BAUMANN. Besonders bei mehrwertigen A., Phenolen u. deren Carbonss. führt sie häufig zu partiell acylierten Verbb., vor allen auch bei alkaliempfindlichen mehrwertigen Phenolen. Man kann auch in saurer Lsg. (Eg.) acylieren, erhält aber mit Benzoylchlorid in Eg.-Lsg. durch Pyridin quantitativ die Acetylverb.; eine Rk., die Vff. durch eine schon in der Kälte verlaufende Umsetzung des primär entstehenden Benzoylpyridinchlorids mit Eg. zu Acetylpyridinchlorid u. Benzoës. erklären:

$$C_5H_5N\cdot(Cl)CO\cdot C_6H_5 + CH_3\cdot CO_2H = C_5H_5N(Cl)\cdot CO\cdot CH_3 + C_6H_5CO_2H.$$

Durch das Acetylpyridinchlorid erfolgt, wie nachgewiesen wurde, dann die Acetylierung. — Erweitert wird die Methode durch Anwendung von Säurehydrat und Phosgen (vgl. KEMPF, J. pr. Chem. [2] **1**. 414), die bei Ggw. von Pyridin schon bei gewöhnlicher Temperatur Säurechlorid geben u. eine Acylierung bewirken.

Experimentelles. AA. oder Phenole werden in 3—5 Tln. Pyridin gelöst und das S.-Chlorid unter Kühlung hinzugegeben; nach 3—5 Stdn. wird in k. verd. Schwefels. eingetropft. — Aus Glycerin u. Benzoylchlorid: *Tribenzoylglycerin*, $C_3H_5(OCO\cdot C_6H_5)_3$. F. 76°. — *Erythrit* mit 4 Mol. Benzoylchlorid liefert Di-, Tri- u. Tetrabenzoylerythrit; Trennung durch Ä., in dem die Tri-Verb. am leichtesten, die Di-Verb. schwerer u. die Tetra-Verb. gar nicht l. ist. *Dibenzoylerythrit*, $C_4H_6(OH)_2(OCO\cdot C_6H_5)_2$, kleine Nädelchen aus A. + Bzl.; F. 154—157°; ll. in Eg. — *Tribenzoylerythrit*, $C_4H_6(OH)(OCO\cdot C_6H_5)_3$. Kleine Nädelchen aus A.; F. 108—110°. — Aus Mannit entsteht in der Wärme *Dibenzoylmannit*, $C_6H_8(OH)_4(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$; sternförmig gruppierte Nädelchen; F. 178°; wl. in Eg., unl. in Ä., Bzl., Chlf.

Die Acylierung der Phenole verläuft nach der Methode quantitativ, manchmal auch mit weniger Pyridin. Ausgeführt an *Eugenol*, *i-Eugenol*, *β-Naphtol* *Brenzkatechin* liefert *Monobenzoylbrenzkatechin* (kleine Nädelchen, F. 134°) neben *Dibenzoylbrenzkatechin* (würfelförmige Krystalle; F. 88°). — Aus *Resorcin* entsteht das *Monobenzoat* (kleine Blättchen aus A.; F. 135—136°) nur in geringer Menge, hauptsächlich das *Dibenzoat*, F. 117°. — *Pyrogallol* wird in Mono- u. Tribenzoylverb. umgewandelt; Trennung durch Natronlauge. *Monobenzoylpyrogallol*, $C_6H_3(OH)_2(O\cdot CO\cdot C_6H_5)$. Prismen aus Chlf. oder Eg.; F. 140°; ll. in Ä., A., unl. in W. *Tribenzoylpyrogallol*, $C_6H_3(OCO\cdot C_6H_5)_3$; kleine Prismen aus A.; F. 89°. *Dibenzoylpyrogallol*, $C_6H_3(OH)(OCO\cdot C_6H_5)_2$, B. ohne Pyridin durch 2 Mol. Benzoylchlorid auf dem Wasserbad. Erstarrt langsam. Mikroskopische Nädelchen aus Toluol; F. 100°; ll. in Ä., Chlf. u. A., wl. in Bzl., unl. in W. Giebt mit $FeCl_3$ keine Farbenrk. — Durch Acetylchlorid entsteht bei Ggw. von Pyridin immer *Triacetylpyrogallol*, F. 160°. — *Monoacetylpyrogallol*, $C_6H_3(OH)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$, bildet sich beim Erhitzen des Phenols mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad ohne Pyridin. Glänzende Nädelchen aus W.; F. 171°; ll. in A., Eg., wl. in Chlf., swl. in Lg. u. Bzl.; wird durch $FeCl_3$ schmutzig braun. — *Pyrogalloltrikohlensäureäthylester*, $C_6H_3(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)$. B. nach der Pyridinmethode. Kleine Prismen aus A.; F. 58—60°; sll. in Chlf., Bzl., l. in Ä., unl. in W. Zerfällt bei der Dest. in CO_2, $CO_3(C_2H_5)_2$ und $C_6H_3\langle\overset{O}{\underset{O}{\diagdown O\diagup}}\rangle C\cdot O\cdot C_2H_5$. — Der Monokohlensäureester war nicht darstellbar; bei Verwendung von weniger Chlorkohlensäureester entsteht neben viel Tri-, wenig *Pyrogalloldikohlensäureester*, $C_6H_3(OH)(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)$. Trennung durch Natronlauge. Tafeln aus W.; F. 83°; färbt sich mit $FeCl_3$ grün. — *Tribenzoylgalluss.*, $C_6H_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. B. nach dem Pyridinverf.;

Nädelchen aus A., F. 191—192°. — *Tribenzoylgallussäuremethylester*, $C_6H_2(O{\cdot}CO{\cdot}C_6H_5){\cdot}CO_2CH_3$, bildet sich auch bei Verwendung von wenig Benzoylchlorid. Warzenförmige Aggregate; F. 139°. — Bei p-Amidosalicylsäureester wird durch Acetylchlorid u. Pyridin zuerst die Amidogruppe angegriffen: *Acetyl-p-amidosalicylsäuremethylester*, $CH_3{\cdot}CO{\cdot}NH^4{\cdot}C_6H_3{\cdot}(OH)^2{\cdot}CO^1{}_2{\cdot}CH_3$; Nadeln aus A.; F. 147°; l. in verd. Natronlauge.

Die Acylierung der Phenole durch Benzoylchlorid in Eg.-Pyridinlsg. erfolgt glatt in der Kälte; man kann statt $C_6H_5{\cdot}COCl$ auch ein anderes Säurechlorid (Phtalylchlorid) verwenden und erhält bei Ggw. von Eg. immer die Acetylverbindung.

Die Acylierung der Phenole mit SS. und Phosgen verläuft in Pyridinlsg. in der Kälte. Bei Verwendung anderer SS. statt Eg. wurde erhalten: *Propionyl-β-naphtol*, $C_{10}H_7{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}C_2H_5$; Nädelchen aus A.; F. 51°; riecht anisartig. — *i-Butyryl-β-naphtol*, $C_{10}H_7{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}C_3H_5$; Nädelchen aus A. durch W.; F. 43°; riecht in der Wärme aromatisch. — *i-Valeryl-β-napthol*, $C_{10}H_7{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}C_4H_9$. Farbloses, ranzig riechendes Öl; erstarrt in der Kältemischung zu Nadeln; Kp_{20}. 180—184°. — Die Formylierung der Phenole mit Ameisens., Pyridin u. Phosgen gelang nur bei den *Eugenolen*; bei den anderen entstanden die Carbonate. *Formyleugenol*, $C_{10}H_{12}O_3$; B. in der Kältemischung Farblose Flüssigkeit, riecht nach Eugenol; Kp_{10}. 150°; l. in A., unl. in W. u. Natronlauge. — *Formyl-i-eugenol*, $C_{10}H_{12}O_3$; Kp_{20}. 155—160°; der normalen Verb. sehr ähnlich. Beide liefern mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, sondern es entsteht Formylphenylhydrazid: $C_6H_5(C_3H_5)(OCH_3){\cdot}OCHO + C_6H_5N_2H_3 = C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3){\cdot}OH + C_6H_5NH{\cdot}NH{\cdot}COH$. — *o-Kreosolcarbonat*, $[C_6H_4(CH_3)O]_2{\cdot}CO$; seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 60°; ll. in Eg., Chlf., Bzl. — *β-Naphtolcarbonat*, $(C_{10}H_7O)_2CO$; atlasglänzende Blättchen aus Toluol; F. 178°; l. in Bzl., swl. in A., fast unl. in Ä. (LIEBIG's Ann. **301**. 95—115. 23/5. [10/6.] München. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) RASSOW.

Ch. Moureu, *Über Dibrenzcatechinäthan*. Ein Gemenge von 2 Mol. Brenzcatechin mit 4 Mol. KOH und W. ($^1/_4$ des Gewichts des KOH) wird unter beständigem Schütteln bei 60° mit 1 Mol. Acetylentetrabromid, $C_2H_2Br_4$, versetzt u. das Gemisch schliefslich 4 Stunden am Rückflufskühler gekocht. Nach Zusatz von viel NaOH wird durch Einleiten von Wasserdampf das *Dibrenzcatechinäthan* (I): dünne Blättchen (aus A.), F. 88—89°, übergetrieben. Die Verb. wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in Brenzcatechin und eine *Verbindung* $C_9H_8O_4$, weifse Blättchen, F. 130—131°, unl. in k. W., ll. in sd. W., l. in Alkalien, Ä., Aceton, wl. in Bzl., gespalten. Die wss. Lsgg. dieser Verb. reduzieren besonders in der Wärme ammoniakal. $AgNO_3$, werden durch $FeCl_3$ intensiv blau gefärbt. Die Hydrolyse des Dibrenzcatechinäthans findet also nach der Gleichung:

$$\text{(I).}\quad C_6H_4{<}\overset{O}{\underset{O}{>}}CH{-}CH{<}\overset{O}{\underset{O}{>}}C_6H_4 + 2H_2O = C_6H_4(OH)_2 + C_9H_8O_4$$

statt. Glyoxal entsteht bei dieser Rk. nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 69—71. [4/7.*].) HESSE.

H. Imbert u. **J. Pagès**, *Einwirkung der Sulfanilsäure auf Chloranil in Gegenwart von Kali*. In 200 ccm H_2O werden 41,8 g Sulfanils. mit der zur Lsg. nötigen Menge Kali gel., 24,6 g Tetrachlorchinon zugesetzt, gekocht und kleine Stückchen KOH zugefügt. Die sich ausscheidende *Verbindung* $[SO_3K]^4C_6H_4{\cdot}[NH]^1{\cdot}C_6Cl_2O_2{\cdot}[NH]^1{\cdot}C_6H_4{\cdot}[SO_3K]^4$, krystallisiert in braunen, bronzeähnlichen Krystallen, wl. in k. W., leichter l. in sd. W. mit braungrüner Farbe. Ba-Salze und Pb-Salze bewirken in der wss. Lsg. Ndd., Ag-, Cu- und Hg-Salze nicht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 575—76. 5/7.) HESSE.

L. Gattermann u. W. Berchelmann, *Synthese aromatischer Oxyaldehyde.* Das von GATTERMANN kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1149; C. **98**. II. 32) zur Darst. von Aldehyden aus Phenoläthern angewandte Verf. läfst sich gleich vorteilhaft auch zur Gewinnung von Oxyaldehyden aus den freien Phenolen gebrauchen. Es wurde an folgenden Beispielen erprobt: *p-Oxybenzaldehyd*, $HO^4 \cdot C_6H_4 \cdot CHO^1$, aus 20 g Phenol, 20 g HCN, 30 g Bzl., 30 $AlCl_3$; 4 Stdn. auf 40° erwärmt. — *o-Homo-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_3(OH)^1(CH_3)^2 \cdot CHO^4$, aus 10 g o-Kresol, 10 g HCN, 15 g Bzl., 15 g $AlCl_3$; F. 118°. — *m-Homo-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_3(OH)^1(CH_3)^3 \cdot CHO^4$, F. 110°. — *p-Thymotinaldehyd*, $C_6H_2(OH)^1(CH_3)^3(C_3H_7)^6 \cdot CHO^4$, aus Thymol. Breite Nadeln aus viel W. oder verd. A.; F. 133°; Ausbeute nahezu quantitativ. — *m-Methoxy-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_3(OH)^1(OCH_3)^3 \cdot CHO^4$, aus 20 g Resorcinmonomethyläther, 20 g HCN, 40 g Bzl., 30 g $AlCl_3$; breite Nadeln aus W.; F. 153°. — *1,4-Oxynaphtaldehyd*, $C_{10}H_6(OH) \cdot CHO$, aus 10 g α-Naphtol, 50 g Bzl., 10 g HCN, 10 g $AlCl_3$; nur 2—$2^1/_2$ Stunden unter Einleiten von HCl auf 30—35° erwärmt. Gelbliche, verfilzte Nadeln aus W. oder verd. A.; F. 181°. — *Resorcylaldehyd*, $C_6H_3(OH)_2^{1,3} \cdot CHO^4$, aus 10 g Resorcin, 10 g HCN, 40 g Bzl., 15 g $AlCl_3$; $2^1/_2$ Stunden auf 35° erwärmt. Nadeln aus W.; F. 134—135°. — *Orcylaldehyd.* $C_6H_2(OH)_2^{1,3}(CH_3)^5 \cdot CHO^4$, aus Orcin; F. 179—180°. — *o-Pyrogallolaldehyd*, $C_6H_2(OH)_3^{1,2,3} \cdot CHO^4$, von **Koebner**, aus 15 g Pyrogallol, 15 g HCN, 80 g Bzl. u. 40 g $AlCl_3$ durch 2—3stündiges Einleiten von HCl bei 40° dargestellt. Nadeln aus wenig W.; F. 157—158°; zieht auf metallischen Beizen. — Das Verf., wie auch das im nachstehenden Ref. beschriebene, wurde von BAYER u. Co. zum Patent angemeldet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1765—69. 11/7. [29/6.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELNZER.

L. Gattermann u. K. Schnitzspahn, *Über die Konstitution des Sesquichlorhydrates der Blausäure und dessen synthetische Verwendung.* Das *Sesquichlorhydrat der Blausäure*, $2HCN \cdot 3HCl$, wurde nach CLAISEN u. MATHEWS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 398) durch Einleiten von HCl in eine Mischung von HCN und Essigester dargestellt; die Verb., ein fester, geruchloser, fast ungiftiger Körper, ist in gut schliefsenden Gefäfsen über Schwefels. unverändert haltbar; wie die Einw. von Bzl. erkennen liefs, ist die Verb. als *salzsaures Dichlormethylformamidin*, $(NH:CH \cdot NH \cdot CHCl_2)HCl$, aufzufassen. Mischt man 10 g des Salzes mit 11 g Bzl. u. trägt unter Kühlung mit Eiswasser 7 g $AlCl_3$ ein, so findet eine lebhafte Rk. statt unter B. des *salzsauren Benzhydrylformamidins*, $[NH:CH \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2] \cdot HCl$, welches sich als farbloser Nd. beim vorsichtigen Eingiefsen des zähflüssigen Reaktionsprod. in 150 ccm Eiswasser und Zufügen von konz. Salzsäure abscheidet. Die durch NH_3 in Freiheit gesetzte Base bildet krystallinische Flocken, die bei 118—120° nicht ganz scharf schm. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{15}N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 210°. — Beim Kochen des Amidins mit verd. NaOH entsteht unter NH_3-Entw. zunächst das *Formylbenzhydrylamin*, $HOC \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2$ von LEUCKART und BACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2129); bei längerer Einw. oder Anwendung von alkoh. KOH erhält man dagegen das *Benzhydrylamin*, $NH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$, selbst. — Auf Toluol reagiert das salzsaure Dichlormethylformamidin so stark, dafs man einen Überschufs des KW-stoffes als Verdünnungsmittel zugeben mufs; das salzsaure p-Tolhydrylformamidin liefs sich zum *p-Tolhydrylamin*, $NH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, von GOLDSCHMIDT u. STÖCKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2798; C. **91**. II. 809) verseifen. — *p-Oxybenzyliden-p-tolhydrylamin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Nadeln aus A.; F. 187 bis 188°. — *Phenyl-p-tolhydrylthioharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, durch Erwärmen der Base mit Phenylsenföl erhältlich, krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 171°. — Bei der Kondensation des salzsauren Dichlormethylformamidins mit Dimethylanilin, welche durch 3stündiges Erhitzen von 5 g Chlorhydrat mit 15 ccm Dimethylanilin auf 120—130° bewerkstelligt wurde, bildete sich *Hexamethyltriamido-*

triphenylmethan, $CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3$, infolge der Einw. des primär entstandenen Tetramethyldiaminobenzhydrylamins auf Dimethylanilin im Sinne der Gleichung:

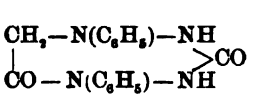
$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_5 + H_2N \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 = NH_3 + CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3.$$

Die Subst. schied sich aus wenig A. in silberglänzenden Blättchen ab, die bei 173° zu einer tiefblauen Fl. schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1770—74. 11/7. [29/6.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

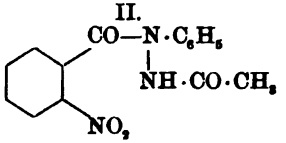
C. Harries und **F. Kaiser**, *Über Reduktion des Methylcyklohexenons.* Beim Reduzieren von *Methylcyklohexenon* mit Na- oder Al-Amalgam entsteht *Diketodimethyldihexahydrophenyl*, $C_{14}H_{22}O_2$, weifse Nadeln oder Prismen, F. 160—161°. — *Hydrazon des Diketodimethyldihexahydrophenyls*, F. 210°. — *Carvon* giebt beim Reduzieren mit Amalgamen gleichfalls ein krystallinisches Diketon, welches augenscheinlich mit dem von WALLACH (Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen **1897**. 307; C. **98**. I. 572) aus Carvon mit Zinkstaub und NaOH gewonnenen Prod. identisch ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1806—7. 11/7. [28/6*.] Berlin. Univ.-Lab. I.) HESSE.

Hans Rupe, *Unsymmetrische Phenylhydrazinverbindungen* (vgl. die vorläufigen Mitt. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1717; C. **95**. II. 489; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 622; C. **96**. I. 917; Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1101; C. **97**. II. 111). Während bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Chloressigs. selbst symmetrische Derivate des Phenylhydrazins entstehen, erhält man, wenn die Chloressigs. mit basischen Resten verbunden ist (Amid, Anilid), unsymmetrische Verbb.; aus welchem Grunde, ist vorläufig noch nicht klar. Der Konstitutionsbeweis wurde durch die Kondensationsfähigkeit der neuen Verbb. mit Aldehyden u. Ketonen und ferner durch ihren Aufbau aus Nitrosaminen geführt. Bei dem Vers., ein Phenylhydrazinderivat der Chloressigs. mit Phenylhydrazin in Rk. zu bringen, lieferte das *α-Chloracetyl-β-acetylphenylhydrazin*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, kein krystallisierbares Prod. Das gesuchte, leicht zersetzliche, zweifach unsymmetrisch konstruierte Phenylhydrazin-

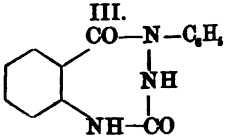
I.



II.



III.

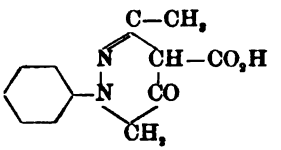


derivat, $H_2N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$, liefs sich aber durch Vermittelung des Nitroso- und β-Acetylderivats gewinnen. Es reagiert mit 2 Mol. Aldehyd und Keton, giebt eine Diacetylverb. und mit Phosgen einen Siebenerring mit vier Stickstoffatomen (I.). Eine Verb. mit Siebenerring und drei Stickstoffatomen wurde aus dem Einwirkungsprod. (II.) von o-Nitrobenzoylchlorid auf β-Acetylphenylhydrazin durch Reduktion, Entacetylieren und Behandlung mit Phosgen dargestellt (III.). Als harnstoffartige Verb. wird sie schon durch Kochen mit verd. Natronlauge unter Abspaltung von Phenylhydrazin zers. (LIEBIG's Ann. **301**. 55—58. 10/6. [3/5.].) RASSOW.

Hans Rupe und **Georg Heberlein**, *Unsymmetrisches (α)-Phenylhydrazidoacetanilid.* Beim Einkochen von 1 Mol. Chloracetanilid mit 2 Mol. Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. unter Luftabschlufs bildet sich ein in verd. A. unl. Prod. Dicke weifse Nadeln aus A.; F. 122°, ein Gemisch von 80% *as-Phenylhydrazidoacetanilid*, $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, u. 20% einer Verb. vom F. 135°, die sich durch Waschen mit Ä. schwierig entfernen läfst (reagiert nicht mit Ketonen, Säurechloriden etc.: *Phenylhydrazinglyoxylsäureanilid?*) Erstere Verb. wird rein aus ihrer Acetylverb. oder aus Nitrosoanilidoacetanilid gewonnen. Lange weifse Nadeln; F. 149°; wl. in k. A., Bzl. u. in Ä. Reduziert FEHLING'sche Lsg. u. $AgNO_3$ in der Kälte. Für die Kondensationen kann wegen der Indifferenz der Beimengung das

Rohprod. F. 122° verwandt werden. — *Benzalverb.*, $C_{21}H_{19}ON_3 = C_6H_5N(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. durch Benzaldehyd in alkoh. Lsg. Feine Nädelchen aus A.; F. 223°. — *Formaldehydverb.*, $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot N(N:CH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. F. 220° unter Zers.; fast unl. in A., Bzl., Lg. u. s. w. Wird durch konz. Schwefels. weiter kondensiert. — *Acetessigesterderivat*, $C_{20}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5\cdot N[N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5]\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Feine Nadeln aus A.; F. 147°. Wird durch verd. Salzs. rückwärts gespalten. Durch Lösen in konz. Schwefels., Ausgießen auf W. und Filtrieren nach eintägigem Stehen entsteht unter Abspaltung von Anilin u. Verseifung: *1-Phenyl-3-methyl-5-ketotetrahydropyridazin-4-carbonsäure* (I.). Feine weiße Nadeln aus Sodalsg. mit HCl gefällt; zers. sich gegen 230°; unl. in allen organischen Mitteln außer Anilin, das aber damit zu reagieren scheint. — *β-Acetylphenylhydrazidoacetanilid*, $C_{16}H_{17}N_3O_2 = C_6H_5\cdot N(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. B. durch Acetanhydrid bei Wasserbadtemperatur. Lange, feine, weiße zu Büscheln vereinigte Nadeln aus A.; F. 169,5°. Liefert durch Kochen mit A. und H_2SO_4 (20%ig) neben Essigester u. Phenylhydrazidoanilid die Verb. F. 205°, die auch bei der alkal. Verseifung des Phenylhydrazidoacetanilides auftritt (s. unten). —

I. $C_{12}H_{12}O_3N_2$ =



II. $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CH_2-CO\\ CO-CH_2\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$

III. $CH_2<\begin{matrix}N(C_6H_5)-NH\\ CO-N(C_6H_5)\end{matrix}>CO.$

Nitrosoanilidoacetanilid, $C_{14}H_{12}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. aus Phenylhydrazidoacetanilid und aus Anilidoacetanilid, $C_6H_5NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, in Essigs.-Lsg. durch $NaNO_2$ in der Kälte. Lange, schwach gelbe Nadeln aus A.; F. 144°. Giebt die Nitrosork. und bei der Reduktion das Phenylhydrazidoacetanilid. — Phenylhydrazidoacetanilid wird in alkoh. Lsg. schnell durch Natronlauge, langsam durch SS. gespalten unter B. von Na_2CO_3, Anilin und einer *Verb.*, $C_{16}H_{14}N_2O_2$. Silberglänzende Schüppchen aus A.; F. 205°; wl. in A., ll. in Alkalien und Alkalicarbonaten. — Durch Natriumalkoholat auf dem Wasserbad entsteht aus Phenylhydrazoidoacetanilid eine Verb. F. 273°, wahrscheinlich das Diphenyldiketopiperazin (II.) von Abenius (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1665); durch Phosgen in Eg. erhält man beim Fällen mit W. *Diphenyldiketotetrahydrotriazin*, $C_{15}H_{12}O_2N_3$ (III.). Weiß, krystallinisch; F. 257—258°; unl. in SS., swl. in Alkalien. (Liebig's Ann. **301**. 58 bis 69. 10/6. [3/5.].) Rassow.

Hans Rupe, Georg Heberlein u. **Armand Roesler**, *Unsymmetrisches Phenylhydrazidoacetamid.* Durch Einw. von 2 Mol. Phenylhydrazin auf Chloracetamid, $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH_2$, in Bzl.-Lsg. bildet sich neben wl. *α-Phenylhydrazido-β-acetylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$, das in sekundärer Rk. entsteht, das *as.-Phenylhydrazidoacetamid*, $C_6H_5N(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Krystall. aus den Mutterlaugen in derben Nadeln; F. 150. — *Benzalverbindung*, $C_6H_5N(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle; F. 225°. — *Anilidoacetamid*, $C_6H_5NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$; B. glatt aus Chloracetamid u. Anilin in alkoh. Lsg. beim Einkochen bis zum Verdampfen des A. Blättchen; F. 133°. — *Nitrosophenylamidoacetamid*, $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Flache, gelbe Nadeln aus A.; F. 145°. Giebt die Nitrosork. und bei der Reduktion das as-Phenylhydrazidoacetamid.

α-Phenylhydrazido-β-acetylphenylhydrazin (unsymmetrisch-symmetrisch), $C_6H_5\cdot N(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$; B. durch Phenylhydrazin aus dem Phenylhydrazidoacetamid. Glänzende, weiße Blättchen; F. 178°, zwl. in k. A. — *Benzalverb.*,

$C_6H_5 \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5)CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Weiſse Nadeln. F. 196°. (LIEBIG's Ann. **301**. 69—75. 10/6. [3/5.].) RASSOW.

Hans Rupe u. **Jos. Všetečka**, *Unsymmetr. Phenylhydraxidoacet-p-amidodimethylanilin. Chloracetyl-p-amidodimethylanilin*, $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. aus p-Amidodimethylanilin u. Chloracetylchlorid in A. unter starker Kühlung als HCl-Salz, das durch Soda zerlegt wird. Weiſse Nadeln aus A.; F. 146—47°; unl. in W., wl. in k. A. u. in Ä., ll. in h. A. — Liefert beim direkten Erhitzen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad: *as-Phenylhydraxidoacet-p-amidodimethylanilin*, $C_6H_5N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Schwach gelbe Nadeln oder Blättchen aus A.; F. 134—135°; ll. in h. A. u. Chlf., wl. in Bzl. u. Ä., unl. in W. Reduziert $AgNO_3$ in der Kälte, FEHLING'sche Lsg. in der Wärme. — *Benzalverbindung*, $C_6H_5 \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Kleine, weiſse Nadeln aus A.; F. 184—185°; unl. in W., wl. in h. A., ll. in h. Eg. — *Acetessigesterverbindung*, $C_6H_5 \cdot N(N : C_6H_{10}O_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Feine, weiſse Nadeln; F. 185°; wl. in A. — *Acetylverbindung*, $C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. durch Acetanhydrid auf dem Wasserbad. Weiſse, perlmutterglänzende Blättchen aus A.; F. 158°; unl. in W., ll. in h. A. und in Ä.

Phenylglycin-p-amidodimethylanilin, $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. aus Anilin u. Chloracetyl-p-amidodimethylanilin bei vorsichtigem Erhitzen. Undeutliche, weiſse Krystalle aus A.; F. 122—134°; unl. in W., ll. in h. A. Liefert, in verd. Salzs. gelöst u. mit 1 Mol. $NaNO_2$ versetzt, nach dem Neutralisieren mit Soda: *Nitrosophenylglycin-p-amidodimethylanilin*, $C_6H_5N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. auch aus dem Phenylhydrazidoacet-p-amidodimethylanilin durch Nitrosierung in Eg.; $C_6H_5 \cdot NR \cdot NH_2 + 2NO_2H = C_6H_5NR \cdot NO + N + NO + 2H_2O$. Kurze, weiſse Nadeln aus A. F. 165°; zwl. in A. Verschmierte bei der Reduktion. Durch Nitrosierung des Anilidoderivats in Eg. mit 4 Mol. HNO_2 entstand ein feurig orangerotes Pulver, F. 155°, wl. in A., das sich als ein Gemisch verschiedener Nitrosoverbb. erwies. (LIEBIG's Ann. **301**. 75—79. 10/6. [3/5.].) RASSOW.

Hans Rupe, **Georg Heberlein** und **Armand Roesler**, *Unsymmetrisches (α)-Phenylhydraxido-a-acetylphenylhydrazin. α-Chloracetyl-β-acetylphenylhydrazin*, $CH_2Cl \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, reagiert zwar mit Phenylhydrazin, das Prod. ist aber sehr u. empfindlich verschmiert daher bei der Bildungstemperatur sofort; dagegen entsteht mit Anilin, am besten ohne Lösungsmittel, das: *Phenylglycinacetylphenylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Weiſse Warzen aus A.; F. 141°. Wird durch verd. H_2SO_4 in absol. Lsg. gespalten zu *Phenylglycinphenylhydrazin*, $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$; wird durch Soda erst als Öl abgeschieden. Weiſse Nadeln aus A., F. 153—154°. — Aus der Acetylverb. in alkoh. Lsg. durch HNO_2 bildet sich: *Nitrosophenylglycinacetylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot COCH_3$. Gelbe Nadeln aus A., F. 98°. Zeigt die Nitrosork. und wird durch Eg. u. Zn-Staub in alkoh. Lsg. reduziert zu: *as-Phenylhydraxidoacet-β-acetylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Schöne, würfelförmige Krystalle aus A.; F. 176°. — *Benzalverbindung*, $C_6H_5N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)NH \cdot COCH_3$. Funkelnde, weiſse Nädelchen aus A.; F. 184°.

as-Phenylhydrazido-α-acetphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$. B. in schlechter Ausbeute bei der Verseifung seines Acetylderivates mit verd. H_2SO_4 in A., wegen den nebenher entstehenden Schmieren muſs fraktioniert gefällt u. das Prod. lange mit wss. Ä. behandelt werden. Feine, weiſse Nadeln aus verd. Alkohol; F. 155°; swl. in W., Ä., Chlf., Lsg., ll. in h. A. und Bzl. Reduziert in alkoh. Lsg. in der Kälte $AgNO_3$ und FEHLING'sche Lsg. Ist sehr empfindlich gegen konz. SS. u. Alkalien. — *Dibenzalverbindung*, $C_6H_5N \cdot (N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. B. in verd. schwefels. Lsg., wird durch Kochen mit A. gereinigt. Kurze,

weifse Nadeln; F. 180—181°; wl. in A., zl. in h. Bzl. oder Eg. — *Diacetylverbindung*, $C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. B. bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid. Weifse Nadeln aus A.; F. 198°; wl. in k. A., in Ä. und Bzl., zl. in h. A. — Die Einw. von Phosgen in warmem Toluol liefert eine *ringförmige Verbindung*, $C_{15}H_{14}O_2N_7$ (Formel s. oben bei Rupe Nr. I). Kleine, weifse Nadeln aus A.; F. 209°; ll. in A. und Eg., wl. in W., Bzl., Toluol, unl. in Ä., Chlf. Unl. in Alkalien, l. in kons. SS., die aber beim Kochen zers. wirken. (Liebig's Ann. **301**. 79—88. 10/6. [3/5.].) Rassow.

Hans Rupe u. **Armand Roesler**, *α-Orthoamidobenzoylphenylhydrazin. α-Orthonitrobenzoyl-β-acetylphenylhydrazin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. B. aus Acetylphenylhydrazin und o-Nitrobenzoylchlorid beim Kochen in trockenem Bzl.; die roten Schmieren werden durch Ä. und W. entfernt. Fast weifse Nadeln aus Bzl.; F. 134°; ll. in A., Chlf., Eg., wl. in Ä. und k. Bzl. Liefert bei der Reduktion mit Zn-Staub, Essigs. und A. *α-Orthoamidobenzoyl-β-acetylphenylhydrazin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3)C_6H_5$. Grofse, glänzende Nadeln aus W.; F. 140°; wl. in W., Ä., k. A., ll. in h. A. und Bzl. — *Benzalverbindung*, $C_{22}H_{19}O_2N_3$. Farblose Nadeln aus A.; F. 175—177°; ll. in h. A. und in Eg. — *α-Orthoamidobenzoylphenylhydrazin*, $NH^2 \cdot C_6H_4 \cdot CO^1 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$. B. aus o-Nitrobenzoylacetylphenylhydrazin durch $SnCl_2$ und Salzs., wobei neben der Reduktion die Acetylgruppe abgespalten wird. Grofse, glänzende Nadeln aus W.; F. 134°; ll. in A., Chlf., Bzl., h. W., wl. in Ä. Entsteht in besserer Ausbeute durch Spaltung seiner Acetylverb. mit HCl (D. 1,050). $C_{13}H_{13}ON_3 \cdot 2\,HCl \cdot PtCl_4$, kleine, gelbe Nädelchen; ist sehr beständig. — *Dibenzalverbindung*, $C_6H_5CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5)C_6H_5$. Feine, glänzende Nadeln aus A.; F. 150—151°; wl. in W. u. Ä., ll. in Bzl., h. Eg. und A. — *Diacetylverbindung*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$; aus der Base oder aus der Monoacetverb. durch Acetanhydrid. Glänzende, weifse Blättchen; F. 195—196°; unl. in Wasser u. Äther, ll. in Bzl., h. Alkohol und Eg. — Die Base liefert mit $COCl_2$ in $CHCl_3$ eine *Siebenringverbindung*, $C_{14}H_{11}N_3O_2$ (Formel s. oben bei Rupe Nr. III). Feine, atlasglänzende Nadeln aus Chlf.; F. 218—119°; ll. in A., Eg., h. Chlf., wl. in h. W., h. Bzl. Wird beim Kochen mit Natronlauge z. Tl. zers., durch SS. nicht verändert. (Liebig's Ann. **301**. 89—94. 10/6. [3/5.].) Rassow.

E. Lambling, *Über die Phenylurethane der Ester und Nitrile einiger Oxysäuren.* Um den Einfluſs zu untersuchen, welchen in der Nähe der OH-Gruppe stehende Gruppen, wie z. B. C_6H_5, CN, CO etc. auf die B. von Phenylurethanen ausüben, hat Vf. die Einw. von Phenylisocyanat auf Milchsäureester, auf Trichlormilchsäureester, auf Trichlormilchsäurenitril, auf Glykolsäure und Glykolsäurenitril, auf Phenylglykols. und Phenylglykolsäurenitril, auf α-Oxyisobuttersäureäthylester und β-Oxybuttersäureäthylester studiert: 1. *Milchsäureäthylesterphenylurethan*, $CH_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)HO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von äquimol. Mengen Phenylisocyanat u. Milchsäureester auf 180° (20 Min.), Lösen in Ä. + PAe., u. Verdampfen des Lösungsmittels als braunes, beim Destillieren in Vakuum zers. Öl, welches bei Einw. von 10%iger NaOH in der Kälte das Na-Salz des Milchsäurephenylurethans, mikroskopische Prismen, giebt. Bei Einw. von HCl auf dieses Salz entsteht *Milchsäurephenylurethan*, mikroskopische Tafeln, F. 139—140°, wl. in k. W., ll. in Na_2CO_3, sll. in A. u. Ä., wl. in Chlf. — 2. *Trichlormilchsäureesterphenylurethan*, $CCl_3C(CO_2C_2H_5)HO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht bei 180°, Nadeln, F. 57,5°, (aus Ä. + PAe.), wl. in W., l. in A., Ä., Chlf. — 3. *Trichlormilchsäurenitrilphenylurethan*, $CCl_3 \cdot C(CN) \cdot OH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, durch Erhitzen von Chloralcyanhydrat u. Phenylisocyanat auf 130—140° dargestellt, hexagonale Tafeln (aus A. + W.), F. 115—116°.

4. *Glykolsäureäthylesterphenylurethan*, $CH_2(CO_2C_2H_5)O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht bei 125°, Prismen, F. 65° (aus Ä. + PAe.), zl. in sd. W., l. in A. u. Ä., giebt beim

Kochen mit NaOH u. Ansäuern mit HCl *Glykolsäurephenylurethan*, F. 134—135°. — 5. *Glykolsäurenitrilphenylurethan*, $CH_2(CN)\cdot OCO\cdot NH\cdot C_6H_5$, bildet sich bei 130° aus den Komponenten, sternförmig gruppierte Prismen, F. 74—75° (aus Ä. + PAe.). — 6. *Phenylglykolsäureäthylesterphenylurethan*, $C_6H_5\cdot CH(CO_2C_2H_5)HO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, mikroskopische Nadeln, F. 93°, l. in A., Ä., Chlf., löst sich beim Kochen mit wss. NaOH und giebt dann einen Nd. von *Phenylglykolanilid*, $C_6H_5CHOH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (vgl. HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 189; C. **95**. II. 442). — 7. *Phenylglykolsäurenitrilphenylurethan*, $C_6H_5\cdot C(CN)HO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, entsteht bei 100—110° (nicht höher!) aus den Komponenten, Prismen, F. 105°, l. in einem Gemenge von Ä. + PAe.

8. *β-Oxybuttersäureäthylesterphenylurethan*, $CH_3\cdot C(CH_3\cdot CO_2C_2H_5)HO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, rotbraunes Öl, unl. in W., l. in A. u. Ä. — 9. *α-Oxyisobuttersäureäthylesterphenylurethan*, $(CH_3)_2C(CO_2C_2H_5)O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, wird aus den Komponenten bei 180° erhalten, feine Nadeln, F. 77,5°, ll. in A. u. Ä., l. in Chlf., gehen beim Kochen mit NaOH in Lsg. Beim Abkühlen derselben krystallisiert *α-Oxyisobuttersäureanilid*, $(CH_3)_2COH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, aus. Es ergiebt sich also, daſs die Gruppen CN, C_6H_5, CO, CCl_3 auf die Bindung des Phenylisocyanats durch OH keinen Einfluſs haben. Andererseits reagiert Phenylisocyanat ebenso leicht auf tertiäre OH-Gruppen, wie auf primäre und sekundäre Alkohole. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 64—67. [4/7*.].) HESSE.

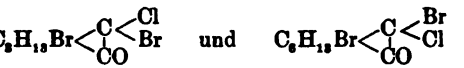
T. Martin Lowry, *Untersuchungen der Terpene und verwandter Verbindungen. Stereoisomere Derivate des Camphers.* (Kurze Reff. nach Proceedings Chem. Soc. s. **97**. II. 550 und **98**. II. 209). Es sind vom α-Bromcampher und α-Chlorcampher drei Gruppen von Verbb. abzuleiten; die Glieder jeder Gruppe bilden eine isomorphe Reihe:

	F. Grade	$[\alpha]_D$ Grade	Axenverhältnisse
I. α-α-Reihe.			
α-α-Dibromcampher	60	40	1,5778 : 1 : 2,0685
α-α-Bromchlorcampher	55	51	1,5395 : 1 : 1,9144
α-α-Chlorbromcampher	58	26	1,5338 : 1 : 1,9020
α-α-Dichlorcampher	96	57	1,4820 : 1 : 1,8358
II. β-α-Reihe.			
β-α-Dibromcampher	113	100	1,83 : 1 : 1,92
β-α-Bromchlorcampher	98	70	—
III. β-α-α-Reihe.			
β-α-α-Dibromchlorcampher	81	44	1,4627 : 1 : 2,1332
β-α-α-Tribromcampher	64	—	—
β-α-α-(?)-Trichlorcampher	54	—	—

Durch Behandlung von α-Bromcampher mit Sulfurylchlorid entsteht ein Gemisch von zwei sehr ähnlichen α-α-Bromchlorcamphern, die durch häufige Umkrystallisation teilweise getrennt werden können. Ein Gemisch aus wahrscheinlich denselben Chlorbromcamphern erhält man auch durch Behandlung von α-Chlorcampher mit Brom auf dem Wasserbade. Jedenfalls sind die weniger lösl. Bestandteile beider Gemische identisch, da beide F. 61° besitzen, und ihr $[\alpha]_D$ nach häufiger Umkrystallisation sich von 25° Differenz bis auf 6° näherte (10,3—16,0°). Während bei der Einw. von Brom auf α-Chlorcampher ein Gemisch von zwei Isomeren entsteht, tritt nur eine Substanz bei Behandlung von α-Bromcampher mit Brom auf. Es geht daraus hervor, daſs das Bromatom an dasselbe Kohlenstoffatom tritt, welches in α-Chlorcampher Chlor enthält, und daſs die Isomerie daraus entspringt, daſs das C-Atom asymmetrisch wird, wenn zwei verschiedene Halogenatome mit ihm verbun-

den sind. Der leichter l. Bestandteil des Gemisches hat F. 55°, $[\alpha]_D < 64°$ und ist wahrscheinlich α-Brom-α'-chlorcampher; d. h. das Brom hat die Stellung, die es im α-Bromcampher einnimmt. Der α'-Brom-α-chlorcampher ist der stereoisomeren Verb. isomorph und deshalb und wegen der Ähnlichkeit von Chlor u. Brom schwer von ihr zu trennen.

Der auf verschiedenen Wegen dargestellte *Chlorcampher* hat $[\alpha]_D^{20}$ 95,8° in 5%iger Weingeistlsg.; die Einzelwerte variieren nur von 95,2—96,8°. — Bei der Erhitzung von Brom mit Chlorcampher im geschlossenen Rohr entsteht ein isomorphes Gemisch von zwei stereoisomeren *Dibromchlorcamphern*, $C_{10}H_{13}ClBr_2O$. Die beiden Isomeren:



zeigen gröfsere Unterschiede in der Löslichkeit als die Chlorbromcampher und lassen sich daher leichter trennen. Die weniger l. Stereoisomere ist β-α-Dibrom-α'-chlorcampher; sie hat F. 84° und $[\alpha]_D^{16}$, in 5% Chloroformlsg. 51,2°. Die leichter l. Isomere hat niedrigeren F. u. niedrigeren Drehung; sie entsteht in geringerer Menge. — Der *Dibromcampher* aus Brom u. α-Bromcampher hat $[\alpha]_D^{20}$ 40,2°. Die spezifische Drehung ist unabhängig vom Lösungsmittel und von der Konzentration. Die Verb. läfst sich nicht in Stereoisomere spalten. Auch der durch Erhitzung von α-Chlorcampher mit Brom auf 120° dargestellte *β-α-Bromchlorcampher* ist eine einheitliche Substanz; er hat F. 98°, $[\alpha]_D^{15}$ 69,8° in 5%iger Chlf.-Lsg. 42,0°, in 5%iger Lsg. in Bzl. *β-α-Dibromcampher* ist gleichfalls einheitlich; F. 113°, $[\alpha]_D^{18}$ 100° oder 78° (?) in 5%iger Lsg. in Chlf. (J. Chem. Soc. London **73**. 569—88. Juli. London. Central Technical College.) BODLÄNDER.

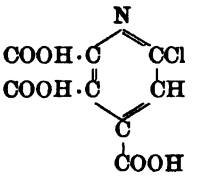
Ferd. Tiemann, *Über die Semicarbazone des α-Jonons.* Vf. hat schon darauf hingewiesen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 821. 843; C. **98**. II. 100), dafs bei manchen Ketonen die Semicarbazone nicht zur Charakterisierung geeignet sind, weil dasselbe Keton verschieden krystallisierende und schmelzende Verbb. liefert. Für β-Jonon ist das Semicarbazon, F. 148°, zur Trennung geeignet (nach dem das immer vorhandene Pseudoionon durch Alkali zerstört ist), weil es in A. wl. ist; das *α-Jonon* giebt, durch das Oxim gereinigt, ein *Semicarbazon*, das aus Lg. mit dem F. 107 bis 108° krystallisiert. Nach dem Krystallisieren aus A. (60%ig.) steigt aber der F. auf 137—138°. Beide Verbb. liefern dasselbe α-Jonon zurück. Das hochschm. Semicarbazon kann zur Charakterisierung des α-Jonons dienen, wenn dies ausreichend rein ist. Auch beim β-Jonon beobachtet man ähnliches Ansteigen des F. Niemals findet aber ein Übergang von α- in β-Jonon statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1736 bis 39. 29/6. [11/7.].) RASSOW.

Samuel Barnett Schryver, *Untersuchungen über Camphersäure.* Über den Inhalt dieser Arbeit ist schon unter dem Titel: „Versuche über Lauronolsäure", früher (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. 98; C. **98**. I. 1170) berichtet worden. (J. Chem. Soc. London **73**. 559—69. Juli.) BODLÄNDER.

Gilbert Thomas Morgan, *Einwirkung von Formaldehyd auf Amine der Naphtalinreihe.* Teil I. (J. Chem. Soc. London **73**. 536—54. Juli. London. Royal College of Science. — C. **98**. II. 209.) BODLÄNDER.

J. Norman Collie u. **W. Lean**, *Darstellung einiger Chlorpyridincarbonsäuren.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 212.) Die bei der Oxydation von Chlorlutidincarbonsäureester mit Kaliumpermanganat entstehende, bei 212° schm. S.

$C_8H_4NO_6Cl$ krystallisiert mit zwei Molekülen W. und ist weniger l. in W. als die gleichzeitig entstehende S. F. 169°. Die S. ist dreibasisch u. hat die nebenstehende Struktur der *Chlorcarbocinchomeronsäure*. Die bei 169° schm. *Säure* ist zweibasisch. Sie hat die Formel $C_{10}H_8NO_6Cl + 3H_2O$ u. geht beim Kochen mit überschüssiger alkoh. Natronlauge in die bei 212° schm. dreibasische Säure über, deren *Monoäthylester* sie wahrscheinlich ist. Ihr saures Kaliumsalz hat die Formel $C_{10}H_7NO_6ClK$.



Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht die Chlorcarbocinchomeronsäure in *Carbocinchomeronsäure*, $C_5H_3N(COOH)_3$, über, deren saures Silbersalz, $C_5H_2N(COOAg)_2COOH$, untersucht wurde. (J. Chem. Soc. London **73**. 588—92. Juli. London. Pharmac. Soc.) BODLÄNDER.

K. Hopfgartner, *Beitrag zur Kenntnis der Alkaloide von Macleya cordata R. Br.* Zur Gewinnung der beiden Alkaloide dieser Pflanze wurden die Stengel u. Blätter mit heißem, mit Salzs. angesäuertem W. ausgezogen. Die Auszüge wurden eingedampft, von den ausgeschiedenen zähen MM. abgegossen, mit dem mehrfachen Volum A. versetzt und die filtrierte alkoh. Lsg. abgedampft. Aus dem Rückstand wurden die Alkaloide nach Zusatz von Kalilauge in Chlf. aufgenommen, wieder in angesäuertem W. gelöst und nun mit Kalilauge und Ä. isoliert. Die Alkaloide wurden dann zur Trennung des Protopins, dessen Nitrat swl. in k. W. ist, von der zweiten Base in Nitrate verwandelt.

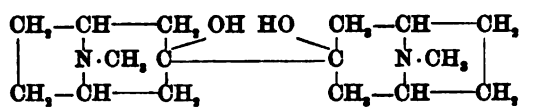
Alkaloid I. *Macleyin, Protopin.* Aus A. umkrystallisiert, F. 207°. Äther löst die krystallisierte Base nur 1 : 1000, die frischgefällte dagegen in größeren Mengen, die sich in Form von Nadeln oder Prismen wieder abscheiden; ziemlich leicht löslich in Chlf. (1 : 15). Ein Krystall der Base färbt sich mit konz. Schwefels. erst gelb, dann fast schwarz. Bei Verwendung pulverförmiger Base färbt sich die Schwefels. erst violett, dann grasgrün, dann braungelb, schließlich folgt Entfärbung. Dämpfe von Salpeters. oder Schwefels. mit wenig Salpeters. geben blaue Färbung. Zusatz von Kaliumdichromat zur Schwefels. giebt blaue, Molybdäns. dunkelpurpurne, blaue und grünliche Färbungen. Die Base, deren Analyse die Formel, $C_{20}H_{19}NO_5$, ergiebt, ist monomolekular, optisch inaktiv u. hat keine abspaltbare Methoxylgruppe. *Nitrat*, $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HNO_3$. Weißes, leichtes, mikrokrystallinisches Pulver, wl. in k. Wasser, leichter in h. W., l. in A. *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{19}NO_5HCl + {}^1/_4H_2O$. Derbe, sechsseitige Prismen; zwl. in k. W., l. in A. Giebt bei 150° noch kein W. ab, bei 180° Braunfärbung. Sehr wahrscheinlich sind die Protopine aus Opium, Chelidonium, Sanguinaria u. Macleya identisch, wie eine Zusammenstellung der Eigenschaften im Original zeigt. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{19}NO_5CH_3J$. Durch 2stünd. Erhitzen der Base mit Jodmethyl im Rohr auf 100°. Dicke, derbe Prismen aus W. Mit Silbernitrat entsteht das *Nitrat der Ammoniumbase*, $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot CH_3NO_3 + 4H_2O$. Gelblich gefärbte, verfilzte Nadeln. Durch Reduktion des Alkaloids mit Natriumamalgam wurde eine in farblosen Täfelchen krystallisierende Substanz vom F. 148° erhalten, der anscheinend die Formel $C_{18}H_{21}NO_4$ zukommt.

Alkaloid II. Glänzende, plattgedrückte Prismen aus Ä., ll. in Chlf., weniger in A., CS_2, Bzl. In Ä. ist die krystall. Base wenig, die frischgefällte reichlich l. Aus Essigäther umkrystallisiert, F. 157—158°, nach dem Wiedererstarren F. 166 bis 167°. Mit konz. Schwefels. gelbliche, dann rosa oder rotviolette Färbung. Mit FRÖHDE's Reagens violette, dann blaue, schließlich moosgrüne Färbung. Die Base hat die Zus. $C_{21}H_{23}NO_5$, enthält 2 Methoxylgruppen und ist monomolekular. *Nitrat*, $C_{21}H_{23}NO_5HNO_3 + 1^1/_2H_2O$. Farblose, büschelförmig vereinigte Nadeln, l. in A., zwl. in W. Bei 100° entweicht ein Teil des W.'s *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{23}NO_5HCl +$

$1^1/_2H_2O$. Feine, weiße, seidenartig glänzende Nadeln. Bei 100° entweicht 1 Mol. H_2O. *Chloroplatinat*, $(C_{21}H_{22}NO_5HCl)_2PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$. Feinkörniges Pulver. Das W. entweicht bei 100°. *Bromhydrat*, $C_{21}H_{22}NO_5HBr + 1^1/_2H_2O$. Dem Chlorhydrat sehr ähnlich. *Jodhydrat*, $C_{21}H_{22}NO_5HJ + H_2O$. Kleine, weiße Nädelchen. Das W. entweicht bei 100°. Das vorliegende Alkaloid ist zweifellos identisch mit dem *β-Homochelidonin* aus Chelidonium und Sanguinaria. (Monatshefe f. Chemie **19**. 179—210. 15/6. [5/5.] Innsbruck. Chem. Lab. der Univ.) POSNER.

Richard Willstätter, *Über Benzaltropinsäure. X. Mitteilung über Ketone der Tropingruppe* (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1202; C. **98**. II. 112). Man erhält Dibenzaltropinon in einer Ausbeute von 95% durch Auflösung von 100 g Tropinon und 160 g Benzaldehyd in 4 l W. u. 2 l Sprit u. Zusatz von 160 g 10%ig. Natronlauge. Bei der Oxydation der Verb. entsteht Benzaltropins. Man läßt zu einer Lsg. von 20 g Dibenzaltropinon in 800 g W. und 50 g Schwefels. unter Durchleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes langsam eine Lsg. von 30 g Chroms. und 50 g Schwefelsäure in 200 g W. zutropfen. Es wird Benzaldehyd abgespalten und übergetrieben. Aus der Lsg. erhält man nach Fällung der Schwefels. und des Chromhydroxyds durch Ätzbaryt das salzsaure Salz, welches durch Silberoxyd in *Benzaltropinsäure*, $C_6H_5CHC_8H_9N(COOH)_2$, übergeführt wird. Die S. reagiert gegen Phenolphtaleïn einbasisch, enthält aber zwei Carboxylgruppen. Aus W., von welchem in der Wärme 3, in der Kälte 12 Tle. zur Lsg. erforderlich sind, krystallisiert sie in farblosen, zugespitzten Prismen, F. 190—191°. Die lufttrockene S. enthält 1 Mol. W. Sie ist in sd. A. wl., in k. A. swl., in Ä. unl. Aus Aceton krystallisiert sie in sechsseitigen Täfelchen. Die S. reduziert Silber und entfärbt Permanganat in saurer und alkal. Lsg. Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl$, bildet Prismen, F. 244°, all. in sd. W. u. A., ll. in k. W., swl. in k. A. Das Bromhydrat, $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HBr$, bildet aus h. W. Prismen und vierseitige Täfelchen, die sich bei 252—253° zersetzen. Mit Goldchlorwasserstoffs. entsteht ein abnormes Salz, $(C_{15}H_{17}NO_4)_2 \cdot AuCl_4H$, Blätter, F. 192—193° unter Zers., swl. in k., zl. in sd. W., u. das normale Salz $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot AuCl_4H$, Prismen. Daß die S. zweibasisch ist, ergab sich durch Überführung in den *Benzaltropinsäuredimethylester*, $C_{15}H_{15}N(COOCH_3)_2$, dünne Blättchen und Nadeln, F. 67—69°, ll. in Ä. u. A., unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1587—92. 11/6. München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) BODLÄNDER.

Richard Willstätter, *Über Tropinpinakon.* XI. Mitteilung: *Über Ketone der Tropingruppe.* Bei der Reduktion von Tropinon in saurer Lösung durch Natriumamalgam entsteht neben dem *ψ*-Tropin eine kleine Menge (0,6%) eines Tropinpinakons, $C_{16}H_{28}N_2O_2$, dem wahrscheinlich die Formel I. zukommt. Das Prod. bleibt nach Krystallisation des *ψ*-Tropins und Dest. des Ä. zurück. Es krystallisiert aus h. W., in dem es swl. ist, in quadratischen Blättchen, aus A. in vierseitigen Täfelchen oder Prismen, ll. in h. A., Ä., Bzl., Chlf., F. 188°.

I. 

Die Verb. sublimiert unzers.; sie wird von Permanganat in saurer Lsg. u. von Silberoxyd nicht oxydiert, giebt keine Benzoylverb. und ist eine zweisäurige Base. Das Quecksilbersalz bildet glänzende, dünne Nadeln, swl. in h. W. Das Platinsalz, $C_{16}H_{28}N_2O_2 \cdot H_2Cl_6Pt \cdot 2H_2O$, bildet feine Prismen oder vierseitige Täfelchen, swl. in sd. W., F. 275° unter Zers. Das Golddoppelsalz, $C_{16}H_{28}N_2O_2(HCl_4Au)_2$, bildet dünne Nadeln, F. 228—229° unter Zers., ll. in h., swl. in k. W. Das Pikrat, $C_{28}H_{34}N_8O_{16}$,

bildet oblonge Krystallblättchen, swl. in h. W., fast unl. in k. W. und A., zersetzt sich oberhalb 300°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1672—75. 11/7. München. Akad. d. Wissensch.) BODLÄNDER.

F. Gowland Hopkins u. **S. N. Pinkus**, *Beobachtungen über die Krystallisation tierischer Proteïde.* Eieralbumin. Die Herstellung von krystallisiertem Eieralbumin nach der Methode von HOFMEISTER bietet einige Schwierigkeit. Die Krystallisation des Eiweifses bei Zusatz von konz. Ammoniumsulfatlsg. wird besonders durch das freie Alkali erschwert, welches sich in den Proteïden vorfindet. Man erhält leicht u. sicher Eiweifskrystalle, wenn man das Alkali durch Essigs. abstumpft oder noch besser einen kleinen Überschufs von letzterer zufügt. Am besten setzt man vorsichtig so lange verd. Essigs. zu, bis ein geringer Nd. entsteht, der nicht abfiltriert zu werden braucht, da er nachträglich krystallinisch wird, und läfst 24 Stunden in verschlossenem Gefäfs stehen. Das vorherige Peitschen u. Stehenlassen des Eiweifs ist unnötig. Die Ggw. von Essigs. drückt zugleich die Löslichkeit des Eiweifses in der Salzlsg. bedeutend herab. Serumalbumin. Auch hier ist die Neutralisation mit Essigs. zu empfehlen, obwohl der Erfolg nicht so bemerkbar ist. Es wird in gleicher Weise verfahren, u. wurden innerhalb einer Woche stets Krystalle erhalten. (Journal of Physiology **23**. 130—36. 10/6. London. Physiolog. Lab., GUY's Hospital; Sep. Hopkins.) POSNER.

A. Kossel, *Über die Konstitution der einfachsten Eiweifsstoffe.* Da nach Vf. im Eiweifsmolekül ein der Protamingruppe angehöriger Komplex vorhanden ist, war aus der Kenntnis der Protamine ein Einblick in die Konstitution des Eiweifses zu hoffen. Zur Darst. der Protamine, des Sturins aus den Spermatozoen des Störs, des Salmins aus denen des Lachses und des Clupeïns aus dem Sperma des Herings, wurde das früher (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 176; C. **96**. II. 385) beschriebene Verf. benutzt. Um die letzten Spuren Nucleïns. zu entfernen, wurde das in w. W. gel. Protaminsulfat mit Natriumpikrat ausgefällt, u. der Nd. nach Zusatz von Schwefels. durch Ausschütteln mit Ä. von der Pikrins. befreit. Das Protaminsulfat wird aus der nötigenfalls eingeengten Lsg. durch A. gefällt.

I. Das *Clupeïn*. Die Analyse des bei 110—120° getrockneten Clupeïnsulfats führte zu der Formel $C_{30}H_{57}N_{17}O_6 \cdot 2H_2SO_4$; somit kommt dem Clupeïn die Zus. $C_{30}H_{57}N_{17}O_6$ zu. Das Clupeïn reagiert stark alkal., giebt eine blauviolette Biuretrk., aber keine MILLON'sche und ADAMKIEWICZ'sche Rk. Es wird schon aus neutraler oder sogar schwach alkal. Lsg. durch phosphorwolframsaures, wolframsaures, pikrinsaures, chromsaures, ferrocyanwasserstoffsaures Alkali gefällt, während Peptone und Albumosen bekanntlich nur in saurer Lsg. gefällt werden. Jodjodkalium und Bromwasser fällen ebenfalls, letzteres unter B. eines leicht zersetzlichen Bromadditionsprod. Clupeïn wird ferner durch Sublimat gefällt, durch Silbernitrat nur bei gleichzeitigem Zusatz von etwas Natronlauge. Kupfersulfat fällt nicht, aber bei Ggw. reduzierender Mittel entsteht eine Kupferoxydulverb. In ammoniakal. Lsg. fällt das Clupeïn wie die übrigen Protamine Eiweifskörper und Albumosen.

II. Das *Salmin*. Erneute Analysen des Salminsulfats ergaben die Formel $C_{30}H_{59}N_{17}O_7 \cdot 2H_2SO_4$, somit besitzt es die gleiche Zus., wie das Clupeïnsulfat, enthält jedoch 1 Mol. W. mehr. Sieht man von dem verschiedenen Wassergehalt ab, der von der Art des Trocknens abhängt, so besitzt das Salmin die gleiche Formel wie das Clupeïn. Auch die gleiche Löslichkeit in Wasser und das gleiche optische Drehungsvermögen sprechen für die Identität der Protamine. — III. Das *Sturin* ist dem Salmin u. Clupeïn sehr ähnlich, aber leichter l. Durch Zusatz einer geringen Menge Ä., A. oder Aceton wird das Sturinsulfat sofort als ölige Masse ausgeschieden. Es kommt ihm wahrscheinlich die Formel $4C_{30}H_{59}N_{19}O_7 + 11H_2SO_4$ zu. — Durch Erhitzen der Protamine mit verd. Schwefels. zum Sd. entstehen zunächst Prodd., die

den Peptonen der Eiweifskörper entsprechen und als *Protone* bezeichnet werden. Diese sind den Protaminen ähnlich, bilden aber in W. ll. Sulfate und geben entweder die Fällungsrkk. der Protamine überhaupt nicht, oder die entstehenden Ndd. sind leichter l. Mit Eiweifs oder Albumosen geben sie in ammoniakal. Lsg. keine Fällung. Die Protone sind nach den bis jetzt ausgeführten Analysen Hydratationsprodd. der Protamine, die ohne Zers. des Moleküls entstanden sind. Bei weiterer Zers. entstehen Histidin, Arginin und Lysin, die als *Hexonbasen* bezeichnet werden. *Hexone* werden die bei der Zers. der Eiweifskörper entstehenden stickstoffhaltigen Verbb. mit 6 Atomen Kohlenstoff, wie das Leucin und die Hexonbasen, genannt. Mit diesen Bezeichnungen soll auf die Analogie zwischen Kohlehydraten und Spaltungsprodd. der Eiweifskörper hingewiesen werden.

Die Trennung des Histidins vom Arginin und Lysin beruht auf der Fällbarkeit des kohlensauren Histidins durch Sublimat bei Abwesenheit von neutralen Alkalisalzen, selbst in sehr verd. Lsgg., während kohlensaures Arginin und Lysin unter gleichen Verhältnissen nicht niedergeschlagen werden. Zur Trennung von Arginin und Lysin wird das Verhalten des Arginins, das es übrigens mit dem Histidin teilt, mit Silbernitrat eine silberhaltige Base, die durch fixes Alkali gefällt wird, zu geben, benutzt. Das Silbernitrat wird vorteilhaft durch Silbersulfat und das Alkali durch Barythydrat ersetzt. Zur Darst. der drei Hexonbasen aus Protamin wird folgendermafsen verfahren: 20 g Protaminsulfat werden 8 Stdn. mit einer Mischung aus 60 ccm konz. Schwefels. und 120 ccm W. am Rückflufskühler gekocht. Hierdurch geht die ursprüngliche Linksdrehung der Lsg. in eine Rechtsdrehung über. Die Fl. wird mit Barythydrat und darauf mit Kohlens. übersättigt. Zu dem Filtrate wird eine konz. wss. Lsg. von Quecksilberchlorid, bis die Fl. Lackmus rötet, gegeben. Nach 24 Stdn. wird der Quecksilbernd. abgesaugt, gewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrate vom Schwefelquecksilber krystallisiert nach dem Einengen Histidinchlorhydrat aus. Zu dem Filtrate vom Quecksilberchloridnd. wird nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und Einengen auf höchstens 1,5 l Fl. so lange Silbersulfat gegeben, bis eine Probe mit Natronlauge eine gelbe Färbung giebt. Hierauf wird noch heifs filtriert und in das abgekühlte Filtrat ein Überschufs von gepulvertem Ätzbaryt eingetragen. Der Silbernd. wird abfiltriert, gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrate vom Schwefelsilber krystallisiert beim Einengen das Arginin, das etwas Kohlens. aus der Luft anzieht, aus. Aus dem Filtrate vom Silbernd. läfst sich nach Entsilbern durch Schwefelwasserstoff bei Ggw. von Lysin dieses durch Natriumpikrat nach vorheriger Neutralisation fällen.

Die quantitativen Verhältnisse der Spaltungsprodukte. Aus den quantitativen Bestimmungen der bei der Zers. der Protamine durch Schwefels. entstehenden Hexonbasen ergiebt sich, dafs aus Clupein entstehen: 1 Mol. Histidin, 2 Mol. Arginin, 1 Mol. Lysin. Somit ergiebt sich folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Clupein.}}{C_{30}H_{57}N_{11}O_6} + 4H_2O = \underset{\text{Histidin.}}{C_6H_9N_3O_2} + 3\underset{\text{Arginin.}}{C_6H_{14}N_4O_2} + \underset{\text{Lysin.}}{C_6H_{14}N_2O_2}.$$

Für das Sturin wurde folgendes Verhältnis gefunden:

$$\underset{\text{Sturin.}}{C_{26}H_{59}N_{19}O_7} + 5H_2O = \underset{\text{Histidin.}}{C_6H_9N_3O_2} + 3\underset{\text{Arginin.}}{C_6H_{14}N_4O_2} + 2\underset{\text{Lysin.}}{C_6H_{14}N_2O_2}.$$

Das Verhältnis der Protamine zu den Eiweifskörpern. Als wichtigste gemeinsame Eigenschaften der Protamine und Eiweifskörper im engeren Sinne werden angesehen: 1. sie bilden Histidin, Arginin, Lysin; 2. sie geben die Biuretrk.; 3. sie werden durch Trypsin gespalten. Im Eiweifsmolekül ist ein Protaminkomplex anzunehmen, der bei der Spaltung des Eiweifses durch SS. die Hexonbasen bildet. An diesen Kern sind andere angelagert, die Gruppe, welche bei der Spaltung die

Amidoss. der aliphatischen Reihe giebt. An diese zweite Gruppe schliefst sich eine dritte an, die Tyrosin liefert. Die vierte Gruppe ist die der Eiweifskörper, welche schwefelhaltige Zersetzungsprodd. liefert. Ferner können sich die Angehörigen der einzelnen Gruppen untereinander verbinden. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 165—89. 9/7.) SIEGFRIED.

Fr. Kutscher, *Über das Antipepton (I. Mitteilung)*. Aus dem nach KÜHNE dargestellten Rohantipepton wurde durch Phosphorwolframs. ein Nd. gefällt, der sich bis auf einen geringen dunkel gefärbten Rest in h. W. löste und aus diesem beim Erkalten in feinen Nadeln auskrystallisierte. Aus diesem liefs sich nach dem Verf. KOSSEL's (s. vorstehendes Referat) Histidin u. Arginin gewinnen. Es ist daher nicht angängig, das Antipepton nach KÜHNE's Vorschrift durch Fällen mit Phosphorwolframsäure zu reinigen. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 195—201. 9/7. [10/4.] Marburg. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

W. v. Moraczewski, *Über das Verhalten des Vitellins in Magnesiamixtur*. Aus Vitellinlsgg. hat Vf. durch Magnesiamixtur ähnliche Krystalle, wie früher (Ztschr. physiol. Ch. **21**. 71; C. **95**. II. 828) aus Caseïn erhalten. Vf. hält es für wahrscheinlich, dafs alle phosphorhaltigen Proteïnkörper solche Krystalle liefern. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 252—55. 9/7. [6/5.] Lemberg. Physiol.-chem. Lab. v. BECK.) SIEGFR.

C. Beitler, *Über das Chloroproteïnochrom*. Durch Selbstverdauung von Ochsenpankreas unter Zusatz von Fibrin wurde eine Verdauungsflüssigkeit erhalten, die mit Chlorwasser einen Nd. giebt. Die Muttersubstanz der entstandenen Chlorverb., das Proteïnochromogen, konnte nicht isoliert werden. Das *Chloroproteïnochrom* wurde nach zwei verschiedenen Methoden als Nd. von identischer Zus. erhalten. Die Zus. entspricht der Formel $C_{96}H_{116}Cl_8N_{21}O_{31}S$, woraus für das Proteïnochromogen sich die Formel $C_{96}H_{119}O_{31}N_{21}S$ ergiebt. Die Chlorverb. hat rotviolette Farbe, ist unl. in W., swl. in reinem A., leichter l. in 50%ig. A., unl. in Chlf. Die roten Lsgg. in verd. A. haben ein Absorptionsband im grünen Teil des Spektrums. Durch Kochen mit Salzs. verändert sich die Zus. des Farbstoffes nicht. Die Lsgg. des Farbstoffes in A. und Essigester zersetzen sich sehr schnell. Durch Einw. von Silberoxyd wurde eine minimale Menge einer chlorfreien, krystallinischen M. erhalten. Der chlorfreie Körper enthält Stickstoff und Schwefel. Durch Alkalien und Metallsalze wird sowohl das Chloroproteïnochrom, als das chlorfreie Ausgangsprod. leicht zers., so dafs eine Spaltung der Verb. nicht gelang. Das Proteïnochromogen wird durch Phosphorwolframs., nicht aber durch Metallsalze aus der wss. Lsg. gefällt. Es diffundiert durch Membranen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1604—10. 11/7. Petersburg. Inst. f. experim. Med.) BODLÄNDER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner und **Rudolf Rapp**, *Alkoholische Gärung ohne Hefezellen*. (7. Mttlg.) (vgl. **98**. 47. 48.) Die Verss. beschäftigten sich mit der Herstellung von getrocknetem Hefepreſssaft. Der Preſssaft kann, sobald nur rasch eine gewisse Konzentration desselben erreicht ist, dann bei 22—25° sogar an der Luft völlig getrocknet werden, ohne an Gärvermögen wesentlich einzubüfsen. Diese Verss. stehen nach Vff. im Einklang mit der Annahme, dafs es die proteolytischen Enzyme des Preſssaftes sind, welche gewöhnlich die Zymase zerstören, denn solche Verdauungsfermente werden allgemein durch hohe Konzentration der Lsgg. in ihrer Wirksamkeit gehemmt. Über die Haltbarkeit oder Abnahme der Gärkraft bei längerem Aufbewahren von getrocknetem Preſssaft haben Vff. noch keine genügende Erfahrungen gesammelt.

Zur Darst. des getrockneten Hefepreſssaftes wurde frischer Saft im Vakuumdampfapp. von SOXHLET bei allmähligem Zufließenlassen u. unter Zusatz von einigen Tropfen Olivenöl mittels Wasserstrahlpumpe bei 20—25° zur Sirupkonsistenz eingedickt, in dünner Schicht auf mit Äther gereinigte Glasplatten aufgetragen und dann entweder im Vakuum bei 35°, oder auch an der Luft im Wärmeschrank teils bei 34—35°, teils bei 22° eingetrocknet. Das endgiltige Trocknen geschah im Vakuumexsikkator über konz. Schwefels. 500 ccm Preſssaft gaben ca. 70 g eines gelblichen Pulvers von angenehmem Hefegeruch. Es l. sich in W. fast vollständig. War dabei das Verhältnis zwischen Trockensubstanz u. Lösungsmittel ebenso gewählt, wie es im frischen Preſssaft vorhanden ist, so besaſs die Lsg. nahezu dieselbe Gärkraft nach Zusatz von Saccharose, wie der ursprüngliche Saft. (Ber. Dtsch. chem Ges. **31**. 1531 bis 1533. 27/6. [13/6.] Tübingen u. München.) PROSKAUER.

H. Will, *Zur Frage der alkoholischen Gärung ohne Hefezellen.* In Ergänzung seiner früher mitgeteilten Verss. (Z. ges. Brauw. **20**. 363; **98**. I. 69), die damals mit sehr mangelhaften mechanischen Einrichtungen angestellt wurden und zu negativen Resultaten führten, berichtet Vf. über Verss., welche er mit verbesserten Einrichtungen u. mit Hefen von der gleichen Bezugsquelle ausführte, aus welcher die von E. BUCHNER verwendeten stammten; diese Verss. ergaben in allen Fällen positive Resultate. In betreffender Preſshefefabrik wird Abfallbierhefe aus einigen Brauereien verarbeitet; die Preſshefe besteht aber infolge der obwaltenden Verhältnisse vorherrschend aus Rassen von gleichartigem Charakter, was auch die mkr. Unters. bestätigte, welche zeigte, daſs die verwendeten Hefen sehr gleichmäſsig zusammengesetzt sind, u. zunächst einen Verdacht auf wilde Hefe nicht aufkommen ließ. Diese Verhältnisse mit Rücksicht auf etwaige Verss. über das Verh. von Hefepreſssaft verschiedenen Zuckerarten gegenüber zu erwähnen, erscheint dem Vf. für wichtig. Ebenso hält er die Rk. der verwendeten Preſshefe gegen Jodjodkaliumlsg., die Ggw. oder Abwesenheit von Glykogen in Hinsicht auf die Wirksamkeit, bezw. Unwirksamkeit für wertvoll. Die verwendeten Hefen enthielten nur mehr Spuren von Glykogen.

Von Wichtigkeit erscheint es noch anzuführen, daſs durch Zentrifugieren die letzten Spuren von Hefezellen aus dem Preſssaft nicht entfernt werden konnten. Jedoch unterliegt es keinem Zweifel, daſs bei den BUCHNER'schen Verss. unter den gewählten Versuchsbedingungen, in so auſserordentlich hoch konz. Zuckerlsgg., die wenigen nach der Filtration durch Filtrierpapier oder nach dem Zentrifugieren im Preſssaft zurückbleibenden Hefenzellen nicht die Ursache der so rasch eintretenden Gärungserscheinungen sein konnten, so daſs auch die Verwendung des Rohsaftes zu Verss. Bedenken nicht veranlassen kann. Es bedarf einer sehr groſsen Anzahl von intakten, lebenden Hefezellen, um rasch Gährung hervortreten zu lassen. Weiter ist die hohe Konzentration der Zuckerlsg. ein wesentlich in Betracht zu ziehender Faktor, der bisher nicht gewürdigt worden ist. Durch eine solche Lsg. werden die im Preſssaft vorhandenen lebenden Zellen plasmolysiert. Die Modifikation der Zellmembran u. in erster Linie des Hautplasmas, welche hierdurch hervorgerufen wird, hindert sicherlich, wenigstens einige Zeitlang, die Vergärung des Zuckers; später führt die Plasmolyse den Tod herbei. Das Wegfallen dieses Hindernisses bei der direkten Berührung des Zellinhaltes, wie er im Preſssaft vorhanden ist, mit der Zuckerlsg. ist wohl der Grund der sehr rasch auftretenden Gärungserscheinungen. Ein Vergleich der Gärung einer konz. Zuckerlsg. mit Preſssaft einerseits und den zu seiner Darstellung verwendeten Zellen andererseits bewies, daſs in keinem Momente mit den lebenden Zellen die Lebhaftigkeit der Gärungserscheinungen in konzentrierter Zuckerlösung auftrat. Die mkr. Unters. bei Abschluſs der Verss. zeigte, daſs die Zellen klein u. geschrumpft waren. Auch eine proteolytische Wirkung des Preſssaftes konnte beobachtet werden. (Z. ges. Brauw. **21**. 291—93. Juni. (März) Wissensch. Stat. f. Brauerei München.) PROSKAUER.

H. Will, *Maltol, ein schwaches Hefegift.* Das Maltol ist von BRAND (Z. ges. Brauw. **17**. 303; C. **93**. II. 698. — Z. ges. Brauw. **17**. 131; C. **94**. I. 863) im Karamelmalz und in den Röstprodd. bei der Malzkaffeefabrikation gefunden worden; KILIANI u. BAZLEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3115; C. **95**. I. 27) hielten es für eine S. von der Stärke der Kohlens., vielleicht für eine Methylpyromekons. Nachdem Vf. durch Vorverss. mit einem Hefestamm unter Anwendung gehopfter Lagerbierwürze festgestellt hatte, daſs das Maltol bei 0,5—0,05% Zusatz entwickelungs- oder gärungshemmend zu wirken vermag, prüfte er, ob diese Grenzzahlen auch für andere Hefen Giltigkeit haben, und welche Unterschiede sich event. dabei geltend machen würden. Bei allen benutzten Hefen machte sich mit 0,5 und 0,25% Maltol ein sehr weitgehender Einfluſs auf die Entw. geltend; völlig gehindert scheint jedoch die Hefevermehrung nicht gewesen zu sein, wie die mkr. Befunde bewiesen. Die Mycodermaculturen hatten sich genau so verhalten, wie die verschiedenen Hefenarten, indem selbst die Konzentration von 0,5% eine Vermehrung der Zellen nicht ganz zu unterdrücken vermochte. Ein Zusatz von 0,1% zur Würze wirkte bei allen Kulturen ziemlich stark hemmend auf die Vermehrung und das Auftreten von Gärungserscheinungen ein, u. machte sich dieser Einfluſs auch bezgl. der Kahmhaut- oder Heferingentw. geltend. Bei 0,05% Maltol war sowohl bei der wilden Hefe, wie bei Sacch. ellipsoideus II die Vermehrung innerhalb der gleichen Zeit eine stärkere, als in den Kontrollkulturen, u. waren auch die Gärungserscheinungen viel lebhafter, als dort. Dies traf auch für den zu den Verss. benutzten Stamm Hefe zu. Es ist möglich, daſs minimale Maltolmengen. analog dem Verh. anderer Substanzen, in höherer Konzentration Gift-, in niederer aber eine Reizwirkung ausüben. und daſs daher das Maltol in geringen Mengen anregend auf die Vermehrung der Zelle wirkt.

Das Maltol wird von der Hefe nicht verbraucht. Es ist also ein sehr schwaches Hefegift; ein Zusatz von 0,1% genügt nicht, um ein Bier haltbar zu machen. Die bei Verwendung von Karamelmalz in die Bierwürze eingeführten Maltolmengen sind jedenfalls viel zu gering, um einen ungünstigen Einfluſs auf die Hefe auszuüben u. damit in dieser Richtung wenigstens eine praktische Bedeutung zu gewinnen. Ganz ähnlich, wie das Maltol, scheint sich nach einem Vers. auch das Furfurol gegenüber Hefe zu verhalten. (Z. ges. Brauw. **21**. 307—11. Juni. [31/3.] Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei München.) PROSKAUER.

B. Tollens, *Über die Ursache der von Simonsen beobachteten Unvollständigkeit der Vergärung der aus Holz bereiteten Zuckerflüssigkeiten.* SIMONSEN (Z. angew. Ch. **1898**. 195 u. 219; C. **98**. I. 808 u. II. 144) erhielt aus Cellulose annähernd diejenige Menge A., welche der bei der Inversion gebildeten Zuckermenge entsprach, während aus Holz nur 57—62% der mittels FEHLING'scher Lsg. bestimmten Zuckermenge an A. entstanden. Vf. erklärt diese Thatsache durch die Ggw. von Pentosan im Holz und dementsprechend von Pentosen in den der Gärung unterworfenen Aufschluſsflüssigkeiten, welche zwar FEHLING'sche Lsg. reduzieren, nicht aber der gewöhnlichen Hefegärung zugänglich sind. Vf. verweist diesbezüglich auf die analogen Erfahrungen, welche er u. v. FEILITZEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2571 u. 2577; C. **98**. I. 35) bei der Gärung von zuckerhaltigen Fll. aus Torf gemacht haben. (Z. angew. Ch. **1898**. 337—38. 12/4.) MEYER.

E. Kayser u. E. Boullanger, *Studien über die Bildung des Glykogens in der Hefe.* Nachdem PASTEUR dargethan hatte, daſs die Hefe während der Gärung ein Kohlehydrat, nach ERRERA Glykogen, aufspeichere, hat LAURENT die Menge desselben nach Verff. bestimmt, die Vff. als ungenau bezeichnen. Die letzteren schätzen die Glykogenquantität derart ab, daſs sie die Zahl der mit Jodlsg. sich rotbraun färbenden u. der nur gelbe Färbung zeigenden Zellen ermitteln. Die Verss. wurden mit Weinhefe in Lsgg. von 5, 10 und 20% Rohr- oder Traubenzucker in Hefew., in

flachen Schalen u. hohen Glascylindern angestellt. In schwachen Zuckerlsgg. nahm das Glykogen schnell ab, während in den 10—15%igen Lsgg. es sich auch bei Luftzutritt lange erhielt. Rohr- u. Traubenzucker sind für die B. des Glykogens in der Zelle in gleicher Weise geeignet. In der flachen Schale bildete sich weniger Glykogen, und das gebildete verschwand wieder schneller, insbesondere in den schwächeren Zuckerlsgg., als in den Cylindern. In 20%igen Zuckerlsgg. trat besonders bei Luftabschluſs (hohes Gefäſs) nur sehr langsam das Glykogen auf, weil die Vermehrung der Hefe hier nur sehr allmählich anhub; nachher jedoch zeigten bis 80% der Zellen starke Rotbraunfärbung.

Vff. studierten dann den Einfluſs der Weins., Äpfels. und Citronens. auf die B. des Glykogens. Je weniger S. vorhanden war, um so eher bildete sich und um so länger hielt sich das Glykogen. Die Weins. war für die B. des Glykogens am ungünstigsten; auch die Hefenrasse und die verschiedenen Temperaturen waren hierbei von Einfluſs. Essigs. hinderte nicht die Glykogenbildung u. konservierte es ähnlich wie der A. Es ist möglich, daſs die Hefe auf Kosten der Essigs. lebt, ohne das Glykogen anzugreifen, oder vielleicht auch bildet sie das letztere aus jener. — Je mehr Pepton, desto schneller verschwand das Glykogen. In peptonhaltigen Fll. bildete sich weniger flüchtige S., die der Erhaltung des Glykogens günstig ist. Also je nach der Luftzufuhr, dem Zuckergehalt, der Temperatur, dem Gehalt an N-haltigen Nährstoffen ist das Auftreten des Glykogens ein sehr wechselndes. (Ann. de la Brass. et de la Dist. **1898**. 25/2.; Wchschr. Brauerei **15**. 254. 13/5. Ref. LINDNER.)

PROSKAUER.

Gustav Korff, *Einfluſs des Sauerstoffs auf Gärung, Gärungsenergie und Vermehrungsvermögen verschiedener Heferassen unter verschiedenen Ernährungsbedingungen*. Vf. giebt in der Einleitung ein Bild von den verschiedenen Meinungen, welche noch heute über den Einfluſs des Sauerstoffes auf die Gärwirkung der Hefe bestehen. Vf. hat diese Frage experimentell in Angriff genommen und dabei mit Reinkulturen der Bierhefen Saaz, Frohberg und Logos gearbeitet. Als Nährsubstrat dienten Nährlsgg. wie Saccharose unter Zusatz von Hefewasser oder Asparaginlsg. Die Versuchsreihe zerfällt in 3 Gruppen: 1. Vers. im Luftstrom, 2. im Sauerstoffstrom und 3. in einer indifferenten Atmosphäre, im Wasserstoffstrome. Die vorliegenden Kapitel der Arbeiten enthalten eine genaue Beschreibung der benutzten App., die auſserdem figürlich dargestellt sind. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 465—72. 501—7. Carlshafen a. d. Weser. Aus d. Vers.-Stat. für Brauerei Nürnberg.) PROSKAUER.

Gustav Korff, *Einfluſs des Sauerstoffes auf Gärung, Gärungsenergie und Vermehrungsvermögen verschiedener Heferassen unter verschiedenen Ernährungsbedingungen*. (Fortsetzung vom vorst. Ref.) Im vorliegenden Teile der Abhandlung schildert Vf. die Methoden, welche er bei der Analyse der angewandten Gärfl. benutzt hat. Als Gärfl. dienten je 150 ccm einer ca. 10%igen Saccharoselsg. (Kandiszucker) vermischt mit einem 10%igen Zusatz von Hefewasser oder 2%igem Zusatz HAYDUCK'scher Asparaginlsg. Der Kandiszucker war durch Umkrystallieren aus wss. A. gereinigt; im Hefewasser wurde der N- u. Extraktgehalt, sowie die Menge der SS. festgestellt. Die erwähnte Asparaginlsg. bestand aus 25 g $KHPO_4$, 8,4 g $MgSO_4$ u. 20 g Asparaginlsg. pro Liter. — Die Bestimmungen, welche Vf. nach verschiedenen Zeiten mit der Gärfl. ausführte, erstreckten sich auf D, A, Zucker nach KJELDAHL (Inversion nach CLERGET), Polarisation und S. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 529 bis 535. 8/7. Vers.-Stat. für Brauerei Nürnberg.) PROSKAUER.

O. Emmerling, *Über armenisches Mazun*. Darunter versteht man ein aus Milch bereitetes, gegorenes Getränk, dem Kefier ähnlich, aus welchem man die Gärungserreger in Form einer weiſsen, fettigen, käseartigen M. gewinnen kann. Ein

solches Präparat erzeugte in sterilisierter Milch in kurzer Zeit alkoh. Gärung, wobei das Caseïn gerann, und Säurebildung eintrat unter gleichzeitiger Entw. eines an Fettsäureester erinnernden Geruches. In der M. befinden sich Hefezellen, Mikrokokken und Bacillen, die gut mit Anilinfarben färbbar sind. Auf Gelatineplatten (mit 2% Traubenzucker) entwickelten sich Hefen, darunter gefärbte Arten, Oidium lactis, Schimmelpilze, gelbe Sarcine und der Heubacillus. Daneben befanden sich Kokken u. kleine an den Enden etwas zugespitzte Bacillen ohne Eigenbewegung. Ein dünner, langer Bacillus, der im mkr. Präparat gesehen wurde, ließ sich durch Züchtung nicht wiederfinden. Vf. berichtet über die Kokken, die er als Mikrokokus *A* bezeichnet, u. a., daß dieselben in steriler Milch die inaktive Form der Milchs. erzeugen. Dieselbe S. entsteht in Traubenzuckerlsgg. bei 30°. Milch- u. Rohrzucker werden vor der weiteren Veränderung von Enzymen der Kokken hydrolysiert, und zwar ist die Hydrolyse bei 25—30°, wo auch das beste Wachstum der Kokken stattfindet, am größten. — Die kleinen, zugespitzten Bacillen erzeugen in Milch die Rechtsmilchs. Sie scheinen mit dem Bac. acidi lactici Hüppe identisch zu sein. Oidium lactis, Heubacillus und Schimmelpilze dürften für das Zustandekommen der Gärung im Mazun kaum eine Bedeutung besitzen; dem Coccus und Bac. acidi lactici kommt im vorliegenden Falle die Rolle zu, den Milchzucker in Milchs. umzuwandeln, wohl auch zu hydrolysieren u. dadurch angriffsfähig für die Hefen zu machen. Im Mazun liegt, wie beim Kefir, ein Beispiel von Hefen- und Bakteriensymbiose vor. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 418—20. Berlin.) PROSKAUER.

Vittorio Peglion, *Beitrag zum Studium der Mannitgärung der Weine.* Vf. hatte Gelegenheit, mehrere Weinproben, welche sich im Zustande der Mannitgärung befanden, mkr. zu untersuchen. Er fand dabei stets die Ggw. eines kolonförmigen Stäbchens, welches lange Ketten bildet, welche mit LUGOLS'scher Lsg. sich zergliedern ließen, u. welches den Essigbakterien sehr ähnelte. Die Reinzucht dieses Stäbchens gelang bei Überimpfen auf peptonisierten Most, dem 0,5% Milchs. zugesetzt worden war. Durch die S. gingen die noch zahlreich vorhandenen Alkoholhefen zu Grunde, wogegen die Mannitbildner am Leben blieben. Letztere erzeugten im peptonisierten Most bei 25° C. nach 36 Stunden reichlich Mannit, verloren jedoch durch fortgesetzte aërobiotische Züchtung dieses Vermögen und erlangten es wieder, sobald sie anaërobiotisch gehalten wurden. Den Luftabschluß bewirkte Vf. durch Paraffinölüberschichtung oder durch gleichzeitige Einimpfung von Saccharomyces ellipsoides, welches die Nährböden sauerstoffärmer zu machen vermag.

Wie schon BASILE und DE CILLIS in ihren Arbeiten über die Mannitgärung der Weine behauptet haben, ist letztere ein Vorgang, der sich völlig anaërobiotisch abspielt, sobald durch plötzliche Abkühlung die alkokoh. Gärung unterbrochen wird u. dann in dem mit CO_2 gesättigten Most die Mannitbakterien sich anaërobiotisch zu entwickeln vermögen. Vf. züchtete letztere bei 10—12° C., bezw. bei Temperaturen, bei welchen die Alkoholhefen nur schlecht gediehen. In diesen Fällen war immer im Weine Mannit aufzufinden. — Verfasser beschreibt die morphologischen und biologischen Eigenschaften seiner Reinkulturen des Mannitfermentes. (Centr.-Bl. für Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 73—80. Pflanzenpathol. Stat. Rom.) PROSKAUER.

E. A. de Schweinitz u. **Marion Dorset**, *Die Mineralbestandteile der Tuberkelbacillen.* Vff. fanden in Tuberkelbacillen, je nach dem Nährsubstrat, auf dem sie gewachsen waren, 2,4% Mineralstoffe. Auf 1% Pepton und 7% Glycerin enthaltender Bouillon gezüchtete Tuberkelbacillen lieferten auf 100 g getrocknete, entfettete M. 1,453 g Asche. Sulfate, Chloride und Carbonate waren darin nicht vorhanden; es fanden sich in dieser Asche:

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	C u. SiO_2	P_2O_5
13,62%	6,35%	12,64%	11,55%	0,52%	55,23%.

(Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **23**. 993—95. 21/6. [15/3.] Biochem. Lab. des Agrik. Depart. Washington.) PROSKAUER.

J. Schirokich, *Über das Reifen der Käse.* Die durch Filtrieren von Kulturen aus Tyrothrix tenuis durch Porzellanfilter erhaltene Fl. war nicht im stande, Käse zur Reife zu bringen. Nur wenn die Ausfällung des Caseïns durch die das Bact. lactis selbst erzeugte S. geschah, reifte der Käse unter dem Einflusse der Kulturen. Das Reifen ist von einem bestimmten Säuregrad und der Temperatur abhängig. (Ann. Inst. Pasteur **12**. 400—1. 25/6.) SIEGFRIED.

F. W. J. Boekhout und **J. J. Ott de Vries**, *Über einen neuen chromogenen Bacillus.* Aus dem Leitungswasser der landwirtschaftlichen Versuchsstation Hoorn wurde eine Bakterienart gezüchtet, die zwar sehr selten vorkommt, aber deshalb von Interesse sein kann, weil sie möglicherweise der Milch eine rote Farbe zu verleihen vermag. Da der Bacillus mit keinem der bisher bekannten chromogenen Bacillen identifiziert werden konnte, sehen ihn Vff. als eine neue Spezies an und nennen ihn *Bacillus fuchsinus.* Auf Kartoffeln, Agar, namentlich wenn letzteres $^1/_2$% Natriumtartrat enthält, u. auf Gelatine wird ein roter Farbstoff erzeugt. Als gute N-Quelle erwies sich auch Ammoniumtartrat. Für die Farbstoffbildung ist Sauerstoff durchaus erforderlich; fehlt dieser, so wächst der Bacillus zwar, bildet aber kein Pigment. Gelatine wird vom Bacillus verflüssigt. Er ist auf eine neutrale oder schwach alkal. Rk. des Nährbodens angewiesen. Die Form der Stäbchen ist verschieden, je nach dem Nährsubstrat. Wie beim Bac. prodigiosus trat bei Züchtung bei Blutwärme kein Farbstoff auf. In kohlehydrathaltigen Nährlsgg. fand Säurebildung statt. Der Bacillus scheidet ein peptonisierendes Ferment ab, durch welches das von ihm anfangs aus Milch ausgeschiedene Caseïn wieder gel. wird.

Der Farbstoff ist in 96%ig. A. l., ferner l. in Chlf. und CS_2, weniger l. in Ä., sehr wl. in W. Alkalien verwandeln die rotviolette Farbe in eine gelbe; Zusatz von SS. stellt die erstere wieder her. H in statu nascendi reduziert den Farbstoff; wegen der geringen Menge von Material ließ sich nicht entscheiden, ob derselbe stickstoffhaltig ist. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 497—501. 28/6. [4/4.] Bakter. Lab. Landw. Vers.-Stat. Hoorn. Holland.) PROSKAUER.

Julius Stoklasa, *Biologische Studien über „Alinit"* (Forts. zum Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II. **4**. 39. 78. 119. 284; C. **98**. I. 789. 996). Der im Alinit vorhandene Bac. megatherium besitzt die Eigenschaft, Fibrin zu zersetzen. Glutenfibrin wird ebenfalls von ihm angegriffen, wobei ca. 60% des gesamten in Lsg. übergegangenen N in Form von Amidoverbb. wiedergefunden wurden. Aus dem Vergleich der Wirkung des genannten Mikroben mit derjenigen anderer Fäulniserreger zieht Vf. den Schluß, daß die Einw. jener Mikroben den N komplizierter Verbb. in verschiedene Formen organischer Verbb. überführt u. in Lsg. bringt; diese letzteren Verbb. kann die Pflanze zum großen Teile durch ihre Haarwurzeln resorbieren und event. noch weiter in anorganische Nährstoffe (NH_3) verwandeln, welche für die schnelle B. der lebenden Pflanzenmaterie vorteilhaft sind. Der Bac. megatherium (Bac. Ellenbachii α) gehört somit in die Gruppe jener Mikroben, welche an der Zers. organischer N-haltiger Materie beteiligt sind und diese für die Gramineen resorbierbar machen. — Verss. über das Verhalten des Bac. megatherium im Boden ergaben ein gleiches Resultat. Eine Assimilation von elementarem Stickstoff seitens der benutzten Samen (Hordeum distichon) unter Beihilfe des Bac. megath. ließ sich vorläufig nicht nachweisen. (Schluß folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. II. **4**. 507—13. 28/6. Landw. physiol. Abtl. Vers.-Stat. Zuckerind. Prag.) PROSKAUER.

Julius Stoklasa, *Biologische Studien über „Alinit"* (Schluß zu vorst. Ref.). Die Folgerungen, welche Vf. aus seinen Verss. zieht, sind bereits in den früheren Refe-

raten (C. **98**. I. 789. 996 u. l. c.) mitgeteilt. Vf. betont am Schlusse seiner Abhandlung nochmals, dafs „Alinit" eine mit einem indifferenten Konstituens eingetrocknete, sporifizierte Kultur des Bac. megatherium de Bary sei. Derselbe ruft Fäulnisprozesse hervor, im Laufe deren infolge der Albumosezers. N-haltige Substanzen entstehen, welche die Pflanze nicht nur durch ihre Haarwurzeln resorbiert, sondern auch mit Vorteil assimiliert. Das charakteristische Merkmal dieses Bacillus besteht somit namentlich in der Umwandlung unl. N-haltiger Substanzen in Formen, welche die Pflanze leicht resorbiert. Die Energie der Zers. im Boden wird durch Luftzutritt und genügende Feuchtigkeit gefördert; hier existieren Mikroben, welche vollenden, was der Bac. megatherium (oder noch andere Spezies) durch ihren Lebensprozefs eingeleitet haben.

Ein anderer Lebensprozefs des genannten Bacillus bewirkt die Assimilation des elementaren N. Diese findet statt bei Vorhandensein einer regen Assimilations- und Dissimilationsthätigkeit der höher organisierten Pflanzen. Die B. lebender Mikrobenmoleküle ist mit einer im Verhältnis zu der Gröfse und dem Inhalt ihres Organismus mächtigen N-Assimilation verbunden; der in Reinkultur gezüchtete Bacillus megath. enthält 12,37% N, so dafs dessen Materie mehr als 60% Albuminate nebst Nucleïnen, Xanthinbasen, Lecithin etc. enthalten mufs. Die lebendige Mikrobenmaterie wird auch auf Kosten des elementaren N gebildet, um sodann abzusterben und durch neue lebensfähige Generationen zur Resorption als N-haltige Nahrung für die Pflanzen vorbereitet zu werden. — Der Bac. megatherium scheint in die Gruppe der Bakterien zu gehören, welche Nitrate zu Nitriten und weiter zu N reduzieren. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 535—40. 8/7. Landw. physiol. Abt. Vers.-Stat. f. Zuckerind Prag.) PROSKAUER.

Gabriel Bertrand, *Einwirkung des Sorbosebakteriums auf Holzzucker*. Beim Kultivieren des Sorbosebakteriums auf einer mit *Xylose* oder Holzzucker versetzten Hefeabkochung wird der Zucker zu *Xylonsäure* oxydiert. Dieselbe wurde durch Überführen in das Kadmiumxylonobromid, $C_5H_9O_6CdBr + H_2O$, und Prüfung des Drehungsvermögen dieses Salzes nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 124—27. [11/7.*] Lab. des Museums.) HERZIG.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Bömer, *Über eine angebliche „Salpetrigsäure-Reaktion" eines Wasserleitungswassers*". Ein Wasserleitungswasser, in dem äufserst feine suspendierte schwarze Flöckchen von Mn_2O_3, bezw. MnO_2 zu bemerken waren, gab im unfiltrierten Zustande Blaufärbung mit ZnJ_2-Stärkesg. und H_2SO_4; nach dem Filtrieren blieb die Rk. aus. Der feine Nd., dessen Ursprung nicht ermittelt werden konnte, bestand nach Analyse des Absatzes an einem Bleirohr aus:

MnO	Fe_2O_3	CaO	O (disponibel)	Sand, Thon etc.
72,41%	1,98%	1,02%	14,40%	10,19%

Der Rohrbelag besteht sonach aus einem Gemisch von Mn_2O_3 u. MnO_2. (Z. Unters. Nahr. u. Genufsm. **1898**. 401. Juni. Münster i. W.) HEFELMANN.

Otto Korn, *Die Rieselfelder der Stadt Freiburg i. Br. — Chemische und bakteriologische Untersuchung der Kanalflüssigkeit und der Drainwässer*. Die Hauptergebnisse dieser analytischen Unterss. gipfeln darin, dafs die durch die Berieselung erzielte Reinigung der Freiburger Abwässer eine durchaus gute ist, so dafs die Drainwässer ohne Bedenken dem Flufslauf zugeführt werden können. Eine Wechselwirkung zwischen den vorhandenen chemischen Substanzen und den gleichzeitig anwesenden Bakterienmengen findet nur in der Kanalflüssigkeit selbst statt, aber nicht

Drainwässern, bei denen der Gehalt an chemischen Bestandteilen und an
n voneinander unabhängig sind. Aufsere Einflüsse (Regenmenge, Tempera-
chsel der Jahreszeiten) sind bei dem Reinigungsprozefs nur von untergeord-
deutung. Eine Abnahme der filtrierenden und chemisch wirkenden Kraft
ens in den alten Gewannen, gegenüber den neu angelegten, konnte nicht
ert werden. (Arch. Hyg. **32**. 173—213. Hyg. Inst. Freiburg i. B.) PROSK.

tz Basenau, *Weitere Beiträge zur Geschichte der Fleischvergiftungen.* Vf.
Fleische erkrankter Tiere, das zu Fleischvergiftungen Veranlassung geben
tets zur gleichen Gruppe von Bakterien gehörende Stäbchen gefunden. Er
daher eine bakteriologische Unters. des Fleisches vor. (Arch. Hyg. **32**. 219
Hyg. Inst. d. Prof. FORSTER. Amsterdam.) PROSKAUER.

tav v. Rigler, *Die chemischen und bakteriologischen Eigenschaften des
assers oberhalb, innerhalb und unterhalb Budapest, mit besonderer Berück-
ng der Wirkung des Sonnenlichtes und des Absetzens auf die Selbstreinigung
mes.* Vf. hat das Donauwasser auf einer 40 km langen Strecke untersucht.
. Beziehung hatte dasselbe 12 km unterhalb der Einmündung der Budapester
eder jenen Grad der Reinheit zurückerhalten, mit welcher es in das Gebiet
lt eingetreten war; das Gleiche gilt für die bakteriologische Beschaffenheit.
te ferner einen Vergleich des Donauwassers ober-, inner- u. unterhalb von
nd Budapest in chem. und bakteriologischer Hinsicht an.
gemachten Beobachtungen führten Vf. zu dem Schlusse, dafs der Donau-
war von dem Budapester Sielwasser erheblich verunreigt wird, jedoch nicht
gradig, als diejenigen Flüsse, welche in dieser Beziehung bisher untersucht
sind; die Verunreinigung ist auch viel geringer, wie diejenige bei Wien. Der
r Verunreinigung war besonders mittels der bakteriologischen Verff. nach-
und zwar war das W. unterhalb der Budapester Kanäle neben dem linken
n stärksten verunreinigt, weniger in der Mitte, am wenigsten am rechten
Die Selbstreinigung des Stromes, die sich nach 12 km unterhalb der Sieleinl-
gen vollzogen hat, verläuft binnen $3^1/_2$ Stdn. Das jetzige Verf., bei welchem
wässer in die Mitte der Donau gepreſst und dadurch mit dem W. schnell
t werden, läfst erheblich mehr Vorteile gegen früher (1894) erwarten, zu
Zeit das Vermengen der Abfallstoffe mit dem W. eine langsame u. schwer-
var. Bei der Selbstreinigung der Donau spielt sowohl die keimtötende Kraft
nenlichtes, als das Absetzen eine grofse und wichtige Rolle. (Math. naturw.
garn **14**. 22—62. 27/6. [17/2.*] Hyg. Inst. Budapest.) PROSKAUER.

ktor Koslik, *Der Bakteriengehalt des Wassers offener Schwimmbäder.* Den
ngehalt offener Schwimmbäder fand Vf. unabhängig von deren Benutzung;
ırzer, andauernder starker Vermehrung der Bakterien bemerkte Vf. eine
Abnahme derselben. Die Ursache der letzteren wurde nicht aufgeklärt;
an Nährstoffen hält Vff. für ausgeschlossen, ebenso kann diese nicht auf
tierung zurückgeführt werden. In wie weit die Belichtung an dem Schwinden
roorganismen beteiligt ist, mufs noch durch weitere Verss. festgestellt werden.
Zahl der im W. eines Schwimmbassins enthaltenen Keime läfst sich als In-
dessen Benutzungsfähigkeit nicht betrachten; Auge und Nase müssen viel-
tscheiden, wenn das W. nicht mehr zum Baden u. Schwimmen geeignet ist.
. Rundschau **8**. 361—74. Hyg. Inst. Graz.) PROSKAUER.

Schreib, *Abwässer der Ammoniaksodafabriken.* Die letzten Angaben von
ı (Z. f. angew. Ch. **1898**. 415.; — C. **98**. I. 1245) enthalten nach Ansicht
r allem für Diejenigen Widersprüche, die mit der Ammoniaksodafabrikation
sind, während solche, die nicht Spezialfachleute sind, JURISCH's Daten

kritiklos hinnehmen werden. Nichtchemische Gewerbeaufsichtsbeamte, denen JURISCH's Angaben als Unterlage dienen, werden völlig irregeführt zum Nachteil der Industrie. Völlig verwerflich erscheint dem Vf. das Verf. JURISCH's, die Menge der von ihm analysierten Abwässer willkürlich zu schätzen, anstatt dieselbe zu berechnen oder direkt zu messen, da die Beurteilung einer Abwässerfrage im praktischen Einzelfalle dadurch unmöglich gemacht wird. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 528—29. 7/6. Bremen.) HEFELMANN.

Konrad W. Jurisch, *Abwässer der Ammoniaksodafabriken.* Vf. wendet gegen die Angriffe SCHREIB's (s. vorst. Ref.), dessen Behauptungen LUNGE als „gründlich widerlegend" bezeichnet hat. Sodann geht Vf. auf die Angriffe LUNGE's (S. 54) ein, insbeondere auf seine Äufserungen über den Wert der dritten Dezimale in analytischen Resultaten.

Lunge antwortet in einer kurzen **Erklärung** im Anschluſs an obige Ausführungen, mit dem Hinweis darauf, daſs Vf. auf den eigentlichen Kern seiner Entgegnung nicht eingegangen ist. (Z. angew. Chem. **1898**. 628—31. 5/7. [26/5.] Berlin.) ROTH.

P. Guichard, *Reinigung des Trinkwassers.* Vf. bespricht verschiedene Verff. zur Reinigung des W., das von GUINOCHET (Thèse de la Faculté de Medicine 1894) und das von GIRARD u. BORDAS (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 689; C. **95**. I. 892). Bei letzterem Verf. ist der Zusatz der niederen Manganoxyde unnötig, es genügt, das W. über Tierkohle zu filtrieren. Die Tierkohle oder vielmehr die in derselben enthaltenen organischen Substanzen reduzieren das Permanganat, u. es entsteht Manganoxyd, welches dann in Rk. tritt. Vf. berichtet eingehender über die Einw. verschiedener organischer Substanzen u. Mineralsubstanzen auf Calciumpermanganat u. empfiehlt schlieſslich, das mit überschüssigem Calciumpermanganat behandelte W. in eine unten tubulierte MARIOTTE'sche Flasche zu geben und das schwach rosa gefärbte W. durch eine mit Bimsstein und Eisen gefüllte Röhre zu leiten. Das Eisen reduziert dann das überschüssige Calciumpermanganat u. reinigt das W. Die reduzierende Wirkung des Eisens ist anfangs sehr langsam, erst nach 2 Tagen beginnt sie. Aber im Maſse, wie Eisenoxyd entsteht, findet eine schnellere Reduktion statt, so daſs eine Eisensäule von ca. 0,25 m Länge in 12 Stunden mindestens 4 l W. entfärbt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 588—92. 5/7.) HESSE.

Max Muspratt u. **E. Shrapnell Smith**, *Einige Beobachtungen über Desinfektion und Desodorierung von Abwässern mit Chlor.* Natriumhypochloritlsg. mit 10% disponiblem Chlor tötet in einer Verdünnung von 1 : 100 alle pathogenen Keime innerhalb 15 Minuten. Es wird durch die organischen Substanzen der Abwässer nur eine sehr geringe Menge des zugesetzten wirksamen Chlors verbraucht. Für die Zerstörung des fauligen Geruches der Abwässer ist unterchlorige S. sehr wirksam. Es ist nicht zu befürchten, daſs der Düngungswert der Abwässer durch die Behandlung mit Chlor herabgedrückt wird. Besondere Versuche ergaben, daſs freies Ammoniak durch die unterchlorige S. nicht unter Entw. von Stickstoff zerstört wird, sondern daſs es nur zum Teil in salpetrige S. übergeführt wird. — In der Diskussion wurde hervorgehoben, daſs an eine Desinfektion der gesamten Abwässer einer groſsen Stadt durch Chlor oder Hypochlorite nicht gedacht werden könne, weil auch bei dem geringsten noch ausreichenden Chlorverbrauch eine Stadt wie Liverpool täglich 40000 M für Hypochlorite aufwenden müſste. Die Selbstdesinfektion namentlich bei der bakteriologischen Behandlung der Abwässer nach DIBDIN sei weit wirksamer. Die Vff. empfehlen die Desinfektion mit Hypochloriten nur für besondere Fälle von Epidemien in Krankenhäusern. (J. Chem. Soc. Ind. **17**. 529—31. 30/6. [25/5*.] Liverpool Section.) BODLÄNDER.

Ettore Cappelletti, *Über Sitos.* Das Sitos wird dargestellt, indem man das Weizenkorn der Länge nach spaltet und dann einem besonderen Enthülsungsverf.

ft, bei dem es von seinen umgebenden Hülsen fast ganz befreit wird. Man ver-harten sardinischen Weizen, auch glasiger Weizen (Triticum durum) genannt; Weizen wird für die Griesfabrikation und zum feineren Gebäck verwendet. Vf. unters. Sitosprobe bildete fast völlig gleichgroſse Stücke, deren jedes es Kernstück von lichtgrauer Färbung mit einer glatten u. glänzenden Kon- u. der anderen sich abglättenden, mit einer Furchung in der Mitte darbot. seren, den Kernteil umgebenden Hülsengewebe fehlten bis auf kleinste Über- Das Sitos hat infolge der besonderen mechanischen Verarbeitung seine Nähr- fast völlig erhalten und nur die der äuſseren Schale verloren. Die Zus. des folgende:

W.	N-haltige Substanz	Fett	Kohlehydrate u. Rohfaser	Asche
14,00	11,67	0,61	72,60	1,12

sichtlich seiner Ausnützbarkeit wurde das Sitos mit Reis u. Paste (Mehlteig- verglichen, u. zwar an 3 jungen gesunden Individuen. Die tabellarisch zu-geordneten Resultate lassen erkennen, daſs sich alle 3 Vers.-Personen ver- verhielten, was mit deren Lebensgewohnheiten zusammenhing; im Durchschnitt der Verlust in % der Trockensubstanz beim Sitos 7,41%, bei Reis 6,24% u. e 5,60%. Betreffs der Ausnutzung der einzelnen Nährstoffe ergab sich s: Die N-Substanz der Paste ist am besten, weniger die des Sitos und am esten die des Reis assimilierbar. Die Verluste betrugen: 13,07 — 21,26 — Von den Kohlehydraten sind die der Paste am besten verdaulich, dann folgt d schlieſslich Sitos. Auch die Salze sind in der Paste am besten ausgenützt, beim Sitos u. am schlechtesten beim Reis. Als Suppenmehlspeise verdient e entschieden den Vorzug vor Sitos u. Reis, als Versandware u. Dauerware — gekochten Zustande — hat wieder Sitos Vorzüge vor Reis u. Paste. (Z. Nahr. u. Genuſsm. **1898**. 384—89. Juni. Padua. Hyg. Inst. Univ.) HEFELM.

hur Bornträger, *Über einige vorgebliche Citronenkonserven.* (Staz. sperim. al. **31**. 30—40. — C. **98**. I. 1076.) FROMM.

rmann Jaeckle, *Studien über die Produkte der Kaffeeröstung, ein Beitrag ntnis des sogen. Kaffeearomas (Caffeol).* Nach ausführlicher Wiedergabe der BERNHEIMER's (Monatshefte f. Chemie **1**. 456) teilt Vf. die Ergebnisse seiner über die Prodd. der Kaffeeröstung mit. Als Ausgangsmaterial diente das östen des Kaffees im Groſsbetrieb als Abfallprod. erhaltene Kondensat aus mpfabzugsröhren der Röstkessel. Der Gang der Unters. war im allgemeinen BERNHEIMER eingehaltene. Als Röstprodd. des Kaffees wurden erhalten:

Aceton	Caffeïn	Ameisens.
Furfurol	Ammoniak	Essigs.
(Furfuran)	Trimethylamin	(Resorcin).

s sind die normalen Röstprodd. des Kaffees, die bei allen Röstungen, aller- ziemlich schwankenden Verhältnissen, auftreten; in gröſseren Mengen finden Caffeïn, Furfurol und Essigs. Der von BERNHEIMER als Caffeol bezeichnete wurde nicht beobachtet, doch fand Vf., daſs sich beim Rösten des Kaffees zen bilden können, die nicht als regelmäſsige Prodd. anzusehen sind. So er- einmal bei einem Vorvers. mit einer kleinen Quantität eines Röstkondensates stallisierende schwefelhaltige *Substanz*, F. 115—117°, unl. in W., swl. in A., ., l. in der Siedehitze in wss. KOH, doch konnte dieser Körper aus Mangel erial nicht näher untersucht werden. Abgesehen vom Caffein ist keines der dd. speziell dem Kaffee eigentümlich; an der Geruchs- u. Geschmackswirkung östeten Kaffees ist eine Reihe von Substanzen beteiligt, so besonders das beim

Rösten des Kaffes in so grofsen Mengen sich bildende Furfurol. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten hat sich gezeigt, dafs beim Rösten des Kaffees ein nicht unbeträchtlicher Verlust an Caffeïn stattfindet. (Z. Unters. Nahr. u. Genufsm. **1898**. 457—72. Juli. Lab. für angewandte Chemie. Univ. München.) ROTH.

Heinrich Poda, *Über Weizen- und Roggenbrot unter besonderer Berücksichtigung der Kommifsbrotfrage.* Mit einem Vorwort von **W. Prausnitz**. In diesem Vorwort wendet sich PRAUSNITZ gegen die Angriffe von PLAGGE u. LEBBIN und weist nach, dafs seine im Verein mit MENIKANTI ausgeführten Unterss. über das ungleiche Verhalten der verschiedenen Brotarten und deren Ursachen nach vielen Richtungen hin Aufklärung geschafft und die Grundlage zu den Arbeiten anderer Forscher abgegeben haben. Vf. hat nun in ausgedehnten Verss. mit 4 Versuchspersonen die Behauptung von PRAUSNITZ bestätigt gefunden, dafs ceteris paribus Weizenbrot vom Organismus erheblich leichter aufgenommen wird, als Roggenbrot. Bei Genufs von Roggenbrot wird erheblich mehr Kot gebildet, insbesondere werden weit mehr stickstoffhaltige Substanzen mit dem Kot abgeschieden, als bei Aufnahme von Weizenbrot — Roggenbrot wird „schlechter ausgenützt" als Weizenbrot. Roggenbrot ist weit fester, als das poröse Weizenbrot, stellt daher auch weit mehr Anforderungen an den Verdauungskanal. Die Kotbildung nimmt daher zu, und zwar mit der Vermehrung der D., die vom Vf. jedesmal bei den verschiedenen Brotarten bestimmt wurde. Aus den mitgeteilten Verss. folgert Vf., dafs es empfehlenswert sei, überall, wo man eine übergrofse Kotb., d. h. die „schlechte Ausnützung" verhüten will, wo aber wegen des hohen Preises des Weizenmehles dessen ausschliefsliche Verwendung ausgeschlossen ist, dem Roggenmehl die billigeren („hinteren", dunkleren) Sorten Weizenmehl zuzusetzen. Ganz besonders ist aber anzuraten, dafs der in Deutschland schon bei einigen Armeekorps geübte Brauch, Kommifsbrot aus einem Gemisch von Roggen- und Weizenmehl herzustellen, im Interesse einer zweckmäfsigeren Ernährung der Soldaten verallgemeinert wird. — In 5 Tabellen stellt Vf. die Zahlenergebnisse seiner Verss. zusammen, die so ausgeführt wurden, dafs mit Roggenbrot begonnen wurde. Aufser dem Brot, von dem Rinde und Krume genossen wurde, wurde Butter in angegebenen Mengen gegessen und Thee mit 15 g Rohrzucker getrunken. (Z. Unters. Nahr. u. Genufsm. **1898**. 472—490. Juli. Staatl. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel. Graz.) ROTH.

T. F. Hanausek, *Bemerkung zu der Notiz von Dr. G. Wirtz: „Eine neue Kaffeefälschung".* Die von WIRTZ (**98**. I. 1147) mitgeteilte Behandlung von Kaffeebohnen mit Sägemehl wird schon seit Jahren ausgeübt. AMTHOR übergab dem Vf. bereits im Vorjahre ein derart gefälschtes Prod. (Z. Unters. Nahr. u. Genufsm. **1898**. 399—400. Juni. Wien.) HEFELMANN.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Beijerinck, *Über das Leitungsvermögen der Mineralien für Elektrizität.* Zweifellos haben die neueren Methoden, wie die Herstellung orientierter Scheibchen, die Dünnschliffe, die verfeinerte Lötrohranalyse, die Ätzfiguren, die Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen, die D.-Bestimmungen des Pulvers u. a., die Diagnostik der Mineralien wesentlich gefördert, doch lassen uns dieselben samt den reinen Analysenresultaten noch vielfach, namentlich aber bei den metallischen Sulfosalzen, im Stich, so dafs ein weiteres Untersuchungsverfahren, die Prüfung des Leitungsvermögens für Elektrizität, auch für den Analytiker von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist. In bezug auf alle Detailergebnisse des Vf.'s mufs an dieser Stelle auf das Original verwiesen werden, es sei für den Gang der Unters. nur hervorgehoben, dafs gute Kontakte nicht selten nur durch Eintauchen in Flufss. zu erhalten sind. Als wesent-

ultate giebt Vf. folgende an: 1. Die Leitfähigkeit der Mineralien variiert äufserst weiten Grenzen, welche mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln von 0^{-6} Ohm beim Ag, bis 3,930 $\times 10^{15}$ Ohm absolutem Widerstand (bei S) r sind. 2. Die Leitfähigkeit der Verbb. ist in der Hauptsache abhängig emischen Molekularkonstitution, also von der Stellung der Mineralien im Das offenbart sich am besten bei den polymorphen Mineralien. Chemisch d physikalisch allotrope Körper differieren in ihrer Leitungsfähigkeit viel somorphe Verbb., die nicht weiter von einander abweichen, als z. B. ver- Metalle. 3. Ähnlich geringe Unterschiede zeigen sich bei anisotropen Mi- verschiedenen krystallographischen Richtungen, z. B. in den drei Axen- des rhombischen Markasits. 4. Setzt man einen absoluten Widerstand Megohm als Grenze für Leitungsfähigkeit, so sind alle monoklinen und Mineralien Nichtleiter, aber es besteht anscheinend keine direkte Beziehung Symmetrieklasse und galvanischer Leitungsfähigkeit. 5. Durch den ge- renzpunkt wird das Mineralsystem in zwei Gruppen zerlegt. Leiter sind: egierungen, einzelne Metalloide, die Mehrzahl der Sulfide, Telluride, Selenide, e, Arsenide, Stibide, ein Teil der Oxyde und einige Haloide (bei erhöhter r). Isolatoren sind: die meisten Metalloide, einzelne Sulfide, die meisten t alle Haloide, alle Sulfo- und Oxysalze. 6. Die Leitfähigkeit nimmt im zu den Metallen bei den meisten der untersuchten binären Verbb. bei emperatur in regelmäfsiger Weise zu. 7. Von den Nichtleitern werden die er zusammengesetzten bei erhöhter Temperatur anscheinend bessere Leiter. en binären Verbb., deren elektronegativer Bestandteil sich in der siebenten periodischen Systems befindet, steigt die Leitfähigkeit mit dem Atom- Entgegengesetzt verhalten sich die binären Verbb., deren elektronegativer l der sechsten Reihe des periodischen Systems angehört. So steigt die eit in der Reihe Oxyde, Sulfide, Selenide und Telluride eines u. desselben ei gleichem Bau, während in der Reihe Fluoride, Chloride, Bromide und sselben Minerals der Widerstand geringer wird. 9. Die bei höherer Tem- tstandene oder stabile Modifikation einer monotropen Substanz scheint in der bessere Leiter zu sein. Bei enantiotropen Körpern besitzt die bei ge- Temperatur labilere Form anscheinend auch den geringsten Widerstand. Mineral. **11.** Beilageband. 403—74. Freiburg i/B.) HAZARD.

uthmann, *Über eine zur Trennung von Mineralgemischen geeignete schwere* . Vf. verwendet als schwere Fl. das symmetrische *Acetylentetrabromid*, HBr_2 und stellt dasselbe auf folgende Weise dar: 500 g Br werden in vier hen von je $^1/_4$ l Inhalt verteilt, mit W. überschichtet und in Eis abgekühlt. l ein gleichmäfsiger Acetylenstrom hindurchgeleitet, bis die braune Br-Farbe den ist (7—8 Stdn.). Das Acetylen entwickelt man aus einer mit Tropf- ersehenen Flasche aus Calciumcarbid und W. Man wäscht die erhaltene mit W., dann mit etwas Natriumthiosulfatlsg., nimmt mit Ä. auf, trocknet n. Chlorcalcium, destilliert den Ä. ab und schliefslich die zurückbleibende —10 cm Druck. Kp. 137° bei 3,6 cm Druck. D^6. 3,0011. Bei —20° er- Fl. noch nicht. Vorzüge: Haltbarkeit an der Luft, Indifferenz gegen Mi- r, niedriger Preis (8 Mark pro Kilogramm gegenüber 90 beim Jodmethylen), eit mit Ä. in allen Verhältnissen, um D. zu erniedrigen. (Z. Krystall. **30.** ünchen.) HAZARD.

onnard, *Krystallform des Quarzes aus den Geoden von Meylan.* In der g von Grenoble kleidet Bergkrystall, mit Kalkspat, Dolomit und Cölestin haftet, die inneren Wandungen von in jurassischen Mergeln auftretenden aus. Der Quarz ist aufserordentlich reich an seltenen Flächen. Aufser

mehreren, deren Selbständigkeit bisher bezweifelt wurde, wies Vf. sieben neue Plagieder, und zwar (32·15·4$\bar{7}$·47), (43$\bar{7}$7), (13·12·2$\bar{5}$·25), (35$\bar{8}$8), (8·15·$\bar{2}$3·23), (2·15·$\bar{1}\bar{7}$·17), (1·15·$\bar{1}\bar{6}$·16) nach. Als neu werden ferner (86·3·$\bar{8}$9·86), (72$\bar{9}$7), (11·6·$\bar{1}\bar{7}$·11), (22·15·3$\bar{7}$·22), (19·15·3$\bar{4}$·19) bezeichnet, so daſs die Zahl der bekannten Trapezoëder auf 32 steigt. Dazu kommen 11 Rhomboëder, unter denen (80$\bar{8}$5), (41·0·$\bar{4}\bar{1}$·11) und das negative (0·11·$\bar{1}\bar{1}$·10) neu sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1731—34. [13/6.*].)
HAZARD.

G. Cesàro, *Valléit, ein neuer rhombischer Amphibol.* Das vom Vf. früher (Zeitschrift f. Krystallographie **28**. 107) untersuchte Silikat von EDWARDS, St. Lawrence Co., N. Y., ist ein rhombischer Amphibol (Name von DE LA VALLÉE-POUSSIN). Farblose Prismen {110}, {100} mit einzelnen unvollkommenen Flächen. Axenverhältnis vielleicht 0,515 : 1 : 0,255. Spaltbarkeit nach {100}, {010}, {110}, {012}, {001}, weniger deutliche nach wahrscheinlich {011} und {031}. Negative Doppelbrechung. Härte $4^1/_2$. D. 2,88. Leicht zur weifsen Kugel schmelzbar. RENARD erhielt die unten angegebene Zus., nimmt man darin das Fe als FeO, so erhält man SiO_2 : (RO + R_2O) = 1 : 1,0648 und die Formel $SiO_2(Mg,Ca,Mn,Fe,H_2,K_2)$, das ist diejenige eines statt Fe Ca enthaltenden Anthophyllits. Die optischen Eigenschaften weichen von denen des letzteren indes erheblich ab.

SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	K_2O	H_2O	Summe
58,02	27,99	5,04	1,28	2,88	0,89	3,13	99,23.

(Bull. Acad. roy. Belgique **32**. 536; Z. Krystall. **30**. 84. Ref. GROTH.)
HAZARD.

C. Klein, *Über Leucit und Analcim und ihre gegenseitigen Beziehungen.* (Jahrb. f. Mineral. **11**. Beilageband. 475—553.)
HAZARD.

C. Claessen, *Über Dopplerit.* Dopplerit wird eine schwarze, elastische, fettglänzende M. genannt, welche im Moorboden als Zersetzungsprod. von Baumstämmen und Zweigen vorkommt. Vf. hat Proben dieses Minerals, welches aus einem oldenburgischen Hochmoor stammte, untersucht. Dasselbe ergab bei der Analyse:

Asche	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff:
8,27	52,96	4,67	34,10%

Die Zusammensetzung weicht kaum von der früher untersuchter Vorkommen ab. Auffallend ist nur das gänzliche Fehlen des Stickstoffs. Vf. hat auch eine Aschenanalyse ausgeführt; nach derselben war Kalk nur in Spuren vorhanden, so daſs die Auffassung von DEMEL, welcher einen in einem Torflager bei Aussee gefundenen Dopplerit für das Kalksalz von Humussäuren ansah, hier keine Bestätigung findet. (Chem.-Ztg. **22**. 523. 29/6. Berlin. Chem. Lab. d. Kgl. Landwirtschaftl. Hochsch.)
MEYER.

Alfonso Cossa, *Über die Anwesenheit von Tellur in den Eruptionsprodukten der Insel Vulkano (Lipari).* Vf. isolierte aus 3 kg stalaktitischer Ausscheidungen des Kraters auf der Insel Vulkano etwas mehr als 2 g reinen Tellurs; immerhin kommt letzteres dort in gröſserer Menge, wie das Selen vor. Er macht weiter auf die groſse Menge Fluor aufmerksam, die in jenem Krater enthalten ist. (Z. anorg. Ch. **17**. 205—6. 24/6. [4/3.] Turin.)
DÜSTERBEHN.

Wiktor Syniewski, *Über die Verdampfungswärme einiger Fraktionen des Erdöles von Kleczanys (Galizien).* Über die thermischen Eigenschaften der Destillationsprodd. der galizischen, als auch anderer Rohöle fehlen fast alle Angaben, obgleich Zahlen über die Verdampfungswärme der Erdölfraktionen neben ihren spezifischen Wärmen viele Berechnungen in der Technik und demzufolge vielleicht auch Verbesserungen im Baue der Apparate ermöglichen würden. Vf. hat nun, veranlaſst durch die Frage über den Bau eines kontinuierlichen Destillationsapp. für Erdöle,

dampfungswärmen einzelner Fraktionen derselben bestimmt und dabei einen enutzt, der aus einem Destillationskolben samt den hinzugehörigen Röhren- u. aus einem Kalorimeter besteht. Untersucht wurde ein Erdöl aus Kleczany, ch fraktionierte Dest. in zehn Fraktionen von je 20° innerhalb der Temperazen von 130—310° zerlegt wurde. Es ergab sich, wie schon PAWLEWSKI ge- , dafs höher sd. Fraktionen kleinere spezifische Wärmen besitzen. Die Verngswärme der einzelnen Fraktionen ist verhältnismäfsig klein, beträgt etwa und wird kleiner mit der Erhöhung der Siedetemperatur der Fraktionen. 0° erhielt Vf. anormale Werte, die beobachtete geringe Erhöhung der Verngswärme rührt wohl daher, dafs bereits über 190° eine teilweise Zers. der d. KW-stoffe in KW-stoffe von einfacherem Baue, deren Verdampfungswärme ist, eintritt. (Z. angew. Ch. **1898**. 621—23. 5/7. Techn. Hochsch. Lemberg. Prof. PAWLEWSKI.) ROTH.

Renault, *Die Mikroorganismen der Lignite.* Vf. hat die früheren Unterss. einkohlen und Cannelkohlen (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences vom 8. Juni d C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 491; C. **98**. I. 629) fortgesetzt und ge- dafs in den untersuchten Ligniten eine reichliche Menge Mikrokokken teils ren des in Zers. befindlichen Holzes, teils in einer Grundsubstanz, welche die efindlichen pflanzlichen und tierischen Organismen vereinigt, vorhanden ist. rundsubstanz hat eine gewisse Leichtflüssigkeit besessen, ihre B. ist vielleicht w. der Mikroben auf die Organismen zuzuschreiben. Die untersuchten Ligssen sich in wenig tiefen WW. gebildet haben, in welchen Infusorien leben h entwickeln konnten. Zahlreiche pflanzliche Trümmer: Holz, Blätter, etc. oft in sehr weit fortgeschrittenem Zersetzungszustand bilden die M. des (C. r. d. l'Acad. des science **126**. 1828—31. [20/6.*].) HESSE.

Purgotti und **G. Anelli**, *Analyse des Mineralwassers der K. Thermen von se in Bagno di Romagna.* 10 000 g des Mineralwassers enthalten an Gasen:

stoff	10 ccm	Methan	108 ccm
toff	54 ccm	CO_2	115 ccm

000 g des Mineralwassers enthalten in Lsg.:

mdicarbonat	0,1735	Chlornatrium	0,2116
mdicarbonat	11,0074	Bromnatrium	0,00093
msulfat	0,1325	Jodnatrium	0,00019
esiumchlorid	0,1187	Borax	1,1484
msulfat	0,1049	Kieselsäure	0,3060
mchlorid	0,0034	CO_2	0,2200
oniumchlorid	0,0585	Organische Substanzen . . .	0,0110

im. ital. **28**. I. 349—55. 25/6. [9/5.] Pavia. Univ.-Lab. f. allgem. Ch.) FROMM.

tro Spica, *Über „aqua aureliana" von Recoaro.* Das Mineralwasser enthält r:

CO_2	1,7664	Lithiumcarbonat . . .	merkl. Spuren
Sauerstoff	Spuren	Calciumdicarbonat . . .	0,419807
Stickstoff	0,002	Magnesiumdicarbonat . .	0,08417
. . . . .	0,00287	Ferrodicarbonat	0,03401
O_4	0,005068	Manganodicarbonat . . .	0,001189
. . . . .	0,006699	Calciumphosphat	0,0013
. . . . .	0,003720	SiO_2	0,0503
O_4	0,035223	Arsen, Kupfer, Blei, Aluminium, Jod, Strontium, organische Verbb.	Spuren
CO_3	0,07007		
O_3	0,010094		

von den verdünntesten bis zu den konzentriertesten Lsgg. allmählich aufste
Volumverminderung. Die Vff. untersuchen, ob sich auch der Verlauf der Ände
des optischen Verhaltens gleichmäfsig gestaltet. Die im Original tabellaris
gebenen Resultate ergaben, dafs die Drehungslinie im Gegensatz zu der An
von THOMSEN und SCHÜTT keine Kurven zweiten Grades, sondern eine dreim
brochene gerade Linie ist, u. zwar sowohl für das krystallwasserhaltige, wie f
wasserfreie Salz. Zum Schlufs wird noch erwähnt, dafs sich in eine frühere
der Vff. (Monatshefte f. Chemie **18**. 510; C. **97**. II. 993) ein Rechenfehler
schlichen habe. Die D. des *Rubidiumtartrats* beträgt nicht 3,538, sondern 2,65
ergiebt sich nunmehr, dafs beim Rubidiumtartrat keine Dilatation, sondern eine
tratkion auftritt, wodurch die Analogie in dem Verhalten dieses Salzes mit
des Kalium- u. Natriumtartrats vollständig hergestellt ist. Die Richtigkeit der
metrischen Werte ist durch diesen Fehler nur unwesentlich tangiert. (Monat
f. Chemie **19**. 161—70. 15/6. [21/4.*] Czernowitz. Chem. Lab. d. Univ.) Posn

Richard Přibram u. Carl Glücksmann, *Über den Zusammenhang zw
Volumänderung und dem spezifischen Drehungsvermögen aktiver Lösungen. (V
teilung.)* Ebenso wie beim Kaliumtartrat (siehe vorstehendes Referat) liefs sich
beim Natriumtartrat kein Maximum der Kontraktion innerhalb der erreichbaren
zentrationen nachweisen. Alle Lsgg. erleiden eine Volumkontraktion, die
gröfser wird, je konzentrierter die Lsg. ist. Dafs beim Natriumtartrat, umg
wie beim Kaliumsalz, die spezifische Drehung um so kleiner wird, je mehr die
zentration zunimmt, ist bereits bekannt. Die aus den polarimetrischen Beobacht
sich ergebende Drehungslinie für die Temperatur 20° und gelbes Licht verläuft
einheitlich, sondern ist dreiteilig (parisallaktisch). Dafs THOMSEN zur Annahm
einheitlichen Verlaufes der Drehungslinie gelangte, ist dadurch zu erklären, d
nur wenige Lsgg. von relativ weit auseinander liegenden Konzentrationen unters
Die Zahlenwerte THOMSEN's stimmen mit denen der Vff. gut überein. (Monat
f. Chemie **19**. 171—77. 15/6. [5/5.*] Czernowitz. Chem. Lab. d. Univ.) Posn

L. Tschúgaeff, *Untersuchungen über optische Aktivität. II. Mitteilung.* (
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 360; C. **98**. I. 875). Auch in der Reihe der l-Bo
ester zeigt sich, dafs die Molekularrotation der höheren Glieder der homo
Reihe konstant ist.

	$[\alpha]_D$ Grade	$[\mathfrak{M}]_D$	D^{20}_4.	Kp Gra
l-Borneol	— 39,0	— 60,0	—	—
Ameisensäureester . . .	— 40,46	— 73,6	1,0051	9
Essigsäureester	— 44,40	— 87,0	0,9855	10
Propionsäureester	— 42,06	— 88,2	0,9717	11
n-Buttersäureester . . .	— 39,15	— 87,8	0,9611	12
n-Valeriansäureester . .	— 37,08	— 88,2	0,9533	13
n-Caprylsäureester . . .	— 31,15	— 88,1	0,9343	17

Bei den Estern des β-Amyrins ist die Molekulardrehung des Essigesters
Palmitinsäureesters nahezu gleich. Die Ursache der Konstanz der Drehung
höheren Glieder homologer Reihen ist in einem allgemeinen Gesetz zu suchen,
welchem die Wirkung eines Substituenten auf die Drehung um so gröfser
näher er dem as. Kohlenstoffatom ist. Die Phenylgruppe übt auf die Drehung
sehr erheblichen Einfluſs. Wird sie durch mehrere CH_2-Gruppen von de
Kohlenstoffatom getrennt, so sinkt der Einfluſs; dagegen steigt er, wenn M
gruppen in die mit dem aktiven Kohlenstoffatom direkt verbundene Phenylg
eintreten. Dies folgt aus der folgenden Tabelle und aus Beobachtungen von

VANNE an Derivaten des l-Amylalkohols. Es wurden folgende Menthol-ersucht.

	$[\alpha]_D$ Grade	$[\mathfrak{M}]_D$	$D^{20}{}_4$.	Kp_{15}. Grade
l	— 50,0	— 78,0	—	—
lester	— 90,9	— 236,3	—	180
acetylester	— 69,57	— 190,7	0,9874	197
propionylester . .	— 56,21	— 161,9	0,9851	203
'lester	— 84,42	— 231,3	0,9972	191
ylester	— 87,94	— 241,0	0,9931	197
'lester	— 92,15	— 252,5	—	200
e Konstante der atischen Reihe . .	— —	— 157,8	—	—

die optische Wirkung eines inaktiven Substituenten um so gröfser ist, je dem as. Kohlenstoffatom ist, folgt auch aus den Unterss. an den meta-tiven *Xanthogensäureamylestern* I und II.

$$\mathrm{{}^{\prime}H_3 \atop {}_{}H_5}{>}C{<}{H \atop CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5} \qquad \text{II.}\; C_2H_5\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH_2{\atop}{H \atop }{>}C{<}{CH_3 \atop C_2H_5}$$

I. hat $[\alpha]_D$ +15,02°, $[\mathfrak{M}]_D$ +28,8 und $D^{20}{}_4$. 1,0184, während Ester II. 32°, $[\mathfrak{M}]_D^{a}$ +12,1 und $D^{20}{}_4$. 1,0167 besitzt. Der *Schwefligsäureamylester* $_{11}$), hat Kp_{15}. 172° und $[\alpha]_D$ +4,03°, $[\mathfrak{M}]_D$ +8,95 u. $D^{20}{}_4$. 0,9841. Es hat Falle der Schwefel gar keinen optischen Einflufs, da die Mittelkonstante atischen Ester mit zwei Amylgruppen 8,66 wäre. (Ber. Dtsch. chem. Ges. -82. 11/7. Moskau. Lab. d. Bakt. Inst.) BODLÄNDER.

B. **Davidson** und **A. Hantzsch**, *Physikochemische Untersuchungen über nsalze, Diazoniumhydrat und normale Diazotate.* Die Salze des Diazonium-erhalten sich wie Salze einer starken Base. Die Dissociation der Chloride, und Jodide wurde durch Zusatz der Halogenwasserstoffe ebenso stark be-wie die Dissociation von Alkalihaloiden. Der Temperaturkoeffizient der keit der Salze ist etwas gröfser als der der Natrium- und Kaliumsalze. Die der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung ist ebenso grofs, wie ame bei den Kalium- und Ammoniumsalzen. In alkoh. Lsg. ist Diazonium-twa ebenso stark ionisiert, wie Alkalihaloide. Aus der Leitfähigkeit der rde die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions $C_6H_5N_2$ bei 25° zu 45,7, bei 7 bestimmt. Die Lsgg. des Diazoniumhydrats wurden in bezug auf Leit-bei 0° untersucht. Daraus ergiebt sich die Affinitätskonstante des Diazo-ats bei 0° zu 0,123. Die Base ist also 70 mal stärker als Ammoniumhydrat s stärker als Piperidiniumhydrat, aber schwächer als die Alkali- und Tetra-oniumhydrate. Mit den aus der Leitfähigkeit berechneten Dissociations-ehen die aus der Verseifungsgeschwindigkeit bestimmten Zahlen qualitativ ing. Wegen der Zersetzlichkeit der Lsgg. der Base ist die Übereinstimmung n — 43% u. 33% — unvollkommen. Es enthält aber jedenfalls die Hydratlsg., = 128 zu etwa $^1/_3$ dissociiert ist, in ihrem dissociierten Teil nur Ionen nd OH.

nicht dissociierte Diazoniumhydrat hat sehr wahrscheinlich eine andere Struk-ler Formel $C_6H_5\cdot N:N$ entspricht. Die Ggw. des Syndiazohydrats in der

$$C_6H_5\cdot N:\underset{\textstyle OH}{\underset{|}{N}}$$

alischen Lsg. der freien Base ist ausgeschlossen, weil diese als S. reagierende der Base Diazoniumdiazotat geben müfste u. die Leitfähigkeit u. die Ver-

seifungsgeschwindigkeit ergaben, daſs Diazoniumdiazotat nicht in beträchtlicher in der Lsg. vorhanden sein kann. Wahrscheinlich enthält die rein wss. L Hydrats das Zwischenglied der Umwandlung von Diazoniumhydrat in Sy hydrat, die Verb. $\frac{C_6H_5}{HO}>N\cdot N<\frac{OH}{H}$. In Ggw. freier Alkalien bildet das $C_6H_5N_2OH$ Salze, verhält sich also wie eine S. Das kann nur der Fall sein sich die Base durch Einw. freier Alkalien fast vollständig in Syndiazohydr lagert. Eine solche Umwandlung einer starken Base durch Alkalien in eine S. anderen Basen, z. B. dem Piperidiniumhydrat nicht zu. Sie ist eine spezifische schaft der Diazoniumverbb. und durch Stereoisomerie zu erklären. Daſs das niumhydrat mit Natronlauge ein Salz giebt, folgt aus den Leitfähigkeitsbestim u. aus den Neutralisationswärmen. Wenn man das Chlorid der Base mit Ät versetzt, so erhält man eine fast ebenso starke Wärmetönung bei Zusatz des als bei Zusatz des ersten Moleküls Ätznatron. Auch die Änderung der Hy des Diazobenzolnatriums und des Natriumsalzes der Diazosulfanils. führt no zu dem Schluſs, daſs in der Lsg. die durch W. abgespaltene freie S. sich s die stereoisomere basische Diazoniumverb. umlagert. Diese Umlagerung erfo so stärker, je gröſser die Verdünnung ist; daraus erklärt sich die abnorm sta nahme der Hydrolyse bei der Verdünnung. Die beschriebenen Erscheinungen sich auf keinem anderen Wege befriedigend erklären, als durch die Verwan fähigkeit von Diazonium in Syndiazo- und durch die Stereoisomerie zwische malen und Isodiazokörpern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1612–48. 11/7.)

W. A. Tilden, *Neuere Untersuchungen über gewisse chemische Elemente xiehung zur Wärme.* JOLLY hat eine kalorimetrische Methode vorgeschlagen, auf der Kondensation von Dampf auf dem festen Körper beruht. Der Vf. h Methode angewandt, um eine genaue Prüfung des Gesetzes von DULONG un vorzunehmen. Er wählte *Kobalt* und *Nickel*, weil sie nahezu gleiches D. und sitzen, so daſs der Einwand wegfällt, daſs die Metalle sich nicht in vergleichba ständen befänden. Kobalt hat D^{21}_4. 8,718 u. die spezifische Wärme 0,10348, hat D^{21}_4. 8,790 u. die spezifische Wärme 0,10931. Der Unterschied ist weit als der Verschiedenheit der Atomgewichte entspricht. Es wurden ferner die fischen Wärmen von Gold und Platin, sowie von Kupfer u. Eisen verglichen. hat D^{18}_{18}. 19,227, Platin hat D^{18}_{18}. 21,323, Kupfer D^{20}_{20}. 8,522, Eisen D^{18}_{18} Die spezifischen Wärmen sind für Au 0,03035, Pt 0,03147, Cu 0,09232 u. Fe 0,0 Die Atomwärmen sind 5,94, 6,05, 5,83, 6,13. Die Unterschiede sind also a nahestehenden Elementen ziemlich groſs, und das Gesetz von DULONG u. PE nur angeändert. (Chem. News **78**. 16—18. 8/7.) BODLÄN

A. Ponsot, *Isotherme irreversible Umwandlungen eines Gemisches, Entwi der Bedingungsgleichung des Gleichgewichtes.* Der Vf. kommt zu dem Ergebn das Massenwirkungsgesetz von GULDBERG u. WAAGE nicht theoretisch bewie sondern empirischen Charakter besitze. Insbesondere sei die von VANT' H machte Annahme, daſs in den gasförmigen und gelösten Gemischen die ak eines Bestandteils in zwei im Gleichgewicht befindlichen Systemen dieselbe sei, wegs a priori richtig und nur angenähert war. (C. r. d. l'Acad. des scienc 49—52.) BODLÄN

James Walker und **John S. Lumsden**, *Bestimmung von Molekulargewic Modifikation von Landsberger's Siedepunktsmethode.* (J. Chem. Soc. London bis 511. Juni. DUNDEE, Univ. College. — C. **98**. II. 8.) BODLÄN

Anorganische Chemie.

helot, *Über die Reaktion zwischen freiem Wasserstoff und Salpetersäure.* wie früher (Ann. chim. Phys. [7] **13**. 64; C. **98**. I. 11. 308) eingehend worden ist, Wasserstoff auf reine H_2SO_4 unter B. von SO_2 schon bei ge- r Temperatur einwirkt, haben H und HNO_3 weder in der Kälte, noch bei ıd eine Einw. auf einander, selbst unter Bedingungen, bei welchen die HNO_3 ı unter Entw. von O zers. Diese Entw. von O aus HNO_3 findet bei 100°, t in der Kälte u. im Dunkeln statt. In der Kälte kann sie bei Einw. des :folgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 27—29. [4/7*.].) HESSE.

ıelot, *Über die Zersetzung der Salpetersäure durch Wärme bei wenig hohen ıren.* Vf. teilt einige Verss. mit, aus welchen hervorgeht, daſs die *Salpeter-* lche bei gewöhnlicher Temperatur unzers. längere Zeit in der Dunkelheit rt werden kann, beim Erhitzen auf 100° zum Teil nach der Gleichung: $= 2NO_2 + O + H_2O$ zers. wird. Die Zers. ist wegen der B. des W., und HNO_3 beim Erhitzen nicht oder nur sehr wenig zers. wird, eine begrenzte. cht diese Begrenzung und auch die umgekehrte Rk. eingehender u. a. auch ıochemischen Standpunkte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 83—88. [11/7.*].) HESSE.

iam Crookes, *Über die Stellung von Helium, Argon und Krypton im er Elemente.* Der Vf. ordnet die Elemente nach ihrem Atomgewicht auf nlichen Kurve, die aus sechs übereinander liegenden S-förmigen Linien Von ihnen liegt keine in einer Ebene, sondern ist so gebogen, daſs die t allmählich auf das Niveau des Anfangs der unteren acht fällt. An den ıstellen finden sich die inaktiven Elemente, Helium zwischen H u. Li, Neon icht 22) zwischen F und Na, Argon zwischen Chlor und Kalium, Krypton icht 80) zwichen Brom und Rubidium. (Proc. Royal Soc. London **63**. 408 2/6. [9/6.*].) BODLÄNDER.

ıelot, *Bemerkungen über die Reaktion zwischen Wasserstoff und schwefliger d über den nascierenden Zustand.* Die trockenen Gase Wasserstoff und ioxyd reagieren miteinander auch bei 280° nicht, wohl aber, unter B. von chwefel, wenn man das Gemisch durch ein rotglühendes Rohr leitet. Bei hoher Temperatur kann man hierbei auch Schwefelwasserstoff erhalten. ı. Schwefelwasserstoff entstehen schnell, wenn man ein trockenes Gemisch erstoff und Schwefeldioxyd an der Luft entzündet. Sonnenlicht bewirkt Rk. der feuchten Gase miteinander. Bei 150—180° zersetzt sich eine wss. Schwefeldioxyd auch ohne Wasserstoff von selbst in Schwefel u. Schwefels. Lsg. von Schwefeldioxyd in absolutem A. fällt nach längerer Aufbewahrung ganz angefüllten Flasche krystallisierter Schwefel. Die Fl. enthält auſser efeldioxyd Aldehyd, zeigt aber keinen Merkaptangeruch. — Der Vf. erinnert 's er seit 1864 die Ansicht verteidigt, daſs die besondere Wirksamkeit eines nascierenden Zustand, z. B. die Einw. von Wasserstoff, der aus Zink und entwickelt wird, auf Schwefeldioxyd unter B. von Schwefelwasserstoff, rückzuführen ist, daſs hierbei eine Rk., die Wärme verbraucht oder zu wickelt, durch eine gleichzeitig verlaufende Rk. befördert wird, bei der viel ei wird. Bei der Rk. $SO_2 + 3H_2 = 2H_2O + H_2S$ werden 51,8 Cal. frei; memenge würde nicht ausreichen, den Eintritt der Rk. bei gewöhnlicher ır herbeizuführen. Kommt aber noch die Wärme der Einw. von Zink auf , 37,9 Cal., hinzu, so findet die Rk. bei gewöhnlicher Temperatur statt. m. Phys. [7] **14**. 289—93. 2/7.) BODLÄNDER.

Henry Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Calciumhydrürs.* kryst. Ca (vergl. Seite 261) wird in einer Röhre mit reinem H unter einen von 30—40 cm H_2O eingeschlossen u. erhitzt. Bei Dunkelrotglut verbrennt in der Wasserstoffatmosphäre. Das Gas wird schnell absorbiert unter B. eine Substanz. Wenn man mit 1—2 g Ca operiert, so kann man die Rk. in ein röhre vornehmen. Bei der grofsen Wärmeentw. wird das Glas an einigen unter Ausscheidung von wenig Si angegriffen. In Nickelschiffchen darf ma mehr als 5—6 g Substanz anwenden, es bildet sich dann oft eine Legierung und Ca. Enthält der H Stickstoff, so wird das Hydrür graugelb und giebt Zersetzung NH_3. — Das *Calciumhydrür*, CaH_2, ist eine weifse M., D. 1,7 geschmolzen einen krystallinischen Bruch zeigt. Bei 600° im Vakuum ist es Im Chlorstrom verändert es sich in der Kälte nicht sichtlich, bei höherer Tem wird es mit leuchtender Flamme verbrannt unter B. von $CaCl_2$. Mit Br t lebhaftere Rk. ein, desgl. mit Jod. An der Luft erhitzt, ändert das Calciu sein Aussehen nicht. Verd. H_2SO_4 wirkt sehr heftig ein. Wasser wird v Hydrür lebhaft unter B. von Kalk und H zers. Über andere Rk. der Ver Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 29—34. [4/7*.].)

G. Urbain, *Über die aus Monazitsanden herrührenden Yttererden.* In Arbeiten ist dargelegt worden, dafs man beim Fraktionieren der Ytterer untere Grenze mit dem Atomgewicht ca. 97 erhält. Vf. hat früher angen dafs in dieser von Schützenberger und Boudouard zuerst angegebene tionierungsgrenze im wesentlichen Yttrium vorliege. Es ist jetzt gelungen, a Fraktion Yttrium mit dem Atomgewicht 89 u. Erden der Terbingruppe, dere gewicht 151,4 erreicht, zu isolieren. Aus den Endfraktionen der Äthylsulfate nur noch Yttrium, Erbium und Ytterbium enthalten, konnte bei Abwesen Terbinerden durch Fällen mit NH_3 leicht Yttrium mit dem Atomgewicht ca. gefällt werden. Hieraus wurde es sehr wahrscheinlich, dafs durch mehrfach tionieren der ersten Fraktionierung der Äthylsulfate (Atomgewicht ca. 97), die erden sich in den ersten Krystallisationen ansammeln müssen. Der Vers. b diese Annahme. Nach einer hinreichenden Anzahl von Krystallisationen zei in Oxyde verwandelten Fraktionen Färbungen, welche von dunkelorange bis schwach rosaweifs (Ende) variierten. Die letzteren enthielten eine Spu erden, welche durch Krystallisation der Oxalate aus HNO_3 entfernt wur letzten Mutterlaugen dieser Fraktionierung ergaben ein Yttrium mit dem wicht 89. Hieraus folgt, dafs die aus den Monazitsanden gewonnene Ytte wesentlichen Yttrium mit dem Atomgewicht 89 enthält, und dafs ein Ele dem Atomgewicht 97 oder 100 darin nicht vorkommt. (C. r. d. l'Acad. des **127**. 107—8. [11/7*.] Lab. v. Friedel.)

W. Muthmann u. **H. Rölig**, *Über Trennung der Ceritmetalle und die keit ihrer Sulfate in Wasser.* Zur Darst. von reinem Lanthansulfat aus Mutt von der Cerdarst. und aus käuflichem Didymcarbonat wird ein Verf. bes Cer wird von den übrigen Erden durch Oxydation mit Permanganat in G Zinkoxyd getrennt, wobei das Dioxyd fast rein ausfällt. Aus den neutralen lsgg. der übrigen Erden fällt Magnesia zunächst alles Didym aus, währ Lanthan erst den späteren Ndd. beimengt. Man setzt so lange Magnesia zu Lsg., bis das Filtrat keine Spur eines Absorptionsstreifens mehr aufweist, dann mit Ammoniumoxalat das Lanthan. Das wasserfreie *Lanthansulfat* l. in allen Verhältnissen in W. Die Lsg. ist aber übersättigt in bezug auf das $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Neben W. ist kein anderes Hydrat beständig. Es lösen W. bei 0° 3,02, bei 14° 2,55, bei 100° 0,70 Gewichtsteile $La_2(SO_4)_3$. Di Magnesia abgeschiedene Gemisch von Neodym- und Praseodymoxyd wurd

rationen völlig vom Lanthan befreit u. in das Sulfatgemisch übergeführt. *ulfat* enthielt etwa 30% Praseodymsulfat und 70% Neodymsulfat. Auch ch giebt mit W. bei 0° eine sehr konz. Lsg., die aber in bezug auf das W. stabile Oktohydrat übersättigt ist. Die gesättigten Lsgg. dieses halten bei 0° 14,2, bei 14° 12,52, bei 100° 2,30 Tle. $Di_2(SO_4)_3$ auf sser.

Neodym und anderen Verunreinigungen völlig freies *Praseodymsulfat* lls zur Unters. Bei Temperaturen wenig oberhalb 0° besteht ein Hydrat W., das äufserst dünne Nadeln bildet und sich schnell bei Zimmer- in das Oktohydrat verwandelt. Letzteres, $Pr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, bildet , monokline Krystalle, die denen des Didymgemisches isomorph sind. 75° in das Pentahydrat, $Pr_2(SO_4)_3 + 5H_2O$, über, welches in dünnen tallisiert. Es lösen 100 Tle. W. bei 0° 19,80, bei 18° 14,05, bei 75° $_2(SO_4)_3$ in Ggw. des Oktohydrats, und bei 85° 1,6, bei 95° 1,00 Tle. Ggw. des Pentahydrats. Vom *Neodymsulfat* scheint nur ein Hydrat $- 8H_2O$ zu existieren, das dem entsprechenden Praseodymsalz isomorph n 100 Tle. W. bei 0° 9,41, bei 16° 7,20, bei 100° 2,31 Tle. $Nd_2(SO_4)_3$. — en Sulfate der untersuchten Erden zeigen gröfsere Unterschiede in der als die Sulfate von Kobalt und Nickel, so dafs es möglich ist, durch iederholte Krystallisation Neodymsulfat von Praseodymsulfat zu trennen. chem. Ges. **31**. 1718—31. 11/7. München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch.)
BODLÄNDER.

lot, *Über die Zersetzung des Wassers durch Chromoxydulsalze und über ung dieser Salze zur Absorption von Sauerstoff.* Die Chromoxydulsalze bekanntlich sehr begierig O und werden daher in der gasometrischen fach benutzt. Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs nur absolut säurefreie lsalzlsgg. gebraucht werden dürfen. Bei Ggw. von geringen Mengen der Chromsalzlsg., wie sie z. B. durch Reduktion von Chromalaun mit l oder durch Lösen von Chromoacetat in HCl gewonnen wird, tritt eine g. und B. von Wasserstoff ein. Schüttelt man nun Gase, um dieselben efreien, mit dieser Lsg., so mischt sich etwas H unter die Gase. Eine kann also weder bei genauen eudiometrischen Analysen, noch zur ab- igung von Gasen mit Ausnahme des H gebraucht werden. (C. r. d. sciences **127**. 24—27. [4/7*.].)
HESSE.

gé, *Einwirkung einiger Carbonate auf Chromacetat.* (Bull. Soc. Chim. . 552—54. 5/7. — C. **98**. II. 263.)
HESSE.

Job, *Über die Oxydationsformel der Kobaltsalze in alkalischer Lösung.* von Kobaltsalzlsg. zu einer $KHCO_3$-Lsg. erhält man eine klare, rosenrot Bei Zusatz von H_2O_2 oder Bromwasser färbt die Lsg. sich grün. Der s dieser Rk. ist noch nicht aufgeklärt. Die Anwendung des früher (s. d. hster Nummer) beschriebenen Ferroreduktors ergiebt die Lsg. der Frage. an die grüne Lsg. mit diesem Eisenreagens, so wird sie sofort reduziert t. Vf. legt dar, auf welchem Wege er nachgewiesen hat, dafs die Einw. uf die Kobaltsalzlsg. nach folgender Gleichung verläuft:

$$2[(CO_3H)_2Co] + H_2O_2 = Co_3(OH)_4 \cdot (CO_3H)_2 + 2CO_2.$$

eser Rk. kann eine schnelle Bestimmungsmethode für Co auch in Ggw. Fe hergeleitet werden. Ni wird unter diesen Bedingungen nicht oxydiert rrisalz durch Ferropyrophosphat nicht reduziert. Man verfährt in folgen- Die Co-haltige Lsg. wird in eine mit überschüssigem H_2O_2 versetzte g. gegeben, einige Minuten erwärmt und der fixierte O mittels des Eisen-

reagens und Jod bestimmt, wodurch die Menge des Co gegeben ist. Di
kann auch ohne andere Reagenzien als Fe und Co gemacht werden: Die
Kobaltlsg. geht von grün nach rot, wenn man die Lsg. in den Ferroreduk
Ist dieser oxydiert, so genügen einige Tropfen Kobaltlsg., um den Umschla
nach grün zu bewirken. Man kann also Kobalt direkt durch Eisen bestim
genügt, mittels des Ferroreduktors die unbekannte Kobaltlsg. mit einer Fl
kanntem Gehalt zu vergleichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 100—3.
Ecole Normale supér.)

W. Muthmann und **L. Stützel**, *Über Doppelthiosulfate von Kupfer und*
Während bei den Doppelthiosulfaten von Cu u. Na wegen der Isomorphie d
Metalle in ihren Salzen isomorphe Mischungen entstehen, so dafs fast jeder
andere Salze beschrieben hat, liegt beim Kalium mangels der Isomorphie n
wegen gröfserer Beständigkeit der Verbb. die Sache einfacher. Es waren nur
Salze aufzufinden: 1. *Kaliumcuprithiosulfat*, $Cu(S{\cdot}SO_3K)_2$; B. aus 80 g K_2
20 g $CuSO_4$ in 1 l W. Feine, farblose Nädelchen von gerader Auslösch
schwacher Doppelbrechung. In W. ll.; an der Luft ziemlich beständig. T
mit verd. NaOH nur schwach (als Salz einer komplexen S. $Cu(S{\cdot}SO_3H)_2$
Lauge liefert CuO; Ferrocyankalium giebt Cupriferrocyanid u. H_2S in neutr
kolloidales CuS. — 2. *Kaliumcuprothiosulfat.* Die Lsg. von 10 g $CuSO_4$ u.
$K_2S_2O_3$, auf ca. 200 ccm gebracht, färbt sich intensiv gelb u. scheidet ab:
$2K_2S_2O_3 + 2H_2O$; gelbe Prismen. Giebt beim Krystallisieren aus W. ei
$Cu_2S_2O_3{\cdot}2K_2S_2O_3 + 4H_2O$, Körnchen, die aus feinen Nadeln bestehen.
beider Salze ist identisch; giebt mit NaOH Cu_2O, mit Ferrocyankalium
Cuproferrocyanid. Sie sind wahre Doppelsalze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**.
1735. 23/6. [11/7.*] München. Lab. der Akad. der Wissensch.) R.

L. A. Hallopeau, *Einwirkung von Wasserstoff auf Kaliumparawolfram*
Kaliumparawolframat in H-Strom erhitzt, so entsteht bei niederer Temperat
Wolframdioxyd und blaues Wolframoxyd. — Bei höherer Temperatur ent
Verbindung $K_2O{\cdot}WO_3 + WO_2{\cdot}WO_3$, kleine, rotviolette Prismen mit kupfer
Reflex. Die Verb. scheint mit dem von **Laurent** erhaltenen Prod. ide
sein. — Bei lebhafter Rotglut wird diese Verb. unter B. von metallischem
reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 57—58. [4/7*.] Sorbonne. Lab. f
Chemie.)

Albert Granger, *Über die Bildung von Wolframblau welches von der*
der Wolframate im Porzellanglühofen herrührt. Beim Erhitzen von Porze
einer Schicht eines Gemenges von Barium- u. Natriumwolframat ($M_2O{\cdot}4W$
1250° im Reduktionsfeuer erzielte Vf. blaue Färbungen, welche vom Hel
Indigo gingen, deren Ton sich je nach der angewandten Menge ändert.
l'Acad. des sciences **127**. 106—7. [11/7*.].)

A. Joly und **E. Leidié**, *Einwirkung der Hitze auf die Alkalidoppeln*
Metalle der Platingruppe: Rhodiumverbindungen. Beim Erhitzen von *Kalium*
nitrit, $Rh_2(NO_2)_6{\cdot}6KNO_2$, auf 440° (Schwefeldampf) entsteht eine *Kalium*
verbindung, $6RhO_2{\cdot}K_2O + 6-8H_2O$, aus *Natriumrhodiumnitrit*, $Rh_2(NO_2)_6{\cdot}$
wird die *Natriumrhodiumverbindung*, $8RhO_2{\cdot}Na_2O + 11-12H_2O$, aus
rhodiumnitrit, $Rh_2(NO_2)_6Ba_3(NO_2)_6$, in gleicher Weise die *Bariumrhod*
$12RhO_2{\cdot}BaO + 15-16H_2O$ erhalten. Diese Rkk. sind ein Beweis für die
eines *Rhodiumoxyds* RhO_2 und für die saure Natur desselben. Die B. dies
Salze kann durch eine der beiden folgenden Formeln dargestellt werden:

$3[Rh_2{\cdot}(NO_2)_{12}K_6] = (6RhO_2K_2O) + 6KNO_2 + 10KNO_3 + 3N + 17$
$3[Rh_2(NO_2)_{12}K_6] = (6RhO_2{\cdot}K_2O) + 4KNO_2 + 12KNO_3 + 5N + 15$

e sind ein weiterer Vergleichspunkt zwischen dem Rhodium und dem lt und Mangan. Denn die Rhodite sind den Chromiten, Kobaltiten u. von Rousseau analog. Die Darst. der Rhodite ist ein weiterer Beweis emeinen Charakter der für die analogen Elemente Rhuthenium und its nachgewiesene B. von Superoxyden aus Doppelnitriten beim Erhitzen. ad. des sciences **127**. 103—6. [11/7*.].) Hesse.

rgules, *Auflösung von Platin und Gold in Elektrolyten*, Unter Umer denen Platin und Gold durch den Primärstrom einer galvanischen gel. werden, gelingt es, beide Metalle in Lsg. zu bringen, wenn man schaltet, dafs die Edelmetallelektrode für den Primärstrom von zwei ode, für den Öffnungsextrastrom eines Selbstunterbrechers oder eines Kathode ist. Der Strom kann allein das Metall nicht in Lsg. bringen, enn er oft unterbrochen, u. die Zelle inzwischen kurz geschlossen wird, olarisationsstrom abfliefst. Der Vf. nimmt an, dafs der Extrastrom das letalls lockert, und dafs das so aufgelockerte Metall leichter als sonst rom der Batterie in Lsg. gebracht wird. Ein Daniell in Kombination stunterbrecher genügt nicht, um das Metall in Lsg. zu bringen. Es in Lsg. gebracht als Salzs., Schwefels., Salpeters., Kali- oder Natron-Lsgg. von Salpeter, Chlornatrium und Chlorammonium als Elektrolyten d ging ebenfalls in SS. und in Alkalien in Lsg. Die alkal. Lsgg. sind sauren sehr lichtempfindlich, so dafs sich beim Stehen im Tageslicht idet. Harte Retortenkohle zeigte bei gleicher Versuchsanordnung sehr ubung. (Wiedemann's Ann. **65**. 629—34. Wien-Döbling.) Bodl.

Organische Chemie.

eyrat, *Über die bromierende Einwirkung des Aluminiumbromids in der eihe.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 109—11. [11/7*.] — C. **98**. I. Hesse.

eyrat, *Einwirkung von Chlor auf Äthylenchlorid in Gegenwart von lorid. Chlorierung des Acetylens.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. — C. **98**. II. 174.) Hesse.

elon, *Über eine krystallisierte Verbindung des Acetylens mit Kupfer-* der Einw. von HCl auf feuchtes Acetylenkupfer unter Abkühlung findet ohne merkliche Gasentw. statt. Beim Erwärmen erst bildet sich Acetylen. o annehmen, dafs intermediär eine durch Wärme zers. Verb. von Acetylen rür entsteht. Diese Verb. kann durch Einleiten von Acetylen in eine Lsg. von in HCl oder in eine wss. oder alkoh. Lsg. von Kupferchlorid in Ggw. von Cu rden. Die Verb. hat die Zus. $C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2$, krystallisiert in orthorhom-en, welche an feuchter und trockener Luft, in Ggw. von CO_2 und N erden. Zur Isolierung müssen die Krystalle nach dem Dekantieren der nit A. u. dann mit wasserfreiem, kaltem, mit Acetylen gesättigtem Ä. d in einem Acetylenstrom getrocknet werden. Unter diesen Bedingungen rystalle unzers. und farblos. Beim Erwärmen wird die Verb. ohne sociiert, W. u. Alkalichloridlsgg. zers. die Verb. unter B. von Acetylen violettpurpurnen Nd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1810—12. Hesse.

astelon, *Über eine neue Verbindung des Acetylens mit einem Kupfer- n der Formel* $C_2H_2Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O$. Läfst man auf die Verb. $C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2$

(vorst. Ref.) luftfreies W. einwirken, so entsteht eine in violetten Krystall
lisierende *Verbindung* $C_2H_2Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O$ nach der Gleichung:

$$2(C_2H_2Cu_2Cl_2) + H_2O = C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O + C_2H_2 + 2HC$$

Die bei der Darst. und Isolierung der Verb. zu beobachtenden Mafsreg
vom Vf. genauer beschrieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 68—69. [4/7

Ossian Aschan, *Nachweis von Diisopropyl im Petroleumäther aus*
Vf. bereits gezeigt hat (Chemiker-Zeitung **21**. 288; C. **97**. I. 1153), best
70° sd. Anteil des russischen Petroleums aus Paraffinkohlenwasserstoffen
Struktur; jetzt hat er gefunden, dafs die Fraktion 57—59° aus *Diisopropyl*,
$CH(CH_3)_2$, besteht. Die Identität mit dem früher von SCHORLEMMER u.
durch Einw. von Na auf in etwas wasserhaltigem Ä. gel. Isopropyljodid,
dargestellten KW-stoff wurde erwiesen durch Bestimmung der physikali
stanten und durch die Prodd. der Einw. von Cl, welche im wesentliche
tert. Monochlorid, $(CH_3)_2CCl \cdot CH(CH_3)_2$. ($D^{22}$. 0,8769; Kp. 117—119°; cf
LIEBIG's Ann. **196**. 124; C. **79**. 293) u. geringeren Mengen des sekundäre
$(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$ vom Kp. 123—125° bestanden. — Mit Chlor
$Cl \cdot SO_2 \cdot OH$, reagiert das Diisopropyl schon bei gewöhnlicher Tempera
unter B. eines Öles, das zugleich fuselartig und sulfidartig riecht, sich a
grün, in Ggw. von verd. S. rot färbt und $KMnO_4$ momentan reduziert.
chem. Ges. **31**. 1801—3. 11/7. [28/6.] Univ.-Lab. Helsingfors.) S

Assian Aschan, *Über das Vorkommen von Methylpentamethylen im ka*
Petroleumäther. Der im Jahre 1888 von MARKOWNIKOW und SPADY (J
phys.-chem. Ges. **20**. 118) aus der um 70° sd. Fraktion der kaukasisch
isolierte KW-stoff C_6H_{12} wurde durch spätere Unterss. von MARKOWN
KONOWALOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1234; C. **95**. II. 82), MAR
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1222; C. **97**. II. 195), sowie KIŻNER (Journ.
chem. Ges. **29**. 210; C. **97**. II. 345; J. pr. Chem. [2] **56**. 364; C. **98**.
identisch mit dem WREDEN'schen sogen. Hexahydrobenzol u. als *Methylpen*
der Formel $\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ | \\ CH_2—CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_3$ erkannt. — Eine weitere Bestätigung d
ist jetzt durch die Beobachtung des Vf.'s gegeben, dafs dieser KW-stoff b
stündigen Kochen mit rauch. Salpeters. reichliche Mengen *Bernsteinsäur*
$CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, liefert, neben *Essigsäure*, $CH_3 \cdot COOH$, und kleinen C
eines indifferenten, in W. unl. Körpers, der bei 185—187° schm. und in
ll. ist. — Erhitzt man das Methylpentamethylen mit etwas schwächerer
so erhält man eigentümlicherweise nicht unbeträchtliche Mengen *Nitroben*
NO_2, neben Essigs.; Vf. warnt deshalb davor, aus dem Auftreten aromatis
kohlenwasserstoffe bei der Nitrierung von Petroleumfraktionen oder ähnlichen
ohne weiteres auf das Vorhandensein von aromatischen KW-stoffen in
suchten Material zu schliefsen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1803—6. 1
Lab. d. Univ. Helsingfors.) S

Rubin Blank, *Eine neue, allgemeine Synthese von Indigofarbstoffen*
beruht darauf, dafs Alphylaminomalonsäureester, $Ph \cdot NH \cdot CH(CO_2R)_2$, die
aus Chlor- oder Brommalonestern und aromatischen Aminen erhält, bei
auf Temperaturen über 200° A. abspalten und Indoxylcarbonsäureester
letztere geben beim Kochen in alkal. Lsg. CO_2 ab unter B. von Indoxyl (I
sich schon durch den Luftsauerstoff leicht zu Indigo (III.) oxydiert. Der
der Indoxylss. in die Indigofarbstoffe erfolgt so wenig schwierig, dafs ma
umgehen und direkt auf der Faser entwickeln kann (vgl. DRP. 85071 der

Sodafabrik). — *Anilidomalonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(COOC_2H_5)_2$. mischt 1 Mol. Brommalonsäureester mit 2 Mol. Anilin, läſst 1—2 Tage ie M. zu einem Krystallbrei erstarrt ist, schüttelt dann, um das Anilin-, mit angesäuertem W. gut durch, wäscht das hierbei zu Boden sinkende in gleicher Weise und läſst es dann erstarren. Farblose oder schwach rystalle aus verd. A., F. 45°; ll.; geht beim Erhitzen auf 260—265° in

.	II.	III.
$CH \cdot CO_2R$	$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>CH_2$	$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C{=}C<\begin{matrix}HN\\OC\end{matrix}>C_6H_4$

äthylester, $C_8H_6NO(COOC_2H_5)$ über (vergl. BAEYER, Ber. Dtsch. chem. 2; C. **81**. 691), den man aus der in A. aufgenommenen Schmelze, aus sich beim Abkühlen zunächst gelbe Krystalle eines hochschm. Neben-iden, durch Wasserzusatz fällt und aus verd. A. umkrystallisiert. — *onsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, schm. bei 55° u. ist ll. *laminomalonsäureäthylester*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, entsteht beim igen Erhitzen von 2 Mol. β-Naphtylamin mit 1 Mol. Brommalonester auf ade; Nadeln aus A., F. 88°; ll. — *p-Tolylindoxylsäureäthylester*, $CH_3 \cdot$ OC_2H_5, farblose Krystalle, F. 155—156°; unl. in W., Lg.; ll. in A., Bzl., im Durchleiten von Luft durch seine alkal. Lsgg. bildet sich *p-Tolyl-*

IV.	V.
$\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}HN\\OC\end{matrix}>C_6H_3 \cdot CH_3$	$C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}HN\\OC\end{matrix}>C_{10}H_6$

der dem gewöhnlichen Indigo (III.) sehr ähnlich, doch leichter l. ist; wefels. löst sich der Farbstoff mit schwach gelber Farbe, die beim Er-r B. von p-Tolylindigosulfosäure in ein grünliches Blau übergeht. — *oxylsäureäthylester*, $C_{12}H_8NO \cdot COOC_2H_5$, durch Erhitzen des Naphtyl-sters auf 230° gewonnen, schmilzt bei 158° und wird in alkal. Lsg. in *igo* (V.) übergeführt. Dieser Indigo, den WICHELHAUS (DRP. 69636; hem. Ges. **26**. 2547; C. **93**. II. 783) bereits aus β-Naphtylamin und largestellt hat, zeigt in alkoh. Lsg. im auffallenden Licht eine blaue, im n eine grüne Farbe; seine Lsg. in konz. Schwefels. ist schön grünlich- (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1812—17. 11/7. [30/6.] Organ.-chem. und em. Lab. d. Techn. Hochsch. Charlottenburg. [1895—96.].) STELZNER.

lier, *Verseifungsschnelligkeit der Phosphorsäureester*. Um die Bestän-rei Phosphorsäureester desselben Alkohols untereinander zu vergleichen, . von 1 Mol. der betreffenden Ester in 10 l W. (ca. 555 Mol. W.) auf Es ergiebt sich aus diesen Verss. folgende Verseifungsschnelligkeit, d. h. er in einer Stunde zers. Moleküle einer Lsg., welche 1 Mol. enthält:

	Verseifungsschnelligkeit durch W. bei 88°		
	$R = CH_3$	$R = C_2H_5$	$R = C_3H_5$
. . . . .	0,0632	0,0114	—
. . . . .	0,0036	0,0015	0,0191
. . . . .	0,0056	0,0032	0,0055

hylester zers. sich schneller, als die entsprechenden Äthylester. Bei der es Trimethylphosphats spaltet sich die erste Methylgruppe am schnellsten

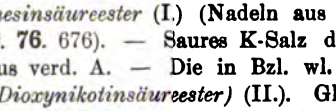
die zweite am langsamsten ab, die dritte mit einer dazwischen liegenden keit. Dasselbe findet bei den Äthylestern statt. Der Monoallylester zei gegen langsamer, als der Diallylester. Die Schnelligkeit der Zers. wechse der Temperatur. Bei 44° ist sie etwa 100-mal kleiner, als bei 88°. Be seifung mittels Baryt ergab sich, dafs der neutrale Ester durch Basen vie als durch W. verseift wird. Dagegen werden die sauren Ester durch W zerlegt, als durch Basen. Die Salze der sauren Phosphorsäureester sind i alkal. Lsg. selbst bei 90° unzersetzlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **1** 115. [11/7.*.].)

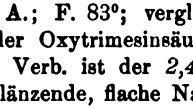
E. E. Blaise, *Neue Synthese der Dimethyl-3.3-pentandisäure-1.5.* Chim. Paris [3] **19**. 559—62. 5/7. Lab. v. Friedel. — C. **98**. I. 1170.)

G. Errera, *Kondensationsprodukte aus Acetondicarbonsäureester u ameisensäureester.* Bei der Einw. von Orthoameisensäureester, CH(OC β-Ketonsäureester entstehen nach Claisen (Liebig's Ann. **297**. 1; C. 889) Kondensationsprodd. bei Ggw. von Acetylchlorid durch Rk. mit der bei Ggw. von Essigsäureanhydrid durch Rk. mit CH_2-Gruppen der Keto Nach erstem Verf. erhielt Claisen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1005; C. aus Acetondicarbonsäureester, $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, und Or ester den Ester $C_2H_5O_2C \cdot CH : C(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$; bei Anwendung beobachtete Vf. folgendes: Kocht man je 1 Mol. Acetondicarbonsäureeste ameisensäureester eine Stunde mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid, destilliert unter 120° Siedende ab und fügt zu dem erkalteten Rückstand konz. ws entsteht ein dicker, gelber Brei, der aus zwei Verbb. besteht, die sich na satz von HCl mittels Bzl. trennen lassen. Die in Bzl. ll. Substanz ist *mesinsäureester* (I.) (Nadeln aus A.; F. 83°; vergl. Ost, J. pr. Chem. C. **76**. 676). — Saures K-Salz der Oxytrimesinsäure, $C_9H_5KO_7$. Faser aus verd. A. — Die in Bzl. wl. Verb. ist der *2,4-Dioxypyridin-5-carbo (Dioxynikotinsäureester)* (II.). Glänzende, flache Nadeln aus W., bezw. I A. oder Blättchen aus Bzl.; F. 213° unter Zers.; wl. in Bzl., W., leic unter Salzbildung in konz. SS. u. verd. Alkalien l.; die Salze mit SS. w W. zerlegt. — Ba-Salz, $(C_8H_8NO_4)_2Ba + 6H_2O$. Krystallinische Flocke

I.

II.





150° wasserfrei; längeres Kochen mit W. zers. das Salz. — Der Ester re mit $NH_2 \cdot OH$; die wss. Lsg. wird von $FeCl_3$ braunrot gefärbt. — Mono $C_5H_2N(OH)(O \cdot COCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, durch Kochen mit Essigsäureanhydri glänzende, flache Nadeln aus A.; kleine, dicke Krystalle aus viel Bzl.; F. wird von sd. W. gelöst und langsam verseift. — *Monobromdioxynikoti* $C_5HBrN(OH)_2 \cdot CO_2C_2H_5$, aus der k. wss. Lsg. des Esters durch Bromw schieden; derbe Nadeln aus verd. A., die sich am Licht gelb färben und verkohlen; unl. in W., Bzl., Lg. — *2,4-Dioxypyridin-5-carbonsäure (D säure)* $C_5H_2N(OH)_2 \cdot COOH$, durch kurzes Kochen des Esters in wss. alk stellt. Äufserst feine, mikr. Nädelchen aus sehr viel W.; F. ca. 310°; sw Schwefels. unzers. l. — *Monobromdioxynikotinsäure*, $C_5HBrN(OH)_2 \cdot CO$ Verseifung ihres Esters (s. o.) erhalten. Krystallinisches Pulver aus A.; ca. 250°; fast unl. in W. — *2,4-Dioxypyridin*, $C_5H_3N(OH)_2$, durch Erh Carbons. auf 190—200° gewonnen; grofse, undurchsichtige Krystalle aus glänzende, durchsichtige Krystalle aus A., die nach Messungen von La V

F. 260—265° unter Zers.; wl. in k. W., A.; unl. in Ä.; $FeCl_3$ färbt die ɔtbraun. — Chlorhydrat. Strahligkrystallinische Masse; ll. in W., A. — *-dioxypyridin*, $C_5HBr_2N(OH)_2$. Nadeln aus W., bezw. harte, kleine Pris-; verkohlt zwischen 225—240°. — Ag-Salz. Schimmernde Blättchen aus NH_3 und Salpeters.; letztere Lösung scheidet beim Kochen AgBr ab. — *ypyridin*, $C_5H_3N(OC_2H_5)_2$, aus dem Ag-Salz und C_2H_5J. Intensiv pyri-hendes Öl; Kp. 230—232°; sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf; schwerer Pt-Salz. Orange Nadeln aus A. — $HgCl_2$-Salz. Nadeln aus W. oder A.; echt nach der Base. — Einen N-Äther des Dioxypyridins darzustellen, t. — Dibenzoyldioxypyridin, $C_5H_3N(O \cdot COC_6H_5)_2$. Glänzende Blättchen .; F. 103°; unl. in W., Basen, SS.; ll. in A.

man 1 Mol. Acetondicarbonsäure (ester?) mit 2 Mol. Orthoameisensäure-4 Mol. Essigsäureanhydrid eine Stunde, destilliert dann alles unter 140° u. fügt zu dem erkalteten Rückstand alkoh. NH_3, so scheidet sich wie emisch der NH_4-Salze des Oxytrimesinsäureesters und Dioxynikotinsäure-lunstet man die Mutterlauge ein, so fällt ein brauner, krystallinischer Nd. t verd. Salzs. zerlegt u. aus A. umkrystallisiert, in silberglänzende, flache *t-Pyridon-3,5-dicarbonsäureesters* (III.) übergeht. Diese Verb. schm., rasch 251°, ist in W. und Bzl. unl., in A. wl., in Alkalien und konz. SS. ll.; stündigen Erhitzen mit konz. Salzs. auf 150°, schieden sich aus der Fl. rchsichtige Krystalle ab, die an der Luft oder in Berührung mit Wasser ig wurden, bei etwa 315° unter Braunfärbung und CO_2-Entw. schm., in waren und mit $FeCl_3$ keine Farbrk. gaben. — Die hier anscheinend vor-*Pyridon-3,5-dicarbonsäure* spaltete beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf CO_2 ab und gab farblose Nadeln eines Chlorhydrats, aus welchem Alkali on den Eigenschaften des *γ-Pyridons* abschied, welches Lerch (Monats-mie **5**. 367; C. **84**. 725), sowie Haitinger und Lieben (Monatshefte f. 79; C. **85**. 488) bereits beschrieben haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1/7. Juni.] Univ.-Lab. Messina.) Stelzner.

veault, *Trennung der zweibasischen, bei der Oxydation der Fette ent-ettsäuren.* Zur Trennung der verschiedenen SS. benutzt Vf. ein Verf., folgenden Operationen besteht: 1. Umwandlung der *Bernsteinsäure* in reanhydrid durch Kochen des Säuregemenges bei gewöhnlichem Luft-. Dest. im Vakuum zur Abscheidung des Anhydrids von der *Glutarsäure*, und *Pimelinsäure*. — 3. Behandlung des Gemenges dieser drei SS. mit ein Gemenge von Adipins. mit Pimelins. zurückbleibt. — 4. Umkrystalli-W., wodurch reine Adipins. erhalten wird, während Pimelinsäure in den n verbleibt. — 5. Umwandlung der in Ä. und in den wss. Mutterlaugen das Ca-Salz, wobei das in k. W. wl., in sd. W. unl. Kalksalz der Pime-l das ll. Kalksalz der Glutars. entsteht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. .) Hesse.

laise, *Synthese der s-Tetramethylglutarsäure.* Nach Reformatsky wirkt t auf 2 Mol. α-Brompropionsäureester in Ggw. von Zn unter B. von α-α-oxyglutarsäureester ein. Vf. gedachte durch Einw. von Bromisobutter-nd Bromessigsäureester zu as. Alkylderivaten der β-Oxydimethylglutars. nach folgenden Gleichungen:

$$H_5 + Zn + (CH_3)_2CBr{-}CO_2C_2H_5 = \frac{C_2H_5O}{ZnBrO}{>}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_2H_5$$

$$\frac{C_2H_5O}{ZnBrO}{>}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_2H_5 + Zn + CH_2Br \cdot CO_2C_2H_5 =$$

$$ZnBr{-}OC_2H_5 + \begin{matrix} C_2H_5{-}CO_2{\cdot}CH_2 \\ ZnBr{-}O \end{matrix}\!\!>\!CH{\cdot}C(CH_3)_2{\cdot}CO_2C_2H_5$$

Der letzte Ester müfste dann beim Verseifen mit verd. H_2SO_4 den *α-β*-oxyglutarsäureester liefern. — Die Rk. verläuft aber in Wirklichkeit s Zusatz von Bromisobuttersäureester (150 g) zu 60 g Äthylformiat u. 100 darauffolgendem Zugeben der entsprechenden Menge von Bromessigs Hauptprod. *Tetramethyl-β-oxyglutarsäureester*, Kp. zwischen 150—160°, cher beim Verseifen *Tetramethyl-β-oxyglutarsäure*, F. 169—170°, liefert. duktion dieser S. mit HJ wird *s-Tetramethylglutarsäure*, F. 113°, erhs Tetramethyloxyglutarsäureester kann auch durch Einw. von 2 Mol. B säureester auf 1 Mol. Äthylformiat in Ggw. von Zn dargestellt werden. wird die Erklärung der obigen Rk. bestätigt. — Die nach dem Abde Tetramethylglutarsäureesters im Kolben verbleibenden Rückstände gebe seifen *Trimesinsäure*.

Die s-Tetramethyl-*β*-oxyglutars. giebt bei der Einw. von Acetylch *Acetoxy-s-tetramethylglutarsäureanhydrid*, Prismen (aus PAe. + Bzl.), *Acetoxy-s-tetramethylglutarsäurephenylimid* entsteht bei Einw. von An Anhydrid der Acetoxytetramethylglutarsäure, Nadeln (aus A.), F. 157°, Erhitzen das W. unter B. von *β-Acetoxy-s-tetramethylglutarsäureanil*, Das Acetoxytetramethylglutarsäureanhydrid giebt beim Kochen mit W. men, F. 171°, krystallisierende Säure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 1 1810. [20/6.*].)

Max. Brauchbar u. **Leopold Kohn**, *Über Kondensationsprodukte (III. Mitteilung). Oktoglykolisobutyrat aus Isobutyraldehyd.* Der von natshefte für Chemie **2**. 614) durch Einwirkung von Natriumacetat a aldehyd erhaltene Körper besitzt weder die von seinem Entdecker a Konstitution eines dimolekularen Polymeren mit Sauerstoffbindung, noch ihm später zuerteilte: $(CH_3)_2{\cdot}CH{-}CHOH{-}CO{-}CH(CH_3)_2$. Neue Molek bestimmungen ergaben zunächst die Molekulargröfse $(C_4H_8O)_3$, entgege angenommenen $(C_4H_8O)_2$. Für diese Formel ergiebt sich eine grofse licher Konstitutionen. Wie aus der Abspaltung von Isobutters. durch Ag Natur hervorgeht, mufs der Körper als Monoisobuttersäureester des Ok gesehen werden, für den zunächst zwei Formeln:

$$(CH_3)_2{\cdot}CH{\cdot}CHOH{-}C(CH_3)_2{\cdot}CH_2O{\cdot}CO{\cdot}C_3H_7 \text{ und}$$
$$(CH_3)_2{\cdot}CH{\cdot}CH(OCOC_3H_7){\cdot}C(CH_3)_2CH_2OH$$

möglich sind. Von diesen beiden Formeln wird die erstere bewiesen, i Vff. gelingt, die Verbb. durch Erhitzen von Oktoglykol mit Isobutters darzustellen. Die B. des Kondensationsprod. geht demnach in zwei Pha

$$2(CH_3)_2{\cdot}CH{\cdot}CHO = (CH_3)_2{\cdot}CH{\cdot}CHOH{\cdot}C(CH_3)_2CHO \text{ un}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH{\cdot}CHOH{\cdot}C(CH_3)_2{\cdot}CHO + HCO{\cdot}CH\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH{\cdot}CHOH{\cdot}C(CH_3)_2{\cdot}OCO{\cdot}CH\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Mit dieser Formel stehen alle Eigenschaften der Verb. in Einklang, die Vff., diese „Esterkondensation" noch bei anderen Aldehyden zu stu die Oxydationsprodd. der vorliegenden Verb. näher zu untersuchen.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 7. 17. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. N. Hartley u. **J. J. Dobbie**, *Die ultravioletten Absorptionsspektren einiger Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kette.* (J. Chem. Soc. London **73**. 598 bis 606. Juli. Dublin. Royal College of Science. — C. **98**. I. 766.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Untersuchungen über die Beziehungen, welche zwischen den Lichtenergien und den chemischen Energien bestehen.* In der Absicht, eine genaue Methode festzustellen, welche auf einer durch Lichtenergie vollendeten, endothermischen Rk. beruhend gestattet, die Lichtenergie zu messen, hat Vf. die Zersetzung der Salpeters., der Jods., der HJ, der HBr, des Quecksilberoxyds durch das Licht, die Einw. des Lichtes auf Gasgemische, auf Metalloxyde u. Silberhaloidsalze eingehend studiert u. berichtet über diese Unterss. in ausführlicher Weise. Aus seinen Beobachtungen, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muſs, zieht Vf. folgende Schluſsfolgerungen: 1. Die Messung der in chemische Energie umwandelbaren Lichtenergie muſs durch das Studium endothermischer Rkk. erlangt werden. Die Oxydationsvorgänge oder Verbindungen, bei welchen Wärme entwickelt werden kann, sind ausgeschlossen. — 2. Die Rkk. dürfen weder unter der Einw. des Lichtes, noch durch die Einw. bei gewöhnlicher Temperatur wirkender chemischer Affinitäten umkehrbar sein. Das bei Einw. des Lichtes aus AgCl ausgeschiedene Cl strebt z. B. stets dahin, sich wieder mit dem Ag zu verbinden. Dagegen können die Zers. der Jods. in J u. O, diejenige des Quecksilberoxyds in Hg und O, diejenige der HNO_3 in NO_2, O und H_2O zur Messung angewendet werden. Die Zers. der gasförmigen HJ ist bezüglich der thermochemischen Betrachtung ungewiſs.

3. Diese Messung kann sich nur auf die Wirkung der durch die zers. Körper absorbierten Strahlen erstrecken. Letztere sind für jede Substanz besonderer Art, u. ist daher stets eine individuelle Unters. notwendig. — 4. Die durch die Einw. des Lichtes während einer bestimmten Zeit erfolgenden chemischen Wirkungen können nur addiert werden, wenn man mit Fll. oder Gasen arbeitet, und wenn gleichfalls nur Fll. entstehen. Auch bei diesen Bedingungen muſs man die absorbierende Wirkung der Umhüllung (des Glases) und der nacheinander von den Lichtstrahlen durchdrungenen Gas- oder Flüssigkeitsschichten in Rechnung ziehen. — 5. Feste Systeme sind zur Messung der photochemischen Energie ungeeignet, weil die Einw. nur an der Oberfläche stattfindet. Die zersetzten Partikeln schützen dann die übrige M.

6. Vergleicht man die chemische Einw. der Lichtstrahlen mit der chemischen Wirkung des Erhitzens, so ergiebt sich, daſs die photochemische Einw. in den meisten Fällen der Erhitzung analog ist. Aber erstere erfolgt bei einer niederen Temperatur, bei welcher Verbb. entstehen können, die bei höherer Temperatur unbeständig sind. Auſserdem sind die durch das Licht bewirkten Rkk. nicht immer umkehrbar, weder durch den Einfluſs des Lichtes selbst, noch unter dem der direkten Affinitäten. Endlich kann im Prinzip jede Zers. durch Erhitzen bewirkt werden, während durch die Belichtung stets nur gewisse Rkk. ausgeführt werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 143—60. [18/7*.].) HESSE.

L. Dulk, *Atomgewicht oder Atomgravitation?* Vor einer längeren Reihe von Jahren (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 432; **19**. 932) hat der Vf. bereits gezeigt,

asche- oder Kalihydratlsgg. als Kondensationsmittel zur Aldolkondensation
Das erhaltene dicke Öl zerfiel bei der Dest., selbst bei 2 mm Druck, in
nenten. Ein ebenfalls nur als Öl erhaltenes Oxim hatte den erwarteten
gehalt. Bei der Reduktion des Aldols entsteht der vorherbeschriebene G
rend sich bei der Oxydation die Oxydationsprodd. des letzteren bilden,
Öl in der That der erwartete Aldol zu sein scheint. (Monatshefte f. Ch
bis 76. 30/4. [3/3.*] Wien. Lab. von AD. LIEBEN an der Univ.)

Moriz Lilienfeld und **Siegfried Tauss**, *Über den Aldol und Gly
butyr- und Acetaldehyd.* In gleicher Weise, wie in der vorhergehenden
der aus Isobutyraldehyd und Acetaldehyd entstehende Glykol bezüglich
stitution untersucht. Da jedoch bei der Einw. alkoh. Kalilauge auf das
misch der Glykol nur in geringer Ausbeute entsteht, wurde erst der er
Aldol dargestellt u. dann zum Glykol reduziert. Man schüttelt das äqu
Gemisch der Aldehyde mit in der Kälte gesättigter Pottaschelsg., äthert
deter Rk. aus und destilliert im Vakuum. *Aldol*, $C_6H_{12}O_2$, dickes Öl. K
Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Erhitzen mit ein
essigsaurem Natron entsteht Isobutyraldehyd u. Krotonaldehyd. Verset
Aldol mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in alkoh.-wss. Lsg. u. koc
so erhält man durch Ausäthern ein *Oxim*, $C_6H_{13}NO_2$. Zähflüssiges
riechendes Öl. Kp_{12}. 137—139°. Dasselbe liefert bei 8stündigem Erhitzen
säureanhydrid im Rohr auf 130—140° ein acetyliertes *Nitril*. Farblos
nach Blaus. riechende Fl. Bei der Verseifung der letzteren Verb. entste
säure, $C_6H_{12}O_3$, die nicht krystallisiert erhältlich war. Die gleiche S. w
Isopropylmethylketon, bei der Oxydation des Aldols mit Kaliumpermanga
und dadurch die Konstitution des Aldols bewiesen. Die B. und Oxyd
demnach folgendermafsen statt:

$$(CH_3)_2\cdot\underset{\underset{COH}{|}}{CH} + OHC\cdot CH_3 = (CH_3)_2{-}\underset{\underset{COH}{|}}{C}\cdot CH\cdot OH\cdot CH_3$$

$$(CH_3)_2\cdot\underset{\underset{COH}{|}}{C}\cdot CHOH\cdot CH_3 + O = (CH_3)_2{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{C}\cdot CHOH\cdot CH_3$$

Die Oxys. giebt bei der Oxydation:

$$(CH_3)_2\cdot\underset{\underset{COOH}{|}}{C}{-}CO\cdot CH_3 = CO_2 + (CH_3)_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3.$$

Reduziert man den Aldol mit Aluminiumamalgam und destiliert das
der Thonerde bei möglichst niedrigem Druck, so erhält man den anfang
Glykol vom Kp_{21}. 118°; doch konnte derselbe nicht zum Krystallisier
werden. Da der Glykol bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat e
schon erwähnte Oxys. und Isopropylmethylketon liefert, so ist er ein p
därer Glykol u. besitzt sehr wahrscheinlich die Konstitution $(CH_3)_2{-}\underset{\underset{CH_2O}{|}}{C}{-}C$
Die durch Einw. von Schwefels. auf den Glykol entstehenden Körper k
hier nicht näher aufgeklärt werden. (Monatshefte f. Chemie **19**. 77—89. 3
Wien. Lab. von A. LIEBEN a. d. Univ.)

August Thalberg, *Über Propionaldol.* Durch Kondensation des Prop
unter Einw. von Natriumacet wurde schon früher das Methyläthylakrole
während der entsprechende Aldol, der sich bei dieser Rk. wahrscheinlich
bildet, noch unbekannt ist. Derselbe läfst sich auf folgende Weise gewinn
Volume von konz. Pottaschelsg. und Propionaldehyd werden in gut ver

Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einer Stunde tritt Rk. ein, u. Wärmeentw., die zur Erzielung guter Ausbeute gemäfsigt werden mufs. lige Schicht wird nun mit W. gewaschen, mit dem durch Ausäthern der t erhaltenen Öl vereinigt u. im Vakuum mehrmals fraktioniert. Durchblose Fl., Kp_{23}. 94—96°, l. in W. Bei Dest. unter gewöhnlichem Druck thyläthylakroleïn und der ursprüngliche Aldehyd. *Oxim*, $C_6H_{12}ONOH$. bes Öl. Kp_{22}. 140°. Reduziert man den Aldol durch mehrtägiges Stehenwss. Lsg. mit Aluminiumamalgam, so entsteht der entsprechende *Glykol*, Die wss. Lsg. wird im Vakuum fraktioniert. Farblose, dickliche Fl., Kp_{26}. 125—126°. Wie durch die weiter unten beschriebene Oxydation bede, haben Aldol und Glykol folgende Konstitution:

$$\begin{matrix}CH\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot COH\\ \dot{C}H_3\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)CH\cdot CH_2OH.\\ \dot{C}H_3\end{matrix}$$

nan den Aldol mit der berechneten Menge Kaliumpermanganatlösung in urer Lsg. stehen und destilliert mit Wasserdampf, so findet sich im opions., während der Rückstand, mit Pottasche neutralisiert, eingedampft, Schwefels. versetzt und mit Ä. extrahiert, die entsprechende Oxysäure säure), $C_6H_{12}O_3$, liefert. Sirupartige Fl. Bariumsalz, $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. r Oxydation dieser Oxys., sowie direkt bei energischerer Oxydation des teht *Diäthylketon*, $C_2H_5\cdot CO\cdot C_2H_5$. Die schwach alkal. Oxydationsflüssigmit Wasserdampf destilliert und das übergehende gelbe, stark riechende iert. Kp. 100—107°. Hierdurch ist für die Oxysäure die Konstitution $\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH\cdot COOH\\ \dot{C}H_3\end{matrix}$ bewiesen. Vf. hält diese S. für nicht identisch mit

ANTZSCH u. WOHLBRÜCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1321) angegebenen, Forscher die gleiche Konstitution zuerteilen. (Monatshefte f. Chemie **19**. /6. [21/4.*] Wien. Lab. von AD. LIEBEN a. d. Univ.) POSNER.

ali, *Über eine Reaktion des Formols und des Acetaldehyds und über eine s Guajakol vom Kreosot zu unterscheiden.* Je ein Tropfen verd. Formolollsg. in einer Schale zusammengebracht und tropfenweise mit ca. 1 ccm $_4$ versetzt, liefern eine violette Färbung. Wird statt Guajakol Kreosot ist das Violett von karmoisinroter Nuance, und es bildet sich mit der bscheidung karminroter Flocken. Wird statt Formol Acetaldehyd verist die Farbe, welche mit Kreosot entsteht, rein karminrot. (Pharm. Post . Bologna.) FROMM.

hl, *Über die Acetale des Akroleïns und des Glycerinaldehydes.* Der Vf. Gewinnung des Glycerinaldehydes, $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$, beschäftigt; cht darauf, dafs in letzterer Zeit viel über Acetale veröffentlicht worden FISCHER, GIEBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3053; **31**. 545; C. **98**. I. CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1010. 1021; C. **98**. I. 1225. 1226), och schon jetzt die bisher von ihm erhaltenen Resultate mit. — Bei der von Glycerin, $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)$, erhält man nicht Glycerinndern ein Prod. — die Glycerose — das im wesentlichen aus dem isomeren , $CH_2(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH)$, besteht (E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. . **90**. II. 430; PILOTY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3163; C. **98**. I. 319) ch Einw. von Barytwasser auf Dibromakroleïn, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHO$, entrose enthält nur Kondensationsprodd. des gesuchten Aldehydes; Vf. erhalb zunächst die Gewinnung des Acetals des Glycerinaldehydes mit Hilfe nacetals; letzteres ist nicht durch Einw. von A. auf Akroleïn, $CH_2:CH\cdot$

CHO, erhältlich, da bei dieser Reaktion, wie ASBERG (Jahresber. **1864**. BURY und CHALMOT (Amer. Chem. J. **12**. 522; C. **91**. I. 53), FISCHER (l. c.), sowie CLAISEN (l. c.) beobachtet haben, durch gleichzeitige Addi das Acetal des β-Oxyäthylpropionaldehydes, $CH_2(OC_2H_5)CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)$ man gelangt aber zu dem gesuchten Acetal, wenn man zu 2 Vol. starl mit HCl gesättigten A. unter Umrühren langsam 1 Vol. Akroleïn zut und zu dem sich hierbei bildenden *Diäthylacetal des Chlorpropionaldehy* $CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ oder $CH_2 \cdot CHCl \cdot CH(OC_2H_5)_2$, einem schweren Öl, das v verseift wird, allmählich das doppelte Gew. an fein gepulvertem und gesi hinzugiebt. *Akroleïnacetal*, $CH_2 : CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$, ist eine leicht beweg eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch; D^{15}. 0,85425; Kp_{763}. 123,5 mit A., Ä.; wl. in W.; wird von verd. HCl schon in der Kälte versei sich mit Br zum *Dibrompropionaldehydacetal*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH(OC_2H_5)$ letzteres Alkalien jedoch nicht unter B. von Glycerinaldehyd, sondern bromakroleïnacetal und anderer Prodd. (vgl. CLAISEN, l. c.) einwirken. unterchloriger S., d. h. einer mit überschüssiger Bors. versetzten Chlorkalk Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2287), vereinigt sich Akroleïnacetal zum *Oxyc acetal*, $CH_2(OH) \cdot CHCl \cdot CH(OC_2H_5)_2$ oder $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_2H_5)_2$, losen, ziemlich dickflüssigen, in W. l. Öl vom Kp_{22}. 126°, das, unter v Druck langsam über feingepulvertes KOH destilliert, in *Epihydrina* $CH_2—CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (O), übergeht, eine leicht bewegliche Fl. vom Kp.

W. kaum, in verdd. SS. jedoch rasch unter Abspaltung von A. (u. Wasser l. ist. — Kocht man Oxychlorpropionaldehydacetal mit wss. Kaliumcarb alles Cl herausgenommen ist, so erhält man das *Acetal des Glycerinald* $(OH) \cdot CH_2(OH) \cdot CH(OC_2H_5)_2$, das man jedoch besser, nach einer von W. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1230; C. **88**. 775) angegebenen Oxydationsmethode tropfenlassen der berechneten Menge 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. zu einer bei 2—3 Lsg. von Akroleïnacetal in der 10-fachen Menge W. darstellt. Das aus durch viel Pottasche abgeschiedene Acetal des Glycerinaldehydes ist ei dickes Liquidum von brennendem, nicht süfsem Geschmack; Kp_{707}. 130 mit W., A., Ä.; reduziert FEHLING'sche Lsg. bereits bei gewöhnlicher wird von verdd. Mineralss. leicht gespalten; liefert mit essigsaurem Phe *Glycerosazon*, $CH_2(OH) \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Zum *Gly* wird es durch 2-tägiges Stehenlassen mit der 10-fachen Menge $^1/_{10}$ n-Sch — jedoch anscheinend weniger gut — durch $^1/_2$stündiges Erwärmen m auf 50° verseift; aus der von Schwefels. befreiten Fl. hinterblieb der farbloser Sirup, der zugleich süfs u. bitter schmeckte, mit Wasserdampf n war und von Hefe nicht vergoren wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 11/7. [27/6.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

G. Denigès, *Über die organischen Funktionen, welche sich mit M verbinden können. Fall der Ketone.* Die in früheren Mitteilungen (C. des sciences **120**. 628. 781; C. **95**. I. 832. 1044; C. r. d. l'Acad. des s 1145. 1277; C. **98**. I. 1166. 1309) angegebene Rk. einiger KW-stoffe, n sulfat Verbb. einzugehen, zeigen aufser den bereits bekannten Verbb. no Körperklassen:

1. Körper mit latenten Valenzen . . . . . Thiophen und seine D
2. Körper mit doppelten Bindungen { C-haltig { Äthylen-KW-stoffe, Benzol-KW-stoffe, Terpen-KW-stoffe } ; C- und O-haltig { Aldehyde, Ketone.

auf die Fluoride, z. B. auf Kaliumfluorsilikat u. auf Kryolith, nur langsamer. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7**. II. 15—19. 3/7.) FROMM.

Felix Oettel, *Zur Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen.* Im Anschluſs an die Unterss. von BISCHOFF und FOERSTER (Z. f. Elektrochemie **4**. 464; C. **98**. I. 1264) teilt Vf. mit, daſs er bei seinen, dasselbe Thema behandelnden Versuchen, welche bisher noch nicht veröffentlicht worden sind, nahezu dieselben Resultate erhielt, wie die genannten Autoren. Er fügt letzteren eine Reihe von Beobachtungen an, welche sich auf Temperatur und Stromausbeute beziehen.

Versuche, das bei der Elektrolyse gebildete Calciumchlorat durch Zusatz von KCl als schwer l. Kaliumchlorat abzuscheiden u. zugleich dadurch $CaCl_2$ zu regenerieren, um so einen kontinuierlichen Kreisprozeſs zu unterhalten, schlugen fehl, weil sich der Kalk an der Kathode derartig abschied, daſs er nicht schnell genug in Lsg. ging, um das mittlerweile frei gewordene Chlor zu binden. Vf. erwähnt ferner die Abscheidung krystallisierten *Calciumoxychlorids* beim Erkalten elektrolysierter Chlorcalciumlsgg.; diesem Körper spricht Vf., als die Chloratb. begünstigend, eine wichtige Rolle bei der Elektrolyse zu, insofern er wahrscheinlich die Lsg. des abgeschiedenen Kalkes vermittelt. Ebenso wie Chloralkalien wirken gewisse Oxyde störend auf den Prozeſs der Chloratbildung ein, indem sie das Hypochlorit unter Sauerstoffentwickelung fortwährend katalytisch zerlegen. So verhalten sich z. B. Kupferoxyd, Eisenoxyd, Bleisuperoxyd, Nickeloxyd. Vf. führt die elektrolytische Chloratbildung auf folgende zwei Prozesse zurück, welche teilweise parallel gehen:

1. Chloratbildung über das Hypochlorit. — 2. Direkte Chloratbildung durch unmittelbare Vereinigung von Chlor u. Sauerstoff während ihrer gleichzeitigen Abscheidung an der Anode. In neutraler Lsg. vollzieht sich vorwiegend die erste Rk., in schwach alkalischer spielen sich beide Prozesse neben einander ab, in stärker alkalischer herrscht die zweite Rk. vor. Bei den Chlorcalciumlsgg. handelt es sich um die erste. Dabei zeigen diese Lsgg. die Tendenz, durch freie unterchlorige S. schwach sauer zu werden, während es bei den Alkalichloridlsgg. von der Lage der Elektroden und der benutzten Stromstärke abhängt, ob der Beharrungszustand bei einem geringen Überschuſs an freiem Alkali oder an freiem Chlor eintritt. (Z. f. Elektrochemie **5**. 1—5. 7/7. [Mai.] Radebeul.) MEYER.

Georges Viard, *Zersetzung von Monobarium- und Monocalciumphosphat durch Wasser bei 100°.* Vf. hat die Unters. von JOLY und SOREL (C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 738; C. **94**. I. 950) fortgesetzt und die Einw. von sd. W. auf *Monobariumphosphat* studiert. Aus den Unterss., deren Resultate in Tabellen mitgeteilt werden, geht hervor, daſs die Zersetzung des Monobariumphosphats bei 100° in gleicher Weise verläuft, wie die Zers. durch k. W. (vgl. JOLY u. SOREL l. c.). Der Grenzwert des Verhältnisses R der Gesamtphosphors. zur gebundenen Phosphors., welcher bei 15° gleich 2 war, ist bei 100° gleich 2,8. — Bei dem *Monocalciumphosphat* wächst der Grenzwert von R zuerst schnell, wird dann konstant und gleich 2,34. Der bei der Einw. des W. bei 100° entstehende Nd. ist wasserfreies Dicalciumphosphat, $(PO_4)_2H_2Ca_2$, während mit k. W. das Hydrat $(PO_4)_2H_2Ca_2 + 4H_2O$, l. in Essigs., entsteht. Der Grenzwert von R ist in der Kälte gleich 1,5. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 178—80. [18/7*.].) HESSE.

A. Mourlot, *Über das wasserfreie und krystallisierte Magnesiumsulfid.* Das *amorphe Magnesiumsulfid* wird durch Erhitzen eines Gemenges von Mg und wenig S im H_2S-Strom in der Form einer weiſsen, schwach grauen M. gewonnen. Ein zweites Verf. besteht darin, daſs man H_2S bei 1200° auf wasserfreies Magnesiumsulfat einwirken läſst. Bei Anwendung von 20 g Sulfat ist die Umwandlung nach 4—5 Stdn. eine vollständige. — Das *krystallisierte Magnesiumsulfid* wird durch Erhitzen des

in A., Bzl., Chlf. Molekulargewicht gefunden 773, berechnet 798. — $C_{18}H_{25}O_{16}(CO \cdot C_6H_5)_7$; analog dargestellt; weifses, amorphes Pulver; F. ü Molekulargewicht gefunden 880, berechnet 1148. Aus beiden Estern liefs l. Stärke nicht wieder regenerieren. — Die Inversion der l. Stärke verl Salzs. fast quantitativ, mit W. bei 140—145° nur bis zur B. von 3,99% mit Diastase ebenso weit (82,7 % Maltose) wie bei der gewöhnlichen Stärk hat durch rauchende Salpeters. einen ähnlichen Ester wie WILL und LE Dtsch. chem. Ges. **31**. 68; C. **98**. I. 441) erhalten; durch Brom ein Oxydat das mit Phenylhydrazin ein *Osazon* (dottergelbe, flache Nädelchen, F. 19 Wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1791—96. 11/7. [27/6.] Lember Hochschule. Lab. des Prof. PAWLEWSKI.) R

Leo Vignon, *Nitrierung der Cellulose und deren Hydro- und Oxyder* 10 g Cellulose, Hydrocellulose- und Oxycellulose wurden 24 Stdn. lang in eines Gemenges von 3 Tln. H_2SO_4, D. 1,84, und 1 Tl. HNO_3, D. 1,50, be nitriert. Nach dem Waschen mit W., Trocknen etc. wurden fast gleiche mengen (14—16 g) bei allen drei Prodd. erhalten. Die Nitroverbb. sind ent die nitrierte Hydrocellulose wird gelb und verändert sich, die Nitroxycellu ändert sich langsamer, die Nitrocellulose ist beständig. Vf. berichtet über ver Verss. mit den drei nitrierten Verbb., aus denen er schliefst, dafs die Cell ihrer Umwandlung in Hydro- und Oxycellulose keine beträchtliche Verän ihrer chemischen Struktur erleidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1661. [6/6.*].)

J. Herzig, *Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf aromatisc derivate.* Einige aromatische Bromderivate geben beim Kochen mit Jodwa ihr gesamtes Brom ab, und untersucht Vf. den Einfluſs der Konstitution Rk. Tetrabrommorin giebt bei dreistündigem Kochen Morin; Tribromphl giebt Phloroglucin. Dibromdiäthyl-m-orcin ergab nach 2 Stdn. das freie In gleicher Weise trat die Rk. bei Tribromdioxybenzoës. ein. Die Rk. ist gemein bei Ggw. zweier Hydroxylgruppen in m-Stellung. Ob die beiden H gruppen nötig sind, ist noch nicht entschieden. Bei der Tribrommetaox findet die Rk. erst in 18 Stdn. ihr Ende; es scheint also die Anwesenhe m-Stellungen, die bei den übrigen Verbb. vorlag, von Vorteil zu sein. Daſ nicht nur von der symmetrischen Stellung der Bromatome abhängt, folg Unmöglichkeit, s-Tribrombenzoës. in dieser Weise umzusetzen. Auch die V o-Bromtoluol, o-Brombenzoës. und p-Brombenzoës. fielen negativ aus. D nierung des Broms durch verd. Alkali, die bei Tribromphloroglucin beobac den ist, korrespondiert nicht mit dieser Rk., denn sie findet bei Tribromdiox nicht statt. (Monatshefte f. Chemie **19**. 90—94. 30/4. [17/3.*] Wien. I. Ch d. Univ.) H

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Hexachloräthan auf Benzol in Gegen Aluminiumchlorid.* Vf. versuchte, ob durch Einw. von Hexachloräthan auf Hexaphenyläthan oder Diphenylanthracen darstellen läſst. Eine Lsg. v Hexachloräthan in 1000 g Bzl. wurde mit 100 g $AlCl_3$ in kleinen Portione und auf 70—75° erhitzt. Das Einwirkungsprod. ergab bei der Fraktionieru unverändertem Hexachloräthan und *Phenylchlorid* gröſsere Mengen *Anthr* der Rk. sind also vier Atome Cl des Hexachloräthans durch zwei Phenyle setzt worden, die beiden anderen Cl-Atome durch H. Das CCl_3—CCl_3 hat genau wie $CHCl_2$—$CHCl_2$ verhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 554 -

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Pentachloräthan*, CCl_3—CCl_2H, *und chloräthen*, CCl_2=CCl_2, *auf Benzol in Gegenwart von* $AlCl_3$. Wird Bzl. n

nd $AlCl_3$ in analoger Weise, wie vorstehend beschrieben ist, auf 70° er-
steht *Triphenylmethan* und *Anthracen*, während aus Perchloräthen, Bzl.
ur *Anthracen* in reichlicher Menge entsteht. Das Pentachloräthan hat
f Bzl. eingewirkt. Die Einw. des $AlCl_3$ ist also je nach den Umständen
annigfaltige. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 557—59. 5/7. Sorbonne.
HESSE.

asch und **A. Bartels**, *Über Hexaäthylbenzol.* Bei der Einw. von $AlCl_3$
isch von Bzl. und Ä. entsteht, neben Tetra- u. Pentaäthylderivaten, in
lenge *Hexaäthylbenzol*, $C_6(C_2H_5)_6$ (vergleiche Chemiker-Zeitung **22**. 105).
A. in verzweigten Nadeln von 10—20 cm Länge erhältliche KW-stoff,
schm. und bei 298—299° siedet, ist in konz. oder rauch. Schwefels. un-
bei 12-stündiger gemeinsamer Einw. von J und Br geht er in *p-Dibrom-*
xol, $C_6Br_2(C_2H_5)_4$, über (glänzende Blättchen aus A.; F. 112,5°; Kp. 325
Nitriert man Hexaäthylbenzol mit einem durch W. gekühlten Gemisch
Schwefels. und rauch. Salpeters., so liefert es *p-Dinitrotetraäthylbenzol*,
$H_5)_4$. (Seidenglänzende Nädelchen aus A.; F. 144°); arbeitet man in der
bilden sich feine Nadeln eines Nitroderivates vom F. 111°. — *p-Diamido-*
xol, $C_6(NH_2)_2(C_2H_5)_4$, wird bei der Reduktion der Dinitroverb. mit
gewonnen; grofse Krystalle vom F. 92°, die sich an der Luft rosa und
h-braun färben; sll. in A., Eg., schwer in h. W.; färbt sich beim Über-
konz. Salzs. oder Salpeters. schnell dunkelgrün; geht beim Kochen mit
ofse gelbe Tafeln über, die bei 56° schm. und chinonartig riechen. (*Tetra-*
$C_6O_2(C_2H_5)_4$?.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1716—18. 11/7. [Juni.] Univ.-
berg.) STELZNER.

m Kinzel, *Über p-Amidophenoläthylenäther. — p-Nitrophenoläthylenäther*
J. pr. Chem. [2] **21**. 127; C. **80**. 204) bildet hellbräunliche Nadeln aus Eg.,
l. in den üblichen Lösungsmitteln. Seine Reduktion (WAGNER, J. pr.
7. 201; C. **83**. 264) gelingt am besten, wenn er, fein gepulvert, ab-
nit gleichen Gewichtsmengen Eisenpulver langsam in die 8-fache Menge
ssig eingetragen und 4 Stunden gekocht wird. Der hierbei entstehende
in und C_6H_5OH zl. *Acetyl-p-amidophenoläthylenäther*, F. 257°, geht beim
it alkoh. HCl und Fällen der in W. zl. salzs. Base mit NH_3 in p-Amido-
enäther, $(C_6H_4 \cdot NH_2O)_2C_2H_4$, F. 176°, über. Letzterer kryst. in weifsen
A., wl. in Ä., Chlf., W., zl. in h. A. u. h. Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit
be. (Arch. der Pharm. **236**. 260—62. 18/6. [20/4.].) V. SODEN.

eneuve u. **Albert Morel**, *Über eine allgemeine Darstellungsmethode von*
Kohlensäureestern der Fettreihe und der aromatischen Reihe. Solche Ester
wenn neutrale Phenylcarbonate mit den betreffenden Fettalkoholen in Ggw.
en organischen Basen erhitzt werden. Das Phenylcarbonat, $CO(OC_6H_5)_2$,
beim Erhitzen mit den verschiedenen Alkoholen der Fettreihe in Ggw.
toff die gemischten Kohlensäureester des Phenols und der Alkohole. Vff.
f diesem Wege mit guter Ausbeute die gemischten Kohlensäurephenylester
-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Allylalkohols ge-
Einige dieser Ester sind sehr rein, die höheren Homologen dagegen nicht.
sen reagieren in demselben Sinne wie der Harnstoff, ohne dafs diese
Verunreinigungen entstehen. So geben z. B. Anilin, sulfanilsaures Na,
nilin, Pyridin, Chinolin, Dimethylpiperazin beim Erhitzen mit Phenyl-
und viel Äthylalkohol *Äthylphenylcarbonat*. Nimmt man andere Phenol-
z. B. Thymol, Guajakol, Kresolcarbonat, so entstehen mit den verschiedenen
die entsprechenden gemischten Ester. Ohne Mitwirkung der Basen tritt

hatte und eingehend untersuchte, sie aber durchweg als Suspensionen von Gold in W. ansah. (Liebig's Ann. **301**. 29—54. 10/6.) Meyer.

Organische Chemie.

W. Ipatiew, *Über die Einwirkung von Zinkstaub auf Dibromide* $C_nH_{2n}Br_2$ *in alkoholischer Lösung.* Vf. weist darauf hin, dafs bei Einw. von Zinkstaub auf Dibromide mit nicht benachbarten Halogenatomen ringförmige KW-stoffe, mit benachbarten Halogenatomen Olefine entstehen. Das vom Vf. früher aus Dimethylallen hergestellte Dibrom-β-dimethyläthylen, $(CH_3)_2$—CBr—CH_2—CH_2Br (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**. 387; C. **96**. I. 835), gab jedoch mit Zinkstaub einen als *Trimethyläthylen*, $(CH_3)_2$·C=CH—CH_3, anzusprechenden KW-stoff, Kp. 35—38°. Vereinigt sich momentan mit Br_2 zu *Dibromtrimethyläthylen*, $(CH_3)_2$·CBr—CHBr—CH_3. Mit KOH wird HBr abgespalten unter B. der ungesättigten *Verbindung* C_5H_9Br, was für zwei an benachbarten Kohlenstoffatome befindliche Bromatome spricht. — Dibromtrimethyläthylen, aus Brom u. Dimethyläthylcarbinol (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**. 374; C. **96**. I. 1122), giebt mit Zinkstaub wiederum Trimethyläthylen; bei der Bromierung desselben erhält man das Ausgangsprod. *Dibromisopropyläthylen* aus Isopropyläthylen, $(CH_3)_2$.CH.CH=CH_2 (Wischnegradsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1877**. 151; C. **77**. 164), und Brom bereitet, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!\overset{H}{C}\!-\!\overset{Br}{\underset{H}{C}}\!-\!CH_2Br$, hat den Kp. 64—66° u. D^0_0. 1,7162; giebt mit Zinkstaub in alkoh. Lsg. reinstes *Isopropyläthylen* und durch Bromierung das Ausgangsprod. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 292 bis 297. 7/7. [5/2.*] St. Petersburg. Lab. d. Michailowsch. Artillerieakad.) Lutz.

W. Muthmann, *Bildung von Methandisulfosäure durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure.* Während Acetylen, CH : CH, von gewöhnlicher, konz. Schwefels., wie auch schon Zeisel (Liebig's Ann. **191**. 366; C. **78**. 338) gefunden hat, nur langsam angegriffen wird, geht es beim Einleiten in eisgekühlte, sog. 80%ig. rauchende Schwefels. unter starker Wärmeentw. in *Methandisulfosäure (Methionsäure)* über; der Prozefs dürfte in folgenden beiden Phasen verlaufen:

$$CH : CH + 2H_2SO_4 = (HO)_2 \cdot CH \cdot CH(SO_2H)_2,$$
$$(HO)_2CH \cdot CH(SO_2H)_2 + SO_3 = CH_2(SO_2H)_2 + CO_2 + SO_2 + H_2O.$$

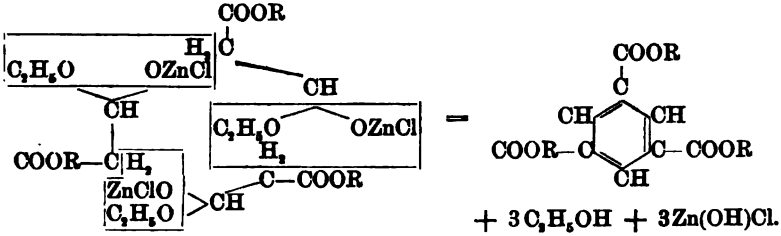
Die freie Säure krystallisiert in zerfliefslichen, dünnen Nädelchen. — Ba-Salz, $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$. Grofse, rhombische Krystalle oder mkr. perlmutterglänzende Blättchen; 0,387 Tle. l. sich in 100 Tln. W. von 15°. — NH_4-Salz, $CH_2(SO_3 \cdot NH_4)_2$. Grofse, monokline Krystalle; sll. in W. — K-Salz, $CH_2(SO_3K)_2$. Dicke, prismatische Krystalle; mit dem NH_4-Salz isomorph, doch weniger l., als dieses. — Zirngiebl, der diese Salze krystallographisch untersucht hat, macht auf die merkwürdige Isomorphie und die vollkommene Formenähnlichkeit der Krystalle mit den Salzen der *Imidodisulfosäure*, $NH(SO_3H)_2$, aufmerksam. — Die von Lagermark u. Eltekow (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 637; C. **77**. 371) angegebene B. von Krotonaldehyd beim Destillieren einer mit W. verd. Lsg. von Acetylen in Schwefels. kann Vf. ebensowenig wie Zeisel bestätigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1880—84. 25/7. [12/7.] Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss. München.) Stelzner.

Alexander Gnedin, *Über Allylmethyltertiärbutylcarbinol.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 273—79. — C. **98**. I. 710.) Lutz.

Sergei Reformatsky, *Über die Einwirkung eines Gemisches von Zink und Monochloressigester auf Ameisensäureester. Synthese des Esters der Trimesinsäure.*

Bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Monochloressigester (186 g) und Ameisensäureester (96 g) entsteht nicht, wie Vf. erwartete, als Endprod. β-Oxyglutarsäure, sondern *Trimesinsäureester* nach den Gleichungen:

$$C_2H_5O—CHO + CH_2Cl—COOC_2H_5 + Zn = C_2H_5O—CH(OZnCl)—CH_2—COOC_2H_5.$$



$$+ 3C_2H_5OH + 3Zn(OH)Cl.$$

Bromessigester eignet sich für die Rk. noch besser. Das Gemisch wird auf dem Wasserbad erhitzt bis zum Verschwinden des Geruches nach Halogenessigester. Man destilliert dann bei 110° die flüchtigen Teile ab und extrahiert den Rückstand mit Ä., oder man zerlegt sofort mit W., extrahiert mit Ä. Nach Verdampfen des Ä. erhält man eine sirupöse M., aus der sich gelbliche Krystalle des Trimesinsäureesters ausscheiden. Er wird aus Bzl. umkrystallisiert, l. in h. A., in Ä. und Eg., unl. in W., F. 133,5—134,5° (vgl. FITTIG und FURTENBACH, LIEBIG's Ann. **147**. 301; OST, J. pr. Chem. [2] **15**. 314). Hexagonale Prismen (TARASENKO). Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode in Bzl. und Eg. führte zu unbefriedigenden Resultaten.

Die *Trimesinsäure* wurde aus dem Ester durch Verseifung mit KOH, Zerlegung mit H_2SO_4 und Extraktion mit Ä. gewonnen; mit Kohle gereinigt. Zarte, weiße Härchen. F. höher als 320°, ll. in A. und h. W., wl. in k. W. und Ä. Löslichkeit in W. von 22,5° = 2,69%, von 16° = 0,38%. Titration mit $Ba(OH)_2$ gab etwas zu hohe Resultate. Methylalkohol und Salzsäuregas gaben den *Trimesinsäuremethylester*, F. 142,5° (vergl. PIUTTI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 539; C. **87**. 36). Von Salzen wurden dargestellt: 1. Natriumsalz mittels Na_2CO_3, ll., feste M. u. Nadeln. Im Exsikkator getrocknet, $C_6H_3(COONa)_3 + 5H_2O$; bei 100°, $C_6H_3(COONa)_3 + H_2O$. — 2. Kaliumsalz mittels KOH, ll., glänzende M.; lufttrocken, $C_6H_3(COOK)_3 + 2H_2O$; bei 100°, $C_6H_3(COOK)_3 + H_2O$; bei 145°, $C_6H_3(COOK)_3$. — 3. Calciumsalz mittels $CaCO_3$, ll., glänzende Nadeln; lufttrocken, $[C_6H_3(COO)_3]_2Ca_3 + 12H_2O$; bei 100° oder im Exsikkator getrocknet, $[C_6H_3(COO)_3]_2Ca_3 + 3H_2O$; bei 125° behält es 2 Mol., bei 185° 1 Mol. Wasser. — 4. Bariumsalz mittels $Ba(OH)_2$ oder $BaCO_3$, wl., zarte Nädelchen; lufttrocken, $[C_6H_3(COO)_3]_2Ba_3 + 10H_2O$; bei 100°, $[C_6H_3(COO)_3]_2Ba_3 + 2H_2O$. Charakteristisches, saures Bariumsalz, nach FITTIG u. FURTENBACH mittels $BaCl_2$ dargestellt, sehr zarte Härchen; lufttrocken, $[C_9H_5O_6]_2Ba + 4H_2O$; bei 100°, $(C_9H_5O_6)_2Ba$. — 5. Silbersalz, $C_9H_3O_6Ag_3$, aus Kaliumsalz und $AgNO_3$, flockige, unl. M., bläht sich beim Verbrennen auf (Pharaoschlangen). — 6. Bleisalz aus Bleiacetat und l. Salz; unl., fettige M., im Exsikkator getrocknet, $(C_9H_3O_6)_2Pb_3 + 5H_2O$; bei 128°, $(C_9H_3O_6)_2Pb_3 + 2H_2O$. Der Trimesinsäureester wird nicht gebildet durch Einw. von $ZnCl_2$ auf ein Gemisch von Essigester und Ameisensäureester. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 280—92. 7/7. [8/1.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

A. Bach, *Über die Beziehungen zwischen Reduktion, Elektrolyse und Photolyse der Kohlensäure.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 297—302. — C. **98**. I. 605.) LUTZ.

Nicolai Kursanoff, *Über Methylpropylketoxim und Sekundäramylamin.* Das bisher nicht beschriebene *Methylpropylketoxim* hat Vf. dargestellt. Kp_{748}. 168° (i. Dampf). D^0. 0,92369. D^{20}. 0,90711. Durch Reduktion mittels Na in alkoh. Lsg.

Nädelchen aus A., F. 191—192°. — *Tribenzoylgallussäuremethylester*, C_6H $C_6H_5)\cdot CO_2CH_3$, bildet sich auch bei Verwendung von wenig Benzoylchlorid. förmige Aggregate; F. 139°. — Bei p-Amidosalicylsäureester wird durch Ace u. Pyridin zuerst die Amidogruppe angegriffen: *Acetyl-p-amidosalicylsäurem* $CH_3\cdot CO\cdot NH^4\cdot C_6H_3\cdot(OH)^2\cdot CO^1{}_2\cdot CH_3$; Nadeln aus A.; F. 147°; l. in verd. Na

Die Acylierung der Phenole durch Benzoylchlorid in Eg.-K lsg. erfolgt glatt in der Kälte; man kann statt $C_6H_5\cdot COCl$ auch ein Säurechlorid (Phtalylchlorid) verwenden und erhält bei Ggw. von Eg. i Acetylverbindung.

Die Acylierung der Phenole mit SS. und Phosgen verläuft in Pyridinl Kälte. Bei Verwendung anderer SS. statt Eg. wurde erhalten: *Propionyl-β* $C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$; Nädelchen aus A.; F. 51°; riecht anisartig. — *i-Butyryl-β* $C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot C_3H_5$; Nädelchen aus A. durch W.; F. 43°; riecht in der Wi matisch. — *i-Valeryl-β-napthol*, $C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot C_4H_9$. Farbloses, ranzig riech erstarrt in der Kältemischung zu Nadeln; Kp_{20}. 180—184°. — Die Formyli Phenole mit Ameisens., Pyridin u. Phosgen gelang nur bei den *Eugenolen* anderen entstanden die Carbonate. *Formyleugenol*, $C_{10}H_{12}O_3$; B. in der Kälte Farblose Flüssigkeit, riecht nach Eugenol; Kp_{20}. 150°; l. in A., unl. in W. u lauge. — *Formyl-i-eugenol*, $C_{10}H_{12}O_3$; Kp_{20}. 155—160°; der normalen V ähnlich. Beide liefern mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, sondern es ents mylphenylhydrazid: $C_6H_5(C_3H_5)(OCH_3)\cdot OCHO + C_6H_5N_2H_3 = C_6H_3(C_3H_5$ $OH + C_6H_5NH\cdot NH\cdot COH$. — *o-Kreosolcarbonat*, $[C_6H_4(CH_3)O]_2\cdot CO$; seiden Nadeln aus A.; F. 60°; ll. in Eg., Chlf., Bzl. — *β-Naphtolcarbonat*, $(C_{10}$ atlasglänzende Blättchen aus Toluol; F. 178°; l. in Bzl., swl. in A., fast u (Liebig's Ann. **301**. 95—115. 23/5. [10/6.] München. Lab. der Akad. der schaften.) R

Ch. **Moureu**, *Über Dibrenzcatechinäthan*. Ein Gemenge von 2 Mol. Bren mit 4 Mol. KOH und W. (¼ des Gewichts des KOH) wird unter bes Schütteln bei 60° mit 1 Mol. Acetylentetrabromid, $C_2H_2Br_4$, versetzt u. da schliefslich 4 Stunden am Rückflufskühler gekocht. Nach Zusatz von vi wird durch Einleiten von Wasserdampf das *Dibrenzcatechinäthan* (I): dünne (aus A.), F. 88—89°, übergetrieben. Die Verb. wird durch Kochen mit ver in Brenzcatechin und eine *Verbindung* $C_8H_8O_4$, weifse Blättchen, F. 130— in k. W., ll. in sd. W., l. in Alkalien, Ä., Aceton, wl. in Bzl., gespalten. Lsgg. dieser Verb. reduzieren besonders in der Wärme ammoniakal. AgNO durch $FeCl_3$ intensiv blau gefärbt. Die Hydrolyse des Dibrenzcatechinäth also nach der Gleichung:

$$\text{(I).}\quad C_6H_4{<}\overset{O}{\underset{O}{}}{>}CH{-}CH{<}\overset{O}{\underset{O}{}}{>}C_6H_4 + 2H_2O = C_6H_4(OH)_2 + C_2H$$

statt. Glyoxal entsteht bei dieser Rk. nicht. (C. r. d. l'Acad. des sci 69—71. [4/7.*].)

H. Imbert u. **J. Pagès**, *Einwirkung der Sulfanilsäure auf Chloranil wart von Kali*. In 200 ccm H_2O werden 41,8 g Sulfanils. mit der zur Le Menge Kali gel., 24,6 g Tetrachlorchinon zugesetzt, gekocht und kleine KOH zugefügt. Die sich ausscheidende *Verbindung* $[SO_3K]^4C_6H_4\cdot[NH]^1$ $[NH]^1\cdot C_6H_4\cdot[SO_3K]^4$, krystallisiert in braunen, bronzeähnlichen Krystallen W., leichter l. in sd. W. mit braungrüner Farbe. Ba-Salze und Pb-Salze in der wss. Lsg. Ndd., Ag-, Cu- und Hg-Salze nicht. (Bull. Soc. Chim **19**. 575—76. 5/7.)

termann u. **W. Berchelmann**, *Synthese aromatischer Oxyaldehyde.* Das MANN kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1149; C. **98**. II. 32) zur Aldehyden aus Phenoläthern angewandte Verf. läfst sich gleich vorteilhaft vinnung von Oxyaldehyden aus den freien Phenolen gebrauchen. Es wurde n Beispielen erprobt: *p-Oxybenzaldehyd*, $HO^4 \cdot C_6H_4 \cdot CHO^1$, aus 20 g HCN, 30 g Bzl., 30 $AlCl_3$; 4 Stdn. auf 40° erwärmt. — *o-Homo-p-oxy-* $C_6H_3(OH)^1(CH_3)^2 \cdot CHO^4$, aus 10 g o-Kresol, 10 g HCN, 15 g Bzl., F. 118°. — *m-Homo-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_3(OH)^1(CH_3)^3 \cdot CHO^4$, F. 110°. *tinaldehyd*, $C_6H_2(OH)^1(CH_3)^3(C_3H_7)^6 \cdot CHO^4$, aus Thymol. Breite Nadeln oder verd. A.; F. 133°; Ausbeute nahezu quantitativ. — *m-Methoxy-p-hyd*, $C_6H_3(OH)^1(OCH_3)^3 \cdot CHO^4$, aus 20 g Resorcinmonomethyläther, 20 g Bzl., 30 g $AlCl_3$; breite Nadeln aus W.; F. 153°. — *1,4-Oxynaphtalde-*OH)·CHO, aus 10 g α-Naphtol, 50 g Bzl., 10 g HCN, 10 g $AlCl_3$; nur nden unter Einleiten von HCl auf 30—35° erwärmt. Gelbliche, verfilzte W. oder verd. A.; F. 181°. — *Resorcylaldehyd*, $C_6H_3(OH)_2^{1,3} \cdot CHO^4$, aus in, 10 g HCN, 40 g Bzl., 15 g $AlCl_3$; $2^1/_2$ Stunden auf 35° erwärmt. W.; F. 134—135°. — *Orcylaldehyd* $C_6H_2(OH)_2^{1,3}(CH_3)^5 \cdot CHO^4$, aus Orcin; °. — *o-Pyrogallolaldehyd*, $C_6H_2(OH)_3^{1,2,3} \cdot CHO^4$, von **Koebner**, aus 15 g 15 g HCN, 80 g Bzl. u. 40 g $AlCl_3$ durch 2—3stündiges Einleiten von ° dargestellt. Nadeln aus wenig W.; F. 157—158°; zieht auf metallischen Das Verf., wie auch das im nachstehenden Ref. beschriebene, wurde von Co. zum Patent angemeldet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1765—69. 11/7. .-Lab. Heidelberg.) STELNZER.

termann u. **K. Schnitzspahn**, *Über die Konstitution des Sesquichlor- Blausäure und dessen synthetische Verwendung.* Das *Sesquichlorhydrat ure*, $2HCN \cdot 3HCl$, wurde nach CLAISEN u. MATHEWS (Ber. Dtsch. chem. 8) durch Einleiten von HCl in eine Mischung von HCN und Essigester die Verb., ein fester, geruchloser, fast ungiftiger Körper, ist in gut n Gefäfsen über Schwefels. unverändert haltbar; wie die Einw. von Bzl. efs, ist die Verb. als *salzsaures Dichlormethylformamidin*, $(NH:CH \cdot NH \cdot$ aufzufassen. Mischt man 10 g des Salzes mit 11 g Bzl. u. trägt unter Kühlung er 7 g $AlCl_3$ ein, so findet eine lebhafte Rk. statt unter B. des *salzsauren formamidins*, $[NH:CH \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2] \cdot HCl$, welches sich als farb- beim vorsichtigen Eingiefsen des zähflüssigen Reaktionsprod. in 150 ccm nd Zufügen von konz. Salzsäure abscheidet. Die durch NH_3 in Freiheit se bildet krystallinische Flocken, die bei 118—120° nicht ganz scharf Pt-Salz, $(C_{14}H_{15}N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 210°. — n des Amidins mit verd. NaOH entsteht unter NH_3-Entw. zunächst das *hydrylamin*, $HOC \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2$ von LEUCKART und BACH (Ber. Dtsch. **19**. 2129); bei längerer Einw. oder Anwendung von alkoh. KOH erhält en das *Benzhydrylamin*, $NH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$, selbst. — Auf Toluol reagiert ire Dichlormethylformamidin so stark, dafs man einen Überschufs des als Verdünnungsmittel zugeben mufs; das salzsaure p-Tolhydrylform- sich zum *p-Tolhydrylamin*, $NH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, von GOLDSCHMIDT u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2798; C. **91**. II. 809) verseifen. — *p-Oxyben-lhydrylamin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Nadeln aus A.; F. 187 *Phenyl-p-tolhydrylthioharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, durch der Base mit Phenylsenföl erhältlich, krystallisiert aus A. in Nadeln vom Bei der Kondensation des salzsauren Dichlormethylformamidins mit Di- n, welche durch 3stündiges Erhitzen von 5 g Chlorhydrat mit 15 ccm ilin auf 120—130° bewerkstelligt wurde, bildete sich *Hexamethyltriamido-*

triphenylmethan, $CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3$, infolge der Einw. des primär ents Tetramethyldiaminobenzhydrylamins auf Dimethylanilin im Sinne der Gleic

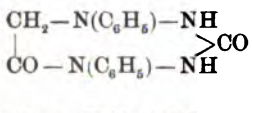
$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_5 + H_2N \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 = NH_3 + CH[C_6H_4 \cdot N(CH$$

Die Subst. schied sich aus wenig A. in silberglänzenden Blättchen ab, die zu einer tiefblauen Fl. schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1770—74. 11/ Univ.-Lab. Heidelberg.) STE

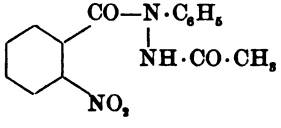
C. Harries und **F. Kaiser**, *Über Reduktion des Methylcyklohexenon* Reduzieren von *Methylcyklohexenon* mit Na- oder Al-Amalgam entsteht *Di thyldihexahydrophenyl*, $C_{14}H_{22}O_2$, weifse Nadeln oder Prismen, F. 160— *Hydraxon des Diketodimethyldihexahydrophenyls*, F. 210°. — *Carvon* giebt duzieren mit Amalgamen gleichfalls ein krystallinisches Diketon, welche scheinlich mit dem von WALLACH (Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen **1** C. **98**. I. 572) aus Carvon mit Zinkstaub und NaOH gewonnenen Prod. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1806—7. 11/7. [28/6*.] Berlin. Univ.-Lab. I.

Hans Rupe, *Unsymmetrische Phenylhydrazinverbindungen* (vgl. die vo Mitt. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1717; C. **95**. II. 489; Ber. Dtsch. chem. Ges. C. **96**. I. 917; Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1101; C. **97**. II. 111). Währen Einw. von Phenylhydrazin auf Chloressigs. selbst symmetrische Derivate de hydrazins entstehen, erhält man, wenn die Chloressigs. mit basischen Re bunden ist (Amid, Anilid), unsymmetrische Verbb.; aus welchem Gr vorläufig noch nicht klar. Der Konstitutionsbeweis wurde durch die Konde fähigkeit der neuen Verbb. mit Aldehyden u. Ketonen und ferner durch ih bau aus Nitrosaminen geführt. Bei dem Vers., ein Phenylhydrazinderivat d essigs. mit Phenylhydrazin in Rk. zu bringen, lieferte das *α-Chloracetyl phenylhydrazin*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, kein krystallisierbares P gesuchte, leicht zersetzliche, zweifach unsymmetrisch konstruierte Phenyll

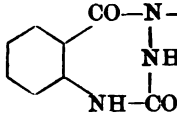
I.



II.



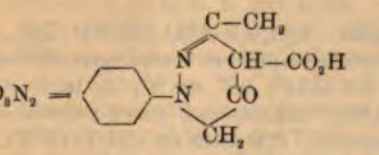
III.

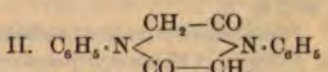


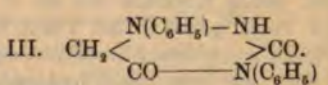
derivat, $H_2N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$, liefs sich aber durch Ver des Nitroso- und *β*-Acetylderivats gewinnen. Es reagiert mit 2 Mol. Alde Keton, giebt eine Diacetylverb. und mit Phosgen einen Siebenerring mit vi stoffatomen (I.). Eine Verb. mit Siebenerring und drei Stickstoffatomen w dem Einwirkungsprod. (II.) von o-Nitrobenzoylchlorid auf *β*-Acetylpheny durch Reduktion, Entacetylieren und Behandlung mit Phosgen dargestellt (I harnstoffartige Verb. wird sie schon durch Kochen mit verd. Natronlauge u spaltung von Phenylhydrazin zers. (LIEBIG's Ann. **301**. 55—58. 10/6. [3/5.].)

Hans Rupe und **Georg Heberlein**, *Unsymmetrisches (α)-Phenylh acetanilid*. Beim Einkochen von 1 Mol. Chloracetanilid mit 2 Mol. Pheny in alkoh. Lsg. unter Luftabschlufs bildet sich ein in verd. A. unl. Pro weifse Nadeln aus A.; F. 122°, ein Gemisch von 80% *as-Phenylhydrazido* $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, u. 20% einer Verb. vom die sich durch Waschen mit Ä. schwierig entfernen läfst (reagiert nicht mit Säurechloriden etc.: *Phenylhydraxinglyoxylsäureanilid?*) Erstere Verb. wird ihrer Acetylverb. oder aus Nitrosoanilidoacetanilid gewonnen. Lange weifse F. 149°; wl. in k. A., Bzl. u. in Ä. Reduziert FEHLING'sche Lsg. u. AgN Kälte. Für die Kondensationen kann wegen der Indifferenz der Beimen

. 122° verwandt werden. — *Benzalverb.*, $C_{21}H_{19}ON_3 = C_6H_5N(N:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. durch Benzaldehyd in alkoh. Lsg. Feine Nädelchen 223°. — *Formaldehydverb.*, $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot N(N:CH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot$ 220° unter Zers.; fast unl. in A., Bzl., Lg. u. s. w. Wird durch konz. weiter kondensiert. — *Acetessigesterderivat*, $C_{20}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5\cdot N[N:C(CO_2C_2H_5)]\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Feine Nadeln aus A.; F. 147°. Wird Salzs. rückwärts gespalten. Durch Lösen in konz. Schwefels., Ausgiefsen l Filtrieren nach eintägigem Stehen entsteht unter Abspaltung von Anilin ng: *1-Phenyl-3-methyl-5-ketotetrahydropyridazin-4-carbonsäure* (I.). Feine eln aus Sodalsg. mit HCl gefällt; zers. sich gegen 230°; unl. in allen Mitteln aufser Anilin, das aber damit zu reagieren scheint. — *β-Acetylidoacetanilid*, $C_{16}H_{17}N_3O_3 = C_6H_5\cdot N(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot$ durch Acetanhydrid bei Wasserbadtemperatur. Lange, feine, weifse zu reinigte Nadeln aus A.; F. 169,5°. Liefert durch Kochen mit A. und ig) neben Essigester u. Phenylhydrazidoanilid die Verb. F. 205°, die r alkal. Verseifung des Phenylhydrazidoacetanilides auftritt (s. unten). —



II. 

III. 

doacetanilid, $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. aus zidoacetanilid und aus Anilidoacetanilid, $C_6H_5NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, sg. durch $NaNO_2$ in der Kälte. Lange, schwach gelbe Nadeln aus A.; iebt die Nitrosork. und bei der Reduktion das Phenylhydrazidoacetanilid. ydrazidoacetanilid wird in alkoh. Lsg. schnell durch Natronlauge, langsam gespalten unter B. von Na_2CO_3, Anilin und einer *Verb.*, $C_{16}H_{14}N_2O_2$. nde Schüppchen aus A.; F. 205°; wl. in A., ll. in Alkalien und Alkali- — Durch Natriumalkoholat auf dem Wasserbad entsteht aus Phenylcetanilid eine Verb. F. 273°, wahrscheinlich das Diphenyldiketopiperazin (II.) s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1665); durch Phosgen in Eg. erhält man mit W. *Diphenyldiketotetrahydrotriazin*, $C_{15}H_{12}O_2N_3$ (III.). Weifs, h; F. 257—258°; unl. in SS., swl. in Alkalien. (Liebig's Ann. **301**. 58 [3/5.].)

Rassow.

Rupe, Georg Heberlein u. **Armand Roesler**, *Unsymmetrisches Phenylstamid*. Durch Einw. von 2 Mol. Phenylhydrazin auf Chloracetamid, NH_2, in Bzl.-Lsg. bildet sich neben wl. *α-Phenylhydrazido-β-acetylphenylhydrazin* $C_6H_5N(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$, das in sekundärer Rk. entsteht, das *drazidoacetamid*, $C_6H_5N(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Krystall. aus den Mutterderben Nadeln; F. 150.° — *Benzalverbindung*, $C_6H_5N(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot H_2$. Krystalle; F. 225°. — *Anilidoacetamid*, $C_6H_5NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$; Chloracetamid u. Anilin in alkoh. Lsg. beim Einkochen bis zum Ver- A. Blättchen; F. 133°. — *Nitrosophenylamidoacetamid*, $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot H_2$. Flache, gelbe Nadeln aus A.; F. 145°. Giebt die Nitrosork. und bei on das as-Phenylhydrazidoacetamid.

lhydrazido-β-acetylphenylhydrazin (unsymmetrisch-symmetrisch), $C_6H_5\cdot \cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$; B. durch Phenylhydrazin aus dem Phenylhydrd. Glänzende, weifse Blättchen; F. 178°, zwl. in k. A. — *Benzalverb.*,

$C_6H_5 \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5)CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Weifse Nadeln. F. 196°.
Ann. **301**. 69—75. 10/6. [3/5.].) E

Hans Rupe u. Jos. Všetečka, *Unsymmetr. Phenylhydraxidoacet-p-amido anilin. Chloracetyl-p-amidodimethylanilin*, $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Amidodimethylanilin u. Chloracetylchlorid in A. unter starker Kühlung als das durch Soda zerlegt wird. Weifse Nadeln aus A.; F. 146—47°; unl. in W., w u. in Ä., ll. in h. A. — Liefert beim direkten Erhitzen mit Phenylhydrazin auf de bad: *as-Phenylhydraxidoacet-p-amidodimethylanilin*, $C_6H_5N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot I$ $N(CH_3)_2$. Schwach gelbe Nadeln oder Blättchen aus A.; F. 134—135°; ll. u. Chlf., wl. in Bzl. u. Ä., unl. in W. Reduziert $AgNO_3$ in der Kälte, Feh Lsg. in der Wärme. — *Benzalverbindung*, $C_6H_5 \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N$ $N(CH_3)_2$. Kleine, weifse Nadeln aus A.; F. 184—185°; unl. in W., wl. in in h. Eg. — *Acetessigesterverbindung*, $C_6H_5 \cdot N(N : C_6H_{10}O_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N$ $N(CH_3)_2$. Feine, weifse Nadeln; F. 185°; wl. in A. — *Acetylverbindung*, $(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. durch Acetanhydrid auf de bad. Weifse, perlmutterglänzende Blättchen aus A.; F. 158°; unl. in W. A. und in Ä.

Phenylglycin-p-amidodimethylanilin, $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N($ aus Anilin u. Chloracetyl-p-amidodimethylanilin bei vorsichtigem Erhitzen. liche, weifse Krystalle aus A.; F. 122—134°; unl. in W., ll. in h. A. verd. Salzs. gelöst u. mit 1 Mol. $NaNO_2$ versetzt, nach dem Neutralisieren *Nitrosophenylglycin-p-amidodimethylanilin*, $C_6H_5.N(N.O) \cdot CH_2.CO.NH.C_6H$ B. auch aus dem Phenylhydrazidoacet-p-amidodimethylanilin durch Nitro Eg.; $C_6H_5 \cdot NR \cdot NH_2 + 2NO_2H = C_6H_5NR \cdot NO + N + NO + 2H_2O$ weifse Nadeln aus A. F. 165°; zwl. in A. Verschmierte bei der Reduktio Nitrosierung des Anilidoderivats in Eg. mit 4 Mol. HNO_2 entstand ein feu rotes Pulver, F. 155°, wl. in A., das sich als ein Gemisch verschiedener Nit erwies. (Liebig's Ann. **301**. 75—79. 10/6. [3/5.].) I

Hans Rupe, Georg Heberlein und **Armand Roesler**, *Unsymmetr Phenylhydraxido-a-acetylphenylhydraxin. α-Chloracetyl-β-acetylphenylhydrazi* $CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2$, reagiert zwar mit Phenylhydrazin, das Prod. is u. empfindlich verschmiert daher bei der Bildungstemperatur sofort; dagegen e Anilin, am besten ohne Lösungsmittel, das: *Phenylglycinacetylphenylhydra* $NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Weifse Warzen aus A.; F. 141°. V verd. H_2SO_4 in absol. Lsg. gespalten zu *Phenylglycinphenylhydraxin*, C_6H_5 $CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$; wird durch Soda erst als Öl abgeschieden. Weifse N A., F. 153—154°. — Aus der Acetylverb. in alkoh. Lsg. durch HNO_2 b *Nitrosophenylglycinacetylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NI$ Gelbe Nadeln aus A., F. 98°. Zeigt die Nitrosork. und wird durch Eg. u. in alkoh. Lsg. reduziert zu: *as-Phenylhydraxidoacet-β-acetylphenylhydrazin* $(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Schöne, würfelförmige Krystall F. 176°. — *Benzalverbindung*, $C_6H_5N(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)NI$ Funkelnde, weifse Nädelchen aus A.; F. 184°.

as-Phenylhydraxido-α-acetphenylhydraxin, $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(N$ B. in schlechter Ausbeute bei der Verseifung seines Acetylderivates mit ve in A., wegen den nebenher entstehenden Schmieren mufs fraktioniert gefä Prod. lange mit wss. Ä. behandelt werden. Feine, weifse Nadeln aus verd F. 155°; swl. in W., Ä., Chlf., Lsg., ll. in h. A. und Bzl. Reduziert in a in der Kälte $AgNO_3$ und Fehling'sche Lsg. Ist sehr empfindlich gegen u. Alkalien. — *Dibenzalverbindung*, $C_6H_5N \cdot (N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(N:C$ C_6H_5. B. in verd. schwefels. Lsg., wird durch Kochen mit A. gereinig

deln; F. 180—181°; wl. in A., zl. in h. Bzl. oder Eg. — *Diacetylverbindung*, $NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3 \cdot CO \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. B. bei kurzem Kochen mit drid. Weifse Nadeln aus A.; F. 198°; wl. in k. A., in Ä. und Bzl., zl. in Die Einw. von Phosgen in warmem Toluol liefert eine *ringförmige Ver-* $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (Formel s. oben bei Rupe Nr. I). Kleine, weifse Nadeln aus 9°; ll. in A. und Eg., wl. in W., Bzl., Toluol, unl. in Ä., Chlf. Unl. in l. in konz. SS., die aber beim Kochen zers. wirken. (Liebig's Ann. **301**. 0/6. [3/5.].) Rassow.

Rupe u. **Armand Roesler**, *α-Orthoamidobenzoylphenylhydrazin. α-Ortho-oyl-β-acetylphenylhydrazin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. B. aus nylhydrazin und o-Nitrobenzoylchlorid beim Kochen in trockenem Bzl.; die mieren werden durch Ä. und W. entfernt. Fast weifse Nadeln aus Bzl.; ll. in A., Chlf., Eg., wl. in Ä. und k. Bzl. Liefert bei der Reduktion mit Essigs. und A. *α-Orthoamidobenzoyl-β-acetylphenylhydrazin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot H \cdot CO \cdot CH_3)C_6H_5$. Grofse, glänzende Nadeln aus W.; F. 140°; wl. in W., ll. in h. A. und Bzl. — *Benzalverbindung*, $C_{22}H_{19}O_2N_3$. Farblose Nadeln F. 175—177°; ll. in h. A. und in Eg. — *α-Orthoamidobenzoylphenylhydrazin*, $H_4 \cdot CO^1 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$. B. aus o-Nitrobenzoylacetylphenylhydrazin durch d Salzs., wobei neben der Reduktion die Acetylgruppe abgespalten wird. länzende Nadeln aus W.; F. 134°; ll. in A., Chlf., Bzl., h. W., wl. in Ä. in besserer Ausbeute durch Spaltung seiner Acetylverb. mit HCl (D. 1,050). $_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, kleine, gelbe Nädelchen; ist sehr beständig. — *Dibenzalver-* $C_6H_5CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(N : CH \cdot C_6H_5)C_6H_5$. Feine, glänzende Nadeln aus 0—151°; wl. in W. u. Ä., ll. in Bzl., h. Eg. und A. — *Diacetylverbindung*, $NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$; aus der Base oder aus der Mono- durch Acetanhydrid. Glänzende, weifse Blättchen; F. 195—196°; unl. in Äther, ll. in Bzl., h. Alkohol und Eg. — Die Base liefert mit $COCl_2$ in ne *Siebenringverbindung*, $C_{14}H_{11}N_2O_2$ (Formel s. oben bei Rupe Nr. III). asglänzende Nadeln aus Chlf.; F. 218—119°; ll. in A., Eg., h. Chlf., wl. in Bzl. Wird beim Kochen mit Natronlauge z. Tl. zers., durch SS. nicht (Liebig's Ann. **301**. 89—94. 10/6. [3/5.].) Rassow.

ambling, *Über die Phenylurethane der Ester und Nitrile einiger Oxysäuren.* Einfluſs zu untersuchen, welchen in der Nähe der OH-Gruppe stehende wie z. B. C_6H_5, CN, CO etc. auf die B. von Phenylurethanen ausüben, ie Einw. von Phenylisocyanat auf Milchsäureester, auf Trichlormilchsäure- Trichlormilchsäurenitril, auf Glykolsäure und Glykolsäurenitril, auf Phenyl- nd Phenylglykolsäurenitril, auf α-Oxyisobuttersäureäthylester und β-Oxy- eäthylester studiert: 1. *Milchsäureäthylesterphenylurethan*, $CH_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)$ $NH \cdot C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von äquimol. Mengen Phenylisocyanat u. eester auf 180° (20 Min.), Lösen in Ä. + PAe., u. Verdampfen des Lösungs- s braunes, beim Destillieren in Vakuum zers. Öl, welches bei Einw. von NaOH in der Kälte das Na-Salz des Milchsäurephenylurethans, mikrosko- ismen, giebt. Bei Einw. von HCl auf dieses Salz entsteht *Milchsäure- han*, mikroskopische Tafeln, F. 139—140°, wl. in k. W., ll. in Na_2CO_3, sll. Ä., wl. in Chlf. — 2. *Trichlormilchsäureesterphenylurethan*, $CCl_3C(CO_2C_2H_5)$ $NH \cdot C_6H_5$, entsteht bei 180°, Nadeln, F. 57,5°, (aus Ä. + PAe.), wl. in W., Ä., Chlf. — 3. *Trichlormilchsäurenitrilphenylurethan*, $CCl_3 \cdot C(CN) \cdot OH \cdot CO \cdot$, durch Erhitzen von Chloralcyanhydrat u. Phenylisocyanat auf 130—140° , hexagonale Tafeln (aus A. + W.), F. 115—116°.

ykolsäureäthylesterphenylurethan, $CH_2(CO_2C_2H_5)O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht Prismen, F. 65° (aus Ä. + PAe.), zl. in sd. W., l. in A. u. Ä., giebt beim

Kochen mit NaOH u. Ansäuern mit HCl *Glykolsäurephenylurethan*, F. 134–
5. *Glykolsäurenitrilphenylurethan*, $CH_2(CN)\cdot OCO\cdot NH\cdot C_6H_5$, bildet sich be
den Komponenten, sternförmig gruppierte Prismen, F. 74—75° (aus Ä. +
6. *Phenylglykolsäureäthylesterphenylurethan*, $C_6H_5\cdot CH(CO_2C_2H_5)HO\cdot CO\cdot N$
mikroskopische Nadeln, F. 93°, l. in A., Ä., Chlf., löst sich beim Kochen
NaOH und giebt dann einen Nd. von *Phenylglykolanilid*, $C_6H_5CHOH\cdot CO\cdot$
(vgl. HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 189; C. **95**. II. 442). — 7
glykolsäurenitrilphenylurethan, $C_6H_5\cdot C(CN)HO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, entsteht bei
(nicht höher!) aus den Komponenten, Prismen, F. 105°, l. in einem Gem
Ä. + PAe.

8. *β-Oxybuttersäureäthylesterphenylurethan*, $CH_3\cdot C(CH_3\cdot CO_2C_2H_5)HO\cdot$
C_6H_5, rotbraunes Öl, unl. in W., l. in A. u. Ä. — 9. *α-Oxyisobuttersäure*
phenylurethan, $(CH_3)_2C(CO_2C_2H_5)O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, wird aus den Kompon
180° erhalten, feine Nadeln, F. 77,5°, ll. in A. u. Ä., l. in Chlf., gehen beim
mit NaOH in Lsg. Beim Abkühlen derselben krystallisiert *α-Oxyisobuttersä*
$(CH_3)_2COH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, aus. Es ergiebt sich also, daſs die Gruppen C
CO, CCl_3 auf die Bindung des Phenylisocyanats durch OH keinen Einflu
Andererseits reagiert Phenylisocyanat ebenso leicht auf tertiäre OH-Grup
auf primäre und sekundäre Alkohole. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**
[4/7*.].)

T. Martin **Lowry**, *Untersuchungen der Terpene und verwandter Verb*
Stereoisomere Derivate des Camphers. (Kurze Reff. nach Proceedings Chem
97. II. 550 und **98**. II. 209). Es sind vom α-Bromcampher und α-Chlo
drei Gruppen von Verbb. abzuleiten; die Glieder jeder Gruppe bilden
morphe Reihe:

	F. Grade	$[\alpha]_D$ Grade	Axenverh
I. α-α-Reihe.			
α-α-Dibromcampher	60	40	1,5778 : 1 :
α-α-Bromchlorcampher	55	51	1,5395 : 1 :
α-α-Chlorbromcampher	58	26	1,5338 : 1 :
α-α-Dichlorcampher	96	57	1,4820 : 1 :
II. β-α-Reihe.			
β-α-Dibromcampher	113	100	1,83 : 1 :
β-α-Bromchlorcampher	98	70	—
III. β-α-α-Reihe.			
β-α-α-Dibromchlorcampher	81	44	1,4627 : 1 :
β-α-α-Tribromcampher	64	—	—
β-α-α-(?)-Trichlorcampher	54	—	—

Durch Behandlung von α-Bromcampher mit Sulfurylchlorid entsteht
misch von zwei sehr ähnlichen α-α-Bromchlorcamphern, die durch häufige
stallisation teilweise getrennt werden können. Ein Gemisch aus wahrs
denselben Chlorbromcamphern erhält man auch durch Behandlung von α-C
pher mit Brom auf dem Wasserbade. Jedenfalls sind die weniger lösl. Be
beider Gemische identisch, da beide F. 61° besitzen, und ihr $[\alpha]_D$ nach
Umkrystallisation sich von 25° Differenz bis auf 6° näherte (10,3—16,0°).
bei der Einw. von Brom auf α-Chlorcampher ein Gemisch von zwei Isom
steht, tritt nur eine Substanz bei Behandlung von α-Bromcampher mit B
Es geht daraus hervor, daſs das Bromatom an dasselbe Kohlenstoffatom tritt
in α-Chlorcampher Chlor enthält, und daſs die Isomerie daraus entspringt,
C-Atom asymmetrisch wird, wenn zwei verschiedene Halogenatome mit ihm

4. *Diketonderivat des Phenylglykolsäurephenylurethans* (VII.), Nadeln, F. 122°, Verhalten gegen Sodalösung wie beim vorhergehenden Produkt. — 5. *Diketonderivat des*

VII.

VIII.

α-Oxyisobuttersäurephenylurethans (VIII.), mikroskopische Tafeln, F. 118—119°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 188—90. [18/7.*].) HESSE.

C. A. Sooh, *Benzil-o-carbonsäure.* Nach GRAEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2003; **23**. 1344; C. **88**. 1063; **90**. II. 102) tritt die *Benzil-o-carbonsäure* in einer weifsen und einer gelben Modifikation auf. Diese ist bei gewöhnlicher Temperatur, jene bei etwa 100° beständiger. Die weifse Modifikation schm. bei 125—130° u. geht in die bei 141,5° schm. gelbe Modifikation über. Der Vf. fand, dafs der Umwandlungspunkt der weifsen in die gelbe Modifikation etwa bei 65° liege. Bei etwa 112° ist ein „instabiler eutektischer Punkt", bei welchem die weifse Modifikation, ohne zu schmelzen, schnell in die gelbe Form verwandelt wird. Die Temperatur, bei der sich die weifsen Krystalle in der Schmelze bilden, sinkt, im Sinne der Theorie von DUHEM, wenn die Temperatur der Schmelze bis auf einen gewissen Punkt erhöht ist, und steigt, wenn die Schmelze höher erhitzt worden war. Der Vf. nimmt an, dafs in der fl. Schmelze beide Modifikationen enthalten sind. Je höher die Schmelze vor dem Abkühlen erhitzt worden war, um so mehr weifse Krystalle treten neben den gelben auf. (J. Phys. Chem. **2**. 376—82. Juni. Cornell University.) BODLÄNDER.

E. Grimaux, *Über einige Derivate des Tetramethyldiamidobenzophenons.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1117; vgl. **98**. I. 1105.) Nachzutragen ist, dafs die beim Reduzieren des Dinitrotetramethyldiamidobenzophenons mit HCl und Zinnchlorür entstehende Base beim Trocknen sich in ein leicht pulverisierbares Harz, F. 66—69°, verwandelt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 608—10. 20/7.) HESSE.

J. Ziegler, *Über Veilchenöl aus Lemongrasöl.* Unter Hinweis auf die umfangreichen Abhandlungen von F. TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 808 u. 867. — C. **98**. II. 98 u. 106) vergleicht Vf. die von ihm erfundenen Veilchenparfüms, das Veilchenöl und Pseudoveilchenöl, mit TIEMANN's Jonon und Pseudojonon. Die Körper sind durchaus nicht identisch, das Veilchenöl zeichnet sich vor dem Jonon durch einen kräftigen Geruch aus, das *Jononsemicarbaxon* schm. bei 109—110°, das *Semicarbaxon des Veilchenöls*, lange, seideglänzende Nadeln aus Ligroin, bei 142°. F. vom p-Bromphenylhydrazon des Veilchenöls 146°, F. der entsprechenden Jodonverb. 142—143°. Während Jonon und Pseudojonon sich vom Geranial ableiten, entstehen die vom Vf. nach seinem Verf. erhaltenen neuen Substanzen aus im Lemongrasöl vorhandenen, von Geranial verschiedenen Aldehyden, über den Natur demnächst ausführlich berichtet werden soll. (J. pr. Chem. [2] **57**. 493—95. 30/6. [Juni.] Hamburg; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 621—23.) ROTH.

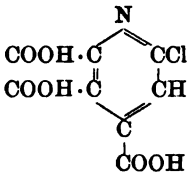
F. Tiemann, *Über die Veilchenketone und die in Beziehung dazu stehenden Verbindungen der Citral-(Geranial-)reihe.* (Fortsetzung.) (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 623—33. 20/7. — C. **98**. II. 98.) HESSE.

J. Flatau und **H. Labbé**, *Über eine neue Trennungsmethode von Geraniol und Citronellol.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 633—35. 20/7. — C. **98**. II. 299.) HESSE.

J. Flatau und **H. Labbé**, *Über einige neue Derivate des Geraniols und Citronellols.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 637—38. 20/7. — C. **98**. II. 300.) HESSE.

J. Flatau u. **H. Labbé**, *Über Geraniumöl, Citronellöl und Rosenöl.* Vf. teilen mit, wie mittels des neuen Trennungsverfahrens für Geraniumöl und Citronellöl der

$C_6H_4NO_6Cl$ krystallisiert mit zwei Molekülen W. und ist weniger l. in



gleichzeitig entstehende S. F. 169°. Die basisch u. hat die nebenstehende Struktur *carbocinchomeronsäure*. Die bei 169° s ist zweibasisch. Sie hat die Formel $C_{10}H$ $3H_2O$ u. geht beim Kochen mit überschüs Natronlauge in die bei 212° schm. dreiba über, deren *Monoäthylester* sie wahrscheinl saures Kaliumsalz hat die Formel C_{10} Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht die Chlorcarbocinchome *Carbocinchomeronsäure*, $C_5H_2N(COOH)_3$, über, deren saures Silbersa $(COOAg)_2COOH$, untersucht wurde. (J. Chem. Soc. London **73**. 588 London. Pharmac. Soc.) Bo

K. Hopfgartner, *Beitrag zur Kenntnis der Alkaloide von Macleya cor* Zur Gewinnung der beiden Alkaloide dieser Pflanze wurden die Stenge mit heifsem, mit Salzs. angesäuertem W. ausgezogen. Die Auszüge wu dampft, von den ausgeschiedenen zähen MM. abgegossen, mit dem mehrfa A. versetzt und die filtrierte alkoh. Lsg. abgedampft. Aus dem Rückst die Alkaloide nach Zusatz von Kalilauge in Chlf. aufgenommen, wied säuertem W. gelöst und nun mit Kalilauge und Ä. isoliert. Die Alkalo dann zur Trennung des Protopins, dessen Nitrat swl. in k. W. ist, von Base in Nitrate verwandelt.

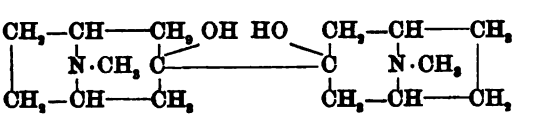
Alkaloid I. *Macleyin*, *Protopin*. Aus A. umkrysstallisiert, F. löst die krystallisierte Base nur 1 : 1000, die frischgefällte dagegen i Mengen, die sich in Form von Nadeln oder Prismen wieder abscheide leicht löslich in Chlf. (1 : 15). Ein Krystall der Base färbt sich mit konz erst gelb, dann fast schwarz. Bei Verwendung pulverförmiger Base fä Schwefels. erst violett, dann grasgrün, dann braungelb, schliefslich folgt Dämpfe von Salpeters. oder Schwefels. mit wenig Salpeters. geben blau Zusatz von Kaliumdichromat zur Schwefels. giebt blaue, Molybdäns. dunk blaue und grünliche Färbungen. Die Base, deren Analyse die Formel, ergiebt, ist monomolekular, optisch inaktiv u. hat keine abspaltbare Meth *Nitrat*, $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HNO_3$. Weifses, leichtes, mikrokrystallinisches Pulv Wasser, leichter in h. W., l. in A. *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{19}NO_5HCl + {}^1/_4H$ sechsseitige Prismen; zwl. in k. W., l. in A. Giebt bei 150° noch kein 180° Braunfärbung. Sehr wahrscheinlich sind die Protopine aus Opium, C Sanguinaria u. Macleya identisch, wie eine Zusammenstellung der Eigen Original zeigt. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{19}NO_5CH_3J$. Durch 2stünd. Erhitzen d Jodmethyl im Rohr auf 100°. Dicke, derbe Prismen aus W. Mit Silbe steht das *Nitrat der Ammoniumbase*, $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot CH_3NO_3 + 4H_2O$. färbte, verfilzte Nadeln. Durch Reduktion des Alkaloids mit Natri wurde eine in farblosen Täfelchen krystallisierende Substanz vom F. 14 der anscheinend die Formel $C_{18}H_{21}NO_4$ zukommt.

Alkaloid II. Glänzende, plattgedrückte Prismen aus Ä., ll. in Cl in A., CS_2, Bzl. In Ä. ist die krystall. Base wenig, die frischgefällte Aus Essigäther umkrystallisiert, F. 157—158°, nach dem Wiedererstarren 167°. Mit konz. Schwefels. gelbliche, dann rosa oder rotviolette Fä FRÖHDE's Reagens violette, dann blaue, schliefslich moosgrüne Färbung hat die Zus. $C_{21}H_{23}NO_5$, enthält 2 Methoxylgruppen und ist monomoleku $C_{21}H_{23}NO_5HNO_3 + 1^1/_2H_2O$. Farblose, büschelförmig vereinigte Nadel zwl. in W. Bei 100° entweicht ein Teil des W.'s *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{23}$

$1^1/_2H_2O$. Feine, weiße, seidenartig glänzende Nadeln. Bei 100° entweicht 1 Mol. H_2O. *Chloroplatinat*, $(C_{21}H_{23}NO_5HCl)_2PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$. Feinkörniges Pulver. Das W. entweicht bei 100°. *Bromhydrat*, $C_{21}H_{23}NO_5HBr + 1^1/_2H_2O$. Dem Chlorhydrat sehr ähnlich. *Jodhydrat*, $C_{21}H_{23}NO_5HJ + H_2O$. Kleine, weiße Nädelchen. Das W. entweicht bei 100°. Das vorliegende Alkaloid ist zweifellos identisch mit dem *β-Homochelidonin* aus Chelidonium und Sanguinaria. (Monatshefe f. Chemie **19**. 179—210. 15/6. [5/5.] Innsbruck. Chem. Lab. der Univ.) POSNER.

Richard Willstätter, *Über Benzaltropinsäure. X. Mitteilung über Ketone der Tropingruppe* (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1202; C. **98**. II. 112). Man erhält Dibenzaltropinon in einer Ausbeute von 95% durch Auflösung von 100 g Tropinon und 160 g Benzaldehyd in 4 l W. u. 2 l Sprit u. Zusatz von 160 g 10%ig. Natronlauge. Bei der Oxydation der Verb. entsteht Benzaltropins. Man läßt zu einer Lsg. von 20 g Dibenzaltropinon in 800 g W. und 50 g Schwefels. unter Durchleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes langsam eine Lsg. von 30 g Chroms. und 50 g Schwefelsäure in 200 g W. zutropfen. Es wird Benzaldehyd abgespalten und übergetrieben. Aus der Lsg. erhält man nach Fällung der Schwefels. und des Chromhydroxyds durch Ätzbaryt das salzsaure Salz, welches durch Silberoxyd in *Benzaltropinsäure*, $C_6H_5CHC_8H_9N(COOH)_2$, übergeführt wird. Die S. reagiert gegen Phenolphtaleïn einbasisch, enthält aber zwei Carboxylgruppen. Aus W., von welchem in der Wärme 3, in der Kälte 12 Tle. zur Lsg. erforderlich sind, krystallisiert sie in farblosen, zugespitzten Prismen, F. 190—191°. Die lufttrockene S. enthält 1 Mol. W. Sie ist in sd. A. wl., in k. A. swl., in Ä. unl. Aus Aceton krystallisiert sie in sechsseitigen Täfelchen. Die S. reduziert Silber und entfärbt Permanganat in saurer und alkal. Lsg. Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl$, bildet Prismen, F. 244°, sll. in sd. W. u. A., ll. in k. W., swl. in k. A. Das Bromhydrat, $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HBr$, bildet aus h. W. Prismen und vierseitige Täfelchen, die sich bei 252—253° zersetzen. Mit Goldchlorwasserstoffs. entsteht ein abnormes Salz, $(C_{15}H_{17}NO_4)_2 \cdot AuCl_4H$, Blätter, F. 192—193° unter Zers., swl. in k., sl. in sd. W., u. das normale Salz $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot AuCl_4H$, Prismen. Daß die S. zweibasisch ist, ergab sich durch Überführung in den *Benzaltropinsäuredimethylester*, $C_{19}H_{15}N(COOCH_3)_2$, dünne Blättchen und Nadeln, F. 67—69°, ll. in Ä. u. A., unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1587—92. 11/6. München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) BODLÄNDER.

Richard Willstätter, *Über Tropinpinakon*. XI. Mitteilung: *Über Ketone der Tropingruppe*. Bei der Reduktion von Tropinon in saurer Lösung durch Natriumamalgam entsteht neben dem *ψ*-Tropin eine kleine Menge (0,6%) eines Tropinpinakons, $C_{16}H_{28}N_2O_2$, dem wahrscheinlich die Formel I. zukommt. Das Prod. bleibt nach Krystallisation des *ψ*-Tropins und Dest. des Ä. zurück. Es krystallisiert aus h. W., in dem es swl. ist, in quadratischen Blättchen, aus A. in vierseitigen Täfelchen oder Prismen, ll. in h. A., Ä., Bzl., Chlf., F. 188°.

I. 

Die Verb. sublimiert unzers.; sie wird von Permanganat in saurer Lsg. u. von Silberoxyd nicht oxydiert, giebt keine Benzoylverb. und ist eine zweisäurige Base. Das Quecksilbersalz bildet glänzende, dünne Nadeln, swl. in h. W. Das Platinsalz, $C_{16}H_{28}N_2O_2 \cdot H_2Cl_6Pt \cdot 2H_2O$, bildet feine Prismen oder vierseitige Täfelchen, swl. in sd. W., F. 275° unter Zers. Das Golddoppelsalz, $C_{16}H_{28}N_2O_2(HCl_4Au)_2$, bildet dünne Nadeln, F. 228—229° unter Zers., ll. in h., swl. in k. W. Das Pikrat, $C_{28}H_{34}N_8O_{16}$,

bildet oblonge Krystallblättchen, swl. in h. W., fast unl. in k. W. und A sich oberhalb 300°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1672—75. 11/7. Münche Wissensch.) Bod

F. Gowland Hopkins u. **S. N. Pinkus**, *Beobachtungen über die Kry tierischer Proteïde.* Eieralbumin. Die Herstellung von krystallisiertem min nach der Methode von Hofmeister bietet einige Schwierigkeit. Die sation des Eiweifses bei Zusatz von konz. Ammoniumsulfatlsg. wird beson das freie Alkali erschwert, welches sich in den Proteïden vorfindet. M leicht u. sicher Eiweifskrystalle, wenn man das Alkali durch Essigs. abstu noch besser einen kleinen Überschufs von letzterer zufügt. Am besten vorsichtig so lange verd. Essigs. zu, bis ein geringer Nd. entsteht, der nicht zu werden braucht, da er nachträglich krystallinisch wird, und läfst 24 verschlossenem Gefäfs stehen. Das vorherige Peitschen u. Stehenlassen ist unnötig. Die Ggw. von Essigs. drückt zugleich die Löslichkeit des Eiwei Salzlsg. bedeutend herab. Serumalbumin. Auch hier ist die Neutral Essigs. zu empfehlen, obwohl der Erfolg nicht so bemerkbar ist. Es wird Weise verfahren, u. wurden innerhalb einer Woche stets Krystalle erhalte of Physiology **23**. 130—36. 10/6. London. Physiolog. Lab., Guy's Hosp Hopkins.)

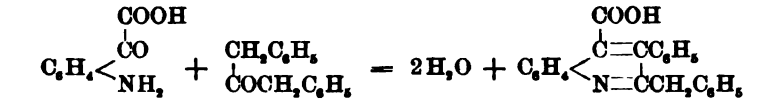
A. Kossel, *Über die Konstitution der einfachsten Eiweifsstoffe.* Da im Eiweifsmolekül ein der Protamingruppe angehöriger Komplex vorhand aus der Kenntnis der Protamine ein Einblick in die Konstitution des E hoffen. Zur Darst. der Protamine, des Sturins aus den Spermatozoen des Salmins aus denen des Lachses und des Clupeïns aus dem Sperma de wurde das früher (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 176; C. **96**. II. 385) beschrie benutzt. Um die letzten Spuren Nucleïns. zu entfernen, wurde das in Protaminsulfat mit Natriumpikrat ausgefällt, u. der Nd. nach Zusatz von durch Ausschütteln mit Ä. von der Pikrins. befreit. Das Protaminsulfa der nötigenfalls eingeengten Lsg. durch A. gefällt.

I. Das *Clupeïn.* Die Analyse des bei 110—120° getrockneten Clupeïnsul zu der Formel $C_{30}H_{57}N_{17}O_6 \cdot 2H_2SO_4$; somit kommt dem Clupeïn die Zus. C zu. Das Clupeïn reagiert stark alkal., giebt eine blauviolette Biuretrk., Millon'sche und Adamkiewicz'sche Rk. Es wird schon aus neutraler schwach alkal. Lsg. durch phosphorwolframsaures, wolframsaures, pikrinsau saures, ferrocyanwasserstoffsaures Alkali gefällt, während Peptone und bekanntlich nur in saurer Lsg. gefällt werden. Jodjodkalium und Bromw ebenfalls, letzteres unter B. eines leicht zersetzlichen Bromadditionsprod wird ferner durch Sublimat gefällt, durch Silbernitrat nur bei gleichzeitig von etwas Natronlauge. Kupfersulfat fällt nicht, aber bei Ggw. reduzieren entsteht eine Kupferoxydulverb. In ammoniakal. Lsg. fällt das Clupeï übrigen Protamine Eiweifskörper und Albumosen.

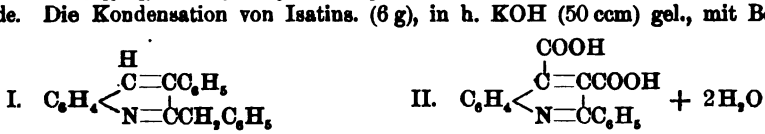
II. Das *Salmin.* Erneute Analysen des Salminsulfats ergaben d $C_{30}H_{59}N_{17}O_7 \cdot 2H_2SO_4$, somit besitzt es die gleiche Zus., wie das Clupeïns hält jedoch 1 Mol. W. mehr. Sieht man von dem verschiedenen Wasse der von der Art des Trocknens abhängt, so besitzt das Salmin die gleic wie das Clupeïn. Auch die gleiche Löslichkeit in Wasser und das gleich Drehungsvermögen sprechen für die Identität der Protamine. — III. Das *Stu* Salmin u. Clupeïn sehr ähnlich, aber leichter l. Durch Zusatz einer gerin Ä., A. oder Aceton wird das Sturinsulfat sofort als ölige Masse ausgesch kommt ihm wahrscheinlich die Formel $4C_{26}H_{69}N_{19}O_7 + 11H_2SO_4$ zu. — hitzen der Protamine mit verd. Schwefels. zum Sd. entstehen zunächst

Marcel Delépine, *Pyridinbasen: Thermochemie.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 613—17. 20/7. — C. 98. II. 350.) HESSE.

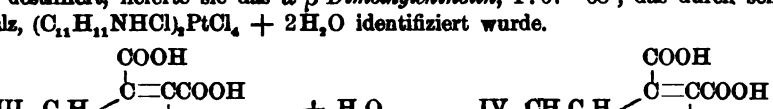
C. Engelhard, *Über Kondensationen der Isatinsäure zu Derivaten der Cinchoninsäure.* Im Anschluſs an die PFITZINGER'sche Synthese von Derivaten der Cinchonins. (J. pr. Ch. [2] 56. 283. — C. 97. 98. I. 102) hat Vf. folgende Verss. ausgeführt: 20 g Isatin, in 80 ccm 30%iger KOH gel., wurden mit 150 ccm A. und 30 g Dibenzylketon 8 Stunden lang am Rückfluſskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Rk. verläuft unter B. der *α-Benzyl-β-phenylcinchoninsäure*, weiſse, mikrokrystalline Nädelchen, F. 293—295°, l. in h. A., Aceton u. Eg., unl. in W., Ä., Bzl. u. Ligroin, nach folgendem Schema:



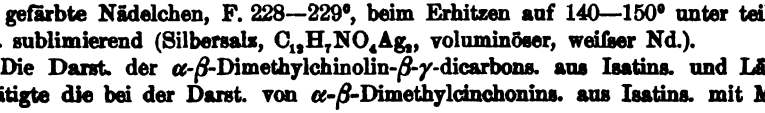
Salze der Säure. Die Säuresalze sind sehr unbeständig, mit Basen liefert dagegen die α-Benzyl-β-phenylcinchonins. sehr beständige Salze. Natriumsalz, lange, haarfeine, weiſse Nädelchen, Magnesiumsalz, weiſser, dichter Nd., Kupfersalz, flockiger, blaſsgrüner Nd., Silbersalz, $C_{23}H_{16}NO_2Ag$, weiſser, flockiger Nd., etwas l. in W. Beim Erhitzen der S. mit Natronkalk, resp. über ihren F. entstand unter CO_2-Abspaltung das *α-Benzyl-β-phenylchinolin* (I.), das, rein nicht erhältlich, durch sein orangegelbes Platinsalz, $(C_{22}H_{17}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, F. 208°, l. in alkoh. HCl, identifiziert wurde. Die Kondensation von Isatins. (6 g), in h. KOH (50 ccm) gel., mit Benzoyl-



essigester (12 g) führte zur *α-Phenylchinolin-β-γ-dicarbonsäure* (II.), farblose Nädelchen, swl. in W., leichter l. in A., F. 193—194°, beim Erwärmen ll. in verdd. SS., doch bildet sie mit SS. keine Salze mehr. Silbersalz, $C_{17}H_9NO_4Ag_2$, weiſse Flocken, aus einer schwach ammoniakalischen Lsg. der S. auf Zusatz von Silbernitrat. Die bei der Kondensation von Lävulins. mit Isatins. entstehende Alkylchinolindicarbons. entsprach von den zwei möglichen Formeln:



der letzteren, war also eine *α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure*, schwach gelblich gefärbte Blättchen, sich gegen 280° bräunend (Silbersalz, $C_{13}H_9NO_4Ag_2$). Mit Natronkalk destilliert, lieferte sie das *α-β-Dimethylchinolin*, F. 67—68°, das durch sein Platinsalz, $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ identifiziert wurde.



Die Rk. zwischen Isatins. und Acetondicarbons. verlief wider Erwarten unter Abspaltung von einem Molekül CO_2 zu einer *Chinaldindicarbonsäure* (III.), schwach gelb gefärbte Nädelchen, F. 228—229°, beim Erhitzen auf 140—150° unter teilweiser Zers. sublimierend (Silbersalz, $C_{12}H_7NO_4Ag_2$, voluminöser, weiſser Nd.).

Die Darst. der α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbons. aus Isatins. und Lävulins. bestätigte die bei der Darst. von α-β-Dimethylcinchonins. aus Isatins. mit Methyl-

Amidoss. der aliphatischen Reihe giebt. An diese zweite Gruppe schliefst s dritte an, die Tyrosin liefert. Die vierte Gruppe ist die der Eiweifskörper, schwefelhaltige Zersetzungsprodd. liefert. Ferner können sich die Angehör einzelnen Gruppen untereinander verbinden. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 165— SIEG

Fr. Kutscher, *Über das Antipepton (I. Mitteilung)*. Aus dem nach dargestellten Rohantipepton wurde durch Phosphorwolframs. ein Nd. gefällt, bis auf einen geringen dunkel gefärbten Rest in h. W. löste und aus dies Erkalten in feinen Nadeln auskrystallisierte. Aus diesem liefs sich nach d KOSSEL's (s. vorstehendes Referat) Histidin u. Arginin gewinnen. Es ist dal angängig, das Antipepton nach KÜHNE's Vorschrift durch Fällen mit P wolframsäure zu reinigen. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 195—201. 9/7. [10/4.] Physiolog. Inst.) SIEG

W. v. Moraczewski, *Über das Verhalten des Vitellins in Magnesiamixt* Vitellinlsgg. hat Vf. durch Magnesiamixtur ähnliche Krystalle, wie früher physiol. Ch. **21**. 71; C. **95**. II. 828) aus Caseïn erhalten. Vf. hält es f scheinlich, dafs alle phosphorhaltigen Proteïnkörper solche Krystalle liefern. physiol. Ch. **25**. 252—55. 9/7. [6/5.] Lemberg. Physiol.-chem. Lab. v. BECK.) S

C. Beitler, *Über das Chloroproteïnochrom*. Durch Selbstverdauung von pankreas unter Zusatz von Fibrin wurde eine Verdauungsflüssigkeit erhalten, Chlorwasser einen Nd. giebt. Die Muttersubstanz der entstandenen Chlorv Proteïnochromogen, konnte nicht isoliert werden. Das *Chloroproteïnochro* nach zwei verschiedenen Methoden als Nd. von identischer Zus. erhalten. entspricht der Formel $C_{96}H_{116}Cl_2N_{21}O_{31}S$, woraus für das Proteïnochromo die Formel $C_{96}H_{119}O_{31}N_{21}S$ ergiebt. Die Chlorverb. hat rotviolette Farbe, is W., swl. in reinem A., leichter l. in 50%ig. A., unl. in Chlf. Die roten verd. A. haben ein Absorptionsband im grünen Teil des Spektrums. Durch mit Salzs. verändert sich die Zus. des Farbstoffes nicht. Die Lgg. des F in A. und Essigester zersetzen sich sehr schnell. Durch Einw. von Silberoxy eine minimale Menge einer chlorfreien, krystallinischen M. erhalten. Der Körper enthält Stickstoff und Schwefel. Durch Alkalien und Metallsalze wohl das Chloroproteïnochrom, als das chlorfreie Ausgangsprod. leicht zers., eine Spaltung der Verb. nicht gelang. Das Proteïnochromogen wird dur phorwolframs., nicht aber durch Metallsalze aus der wss. Lg. gefällt. Es di durch Membranen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1604—10. 11/7. Petersburg experim. Med.) BODL

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner und **Rudolf Rapp**, *Alkoholische Gärung ohne H* (7. Mttlg.) (vgl. **98**. 47. 48.) Die Verss. beschäftigten sich mit der Hers von getrocknetem Hefepreſssaft. Der Preſssaft kann, sobald nur r gewisse Konzentration desselben erreicht ist, dann bei 22—25° sogar an völlig getrocknet werden, ohne an Gärvermögen wesentlich einzubüfsen. Die stehen nach Vff. im Einklang mit der Annahme, dafs es die proteolytischen des Preſssaftes sind, welche gewöhnlich die Zymase zerstören, denn solche Ver fermente werden allgemein durch hohe Konzentration der Lgg. in ihrer Wir gehemmt. Über die Haltbarkeit oder Abnahme der Gärkraft bei längerem wahren von getrocknetem Preſssaft haben Vff. noch keine genügende Erfa gesammelt.

Dtsch. chem. Ges. **30**. 914; C. **97**. I. 1154), $C_4H_9NO \cdot C_{10}H_8N_4O_8$. Zers. sich bei 255°. In W. wl. — Das Morpholin liefert mit Alkaloidreagenzien in wss. Lsg. charakteristische Fällungen. — *Nitrosomorpholin*, $C_4H_8ON \cdot NO$, scheidet sich beim Versetzen der schwefelsauren Lsg. der Base mit Natriumnitrit aus. Gelbe Krystalle, F. 29°; Kp_{747}. 224—224,5°. Geruch genau wie Nitrosopiperidin. Leicht l. in W., A. und Ä. — *Benzoylmorpholin*, $C_4H_8ON \cdot COC_6H_5$, wird am besten aus der äther. Lsg. der Base mit Benzoylchlorid erhalten. F. 74—75°. Leicht l. in W., A., Bzl. und Chlf. — *Morpholinurethan*, $C_4H_8O \cdot N \cdot CO \cdot OC_2H_5$, aus Morpholin und Chlorkohlensäureäther in äther. Lsg. Öl, Kp_{746}. 220—221°. — *Morpholylharnstoff*, $C_4H_8ON \cdot CO \cdot NH_2$, aus Morpholinchlorhydrat u. Kaliumcyanat in wss. Lsg. Lange Prismen. F. 110—113°. Leicht l. in W. u. A. — *Methylmorpholinjodmethylat*, $C_4H_8O \cdot NCH_3 \cdot CH_3J$, durch Erhitzen von Morpholin mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100°. Lange Nadeln aus A. F. ca. 240°. — *1-Oxäthylmorpholin*, $C_4H_8ON \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, aus dem Morpholin durch Einw. von Äthylenoxyd oder durch Erhitzen des Triäthanolamins mit Schwefels. Kp_{757}. 227°. — Das Morpholin erweist sich ähnlich dem Piperidin und δ-Hexylenoxyd als sehr beständig gegen W., SS. und Basen selbst bei hohen Temperaturen.

2. *1-Methylmorpholin*. Diese Base wird durch 16-stündiges Erhitzen von 26 g Diäthanolmethylamin mit 130 ccm 70%ig. H_2SO_4 auf 160° erhalten. Leicht bewegliche, flüchtige, farblose Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch. Kp_{750}. 115—116°. In W., A. und Ä. leicht l. Sehr beständig gegen SS. und Basen. Jodwasserstoffs. u. Jodammonium führt bei 240° in Morpholin über. — Alkaloidreagenzien geben charakteristische Ndd. — Salze: Pikrat, $C_5H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Haarfeine Nadeln; F. 225—226°; in A. und Ä. fast unl. — Chloraurat, $C_5H_{11}NO \cdot HAuCl_4$. Derbe Prismen. F. 183°. In W. zwl. — Chloroplatinat, $(C_5H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Blafsrote Nadeln. F. 199°. In W. sll. — Jodmethylat, $C_6H_{14}NOJ$. Lange Nadeln. F. ca. 246°. — Jodäthylat, $C_7H_{16}NOJ$. Sehr hygroskopisch. F. 165—166°.

3. *1-Äthylmorpholin*. 1 Tl. Diäthanoläthylamin wird mit 5 Tln. 70%ig. H_2SO_4 18 Stdn. auf 160° erhitzt. Farbloses, leicht bewegliches Öl, riecht stark ammoniakal. Kp_{751}. 138—139°. In W., A. und Ä. ll. Giebt charakteristische Fällungen mit Alkaloidreagenzien. — Pikrat, $C_6H_{13}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$, Nadeln. F. 189—190°. — Hydrochlorat, $C_6H_{13}NO \cdot HCl + H_2O$, zerfliefslich. — Chloraurat, $C_6H_{13}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Goldgelbe Prismen. F. des wasserhaltigen Salzes 86—89°, des wasserfreien 125°. — Chloroplatinat, $(C_6H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Lange, orangegelbe Nadeln. In Alkohol wl. F. 197—198°. — Jodmethylat, $C_6H_{13}NO \cdot CH_3J$, identisch mit dem Jodäthylat des Methylmorpholins s. d. Dasselbe geht beim Behandeln mit Silberoxyd in das *Äthylmorpholinmethylhydroxyd*, $C_6H_{13}NO \cdot CH_3OH$, ein unter Aldehydbildung sich zers. Öl über. (Liebig's Ann. **301**. 1—18. 10/6. [20/4.] Jena. Lab. d. Univ.) Meyer.

A. Panormoff, *Über die Albumine des Hühnereiweifses*. Vf. weist darauf hin, dafs er früher (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**. 614; C. **97**. I. 478) aus dem Hühnereiweifs ein krystallisiertes Albumin nach der Methode von Hofmeister isoliert hat und nimmt auf Grund seiner gegenwärtigen Unterss. an, dafs aufser demselben nur noch ein zweites, an der Luft leicht oxydierbares *Albumin* (II) im Hühnereiweifs zu gleichen Teilen mit dem ersten existiert. Es zeigt alle Eiweifsrkk.; charakteristisch sind an ihm das spezifische Drehungsvermögen und die Eigenschaften eines Säurederivats. Die Trennung beider Verbb. gelang durch fraktionierte Fällung aus gesättigten Ammoniumsulfatlsgg. u. fraktionierte Lsg. des Nd. in halbgesättigten Ammonsulfatlsgg. bis zum konstanten $[\alpha]_D$. Albumin (II) ist unter diesen Bedingungen leichter l. Es bildet amorphe, kugelförmige, bei Zimmertemperatur rosa werdende Gebilde, die nur unter 10° beständig sind. Auf verd. Ammonsulfatlsg. dialysiert, hat es $[\alpha]_D$ —36,2° (Albumin (I) hat $[\alpha]_D$ 23,6°). Auf W. bei 0—5° dialysiert, giebt es eine saure, schwach rosa gefärbte Lsg. Es bildet mit SS. Verbb., wie das krystallisierte

H. Will, *Maltol, ein schwaches Hefegift.* Das Maltol ist von Be
Brauw. **17**. 303; C. **93**. II. 698. — Z. ges. Brauw. **17**. 131; C. **94**.
Karamelmalz und in den Röstprodd. bei der Malzkaffeefabrikation gefu
Kiliani u. Bazlen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3115; C. **95**. I. 27)
eine S. von der Stärke der Kohlens., vielleicht für eine Methylpyrome
dem Vf. durch Vorverss. mit einem Hefestamm unter Anwendung geh
bierwürze festgestellt hatte, dafs das Maltol bei 0,5—0,05% Zusatz e
oder gärungshemmend zu wirken vermag, prüfte er, ob diese Grenzzal
andere Hefen Giftigkeit haben, und welche Unterschiede sich event.
machen würden. Bei allen benutzten Hefen machte sich mit 0,5 und
ein sehr weitgehender Einfluſs auf die Entw. geltend; völlig gehindert
die Hefevermehrung nicht gewesen zu sein, wie die mkr. Befunde b
Mycodermaculturen hatten sich genau so verhalten, wie die verschiedene
indem selbst die Konzentration von 0,5% eine Vermehrung der Zellen
unterdrücken vermochte. Ein Zusatz von 0,1% zur Würze wirkte bei
ziemlich stark hemmend auf die Vermehrung und das Auftreten
erscheinungen ein, u. machte sich dieser Einfluſs auch bezgl. der Kahmha
ringentw. geltend. Bei 0,05% Maltol war sowohl bei der wilden Hefe,
ellipsoideus II die Vermehrung innerhalb der gleichen Zeit eine stärke
Kontrollkulturen, u. waren auch die Gärungserscheinungen viel lebhaf
Dies traf auch für den zu den Verss. benutzten Stamm Hefe zu. Es ist
minimale Maltolmengen. analog dem Verh. anderer Substanzen, in hö
tration Gift-, in niederer aber eine Reizwirkung ausüben. und daſs dah
in geringen Mengen anregend auf die Vermehrung der Zelle wirkt.

Das Maltol wird von der Hefe nicht verbraucht. Es ist also ein s
Hefegift; ein Zusatz von 0,1% genügt nicht, um ein Bier haltbar zu
bei Verwendung von Karamelmalz in die Bierwürze eingeführten Malto
jedenfalls viel zu gering, um einen ungünstigen Einfluſs auf die Hefe
damit in dieser Richtung wenigstens eine praktische Bedeutung zu ge
ähnlich, wie das Maltol, scheint sich nach einem Vers. auch das Fur
über Hefe zu verhalten. (Z. ges. Brauw. **21**. 307—11. Juni. [31/3.]
Stat. f. Brauerei München.)

B. Tollens, *Über die Ursache der von Simonsen beobachteten Un
der Vergärung der aus Holz bereiteten Zuckerflüssigkeiten.* Simonse
Ch. **1898**. 195 u. 219; C. **98**. I. 808 u. II. 144) erhielt aus Cellulose a
jenige Menge A., welche der bei der Inversion gebildeten Zuckermen
während aus Holz nur 57—62% der mittels Fehling'scher Lsg. bestim
menge an A. entstanden. Vf. erklärt diese Thatsache durch die Ggw.
im Holz und dementsprechend von Pentosen in den der Gärung unter
schlufsflüssigkeiten, welche zwar Fehling'sche Lsg. reduzieren, nicht
wöhnlichen Hefegärung zugänglich sind. Vf. verweist diesbezüglich auf
Erfahrungen, welche er u. v. Feilitzen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**.
C. **98**. I. 35) bei der Gärung von zuckerhaltigen Fll. aus Torf ge
(Z. angew. Ch. **1898**. 337—38. 12/4.)

E. Kayser u. **E. Boullanger**, *Studien über die Bildung des Gly
Hefe.* Nachdem Pasteur dargethan hatte, daſs die Hefe während de
Kohlehydrat, nach Errera Glykogen, aufspeichere, hat Laurent di
selben nach Verff. bestimmt, die Vff. als ungenau bezeichnen. Die letzt
die Glykogenquantität derart ab, daſs sie die Zahl der mit Jodlsg.
färbenden u. der nur gelbe Färbung zeigenden Zellen ermitteln. Die
mit Weinhefe in Lsgg. von 5, 10 und 20% Rohr- oder Traubenzucker

beschriebene und *„Sulfobenzid"* genannte Verb. I. schlagen Vff. die Bezeichnung *„Tolylsulton"* vor, weil diese Substanz das innere Anhydrid einer ω-Oxytoluol-o-sulfos. ist, und überdies der Name Sulfobenzid schon für das Diphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, gebräuchlich ist. — Ein isomeres, von der o-Oxybenzyl-ω-sulfos. sich ableitendes Sulton, das *Benzylsulton* (II.), erhielten Vff. auf analogem Wege, wie G. SCHULTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3162; C. **88**. 149) durch Umkochen der 1,8-Diazonaphtalinsulfos. das Naphtsulton (III.). — *o-Nitrobenzylsulfosäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$,

I. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2^1 \\ SO_2^2 \end{matrix} > O$ II. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2^1 \\ O^2 \end{matrix} > SO_2$ III. $C_{10}H_6^{1,8} < \begin{matrix} O \\ | \\ SO_2 \end{matrix}$

bildet sich beim mehrstündigen Kochen von o-Nitrobenzylchlorid, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$, mit der berechneten Menge Na_2SO_3 in heifs gesättigter, wss. Lsg.; die farblosen Krystalle der freien S. sind sehr hygroskopisch. — Na-Salz, $C_7H_6NSO_5 \cdot Na + H_2O$. Silberglänzende Schuppen aus A.; wird bei 100° wasserfrei; ll. in W. — Ba-Salz, $(C_7H_6NSO_5)_2Ba + 3H_2O$, giebt bei 100° zwei, bei 160° das dritte Mol. H_2O ab. — Ag-Salz, $C_7H_6NSO_5 \cdot Ag + H_2O$. Farblose Nadeln; wird bei 100° wasserfrei. — *o-Amidobenzylsulfosäure*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, durch Reduktion der Nitroverb. mit Fe + Essigs. erhältlich; weifse Krystalle aus Salzsäure; liefs sich nicht in ein inneres Anhydrid überführen. — Na-Salz, $C_7H_8NSO_3Na + H_2O$. Glänzende Schuppen, die bei 100° das Krystallwasser abgeben; ll. in W., swl. in NaCl-Lsg.; liefert beim Kochen seiner Diazoverb. in verd. Schwefels. das innere Anhydrid der o-Oxybenzyl-ω-sulfos. oder *Benzylsulton* (II.). Spiefsige Krystalle aus W. oder Bzl.; F. 86°; sll. in h. A., $CHCl_3$, Bzl.; ll. in Ä.; wl. in CS_2, Lg.; etwas flüchtig mit Wasserdampf; nur unter starker Zers. sublimierbar; wird von k. fixen Alkalien oder von wss. NH_3 bei 150° zu Salzen der *o-Oxybenzylsulfosäure*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, gel. Die freie S. ist ein Sirup, der sich nur durch Einw. von PCl_5 in Benzylsulton zurückverwandeln liefs und beim Schm. mit KOH Salicyls. und Phenol, jedoch kein o-Kresol, ergab. — Ba-Salz, $(C_7H_7SO_4)_2Ba + 4H_2O$. Weifse Krystalle. — NH_4-Salz, $C_7H_7SO_4 \cdot NH_4$. In W. sll., in A. wl. Krystallmasse. — Pb-Salz, $(C_7H_7SO_4)_2Pb + 7H_2O$. — *Brombenzylsulton*, $C_7H_5BrSO_3$, durch Einw. von Br auf die sd. $CHCl_3$-Lsg. des Sultons gewonnen; derbe Krystalle aus $CHCl_3$; lange Nadeln aus A.; F. 147°; swl. in W.; l. in Alkalien; enthält das Br im Benzolkern, da die Kalischmelze Resorcin, $C_6H_4(OH)_2^{1,3}$, ergiebt. — *Nitrobenzylsulton*, $C_7H_5SO_3 \cdot (NO_2)$, durch Zufügen von Salpeterschwefelsäure zu in konz. Schwefels. gel. Benzylsulton unter Kühlung erhalten. Weifse Nadeln; F. 148°; wl. in W., Ä.; ll. in h. A. — Schon bei längerem Kochen mit W. spaltet diese Verb. den Sultonring auf unter B. einer *Nitrooxybenzylsulfosäure*, $NO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. Weifse, sehr hygroskopische Krystalle. — Neutrales K-Salz, $C_7H_5NSO_6K_2 + H_2O$. Gelbbraune Krystalle, die bei 130° wasserfrei werden; sll. in W., wl. in A. — Saures K-Salz, $C_7H_6NSO_6K$. Weifse Krystalle; wl. in kaltem Wasser.

IV. $HO \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2—SO_2 \\ | \\ N_2—O \end{matrix}$ V. $R^5 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2^1 \\ O^2 \end{matrix} > SO_2$

Nitro-o-oxybenzylsulfonamid, $NO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$, bildet sich durch gelindes Erwärmen des Nitrobenzylsultons mit wss. NH_3; fällt beim Ansäuern der ammoniakal. Lsg. in weifsen Kryställchen aus, die bei 199° unter stürmischer Gasentw. schm.; kaum l. in k. W.; ll. in h. A.; unl. in Ä.; nicht diazotierbar. — K-Salz, $C_7H_7N_2SO_6K$. Orange Krystalle; ll. in W. — Ag-Salz, $C_7H_7N_2SO_6Ag$. Gelber, krystallinischer Nd., kaum l. in sd. W. — *Nitro-o-methoxybenzylsulfonamid*, $NO_2 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CH_2SO_2 \cdot NH_2$, aus dem Ag-Salz des vorigen und CH_3J in methylalkoh. Lsg. bereitet. Gelbliche Krystalle aus W.; F. ca. 100°; ll. in h. A.; wl. in Ä. — *Amidobenzylsulton*, $C_7K_8SO_3 \cdot NH_2$, durch Reduktion des Nitrobenzylsultons mit Sn +

solches Präparat erzeugte in sterilisierter Milch in kurzer Zeit alkoh. Gäru
das Caseïn gerann, und Säurebildung eintrat unter gleichzeitiger Entw. eine
säureester erinnernden Geruches. In der M. befinden sich Hefezellen, Mil
und Bacillen, die gut mit Anilinfarben färbbar sind. Auf Gelatineplatten
Traubenzucker) entwickelten sich Hefen, darunter gefärbte Arten, Oidiu
Schimmelpilze, gelbe Sarcine und der Heubacillus. Daneben befanden sic
u. kleine an den Enden etwas zugespitzte Bacillen ohne Eigenbewegung. Ei
langer Bacillus, der im mkr. Präparat gesehen wurde, liefs sich durch
nicht wiederfinden. Vf. berichtet über die Kokken, die er als Mikrokok
zeichnet, u. a., dafs dieselben in steriler Milch die inaktive Form der M
zeugen. Dieselbe S. entsteht in Traubenzuckerlsgg. bei 30°. Milch- u. R
werden vor der weiteren Veränderung von Enzymen der Kokken hydrolys
zwar ist die Hydrolyse bei 25—30°, wo auch das beste Wachstum der Kok
findet, am gröfsten. — Die kleinen, zugespitzten Bacillen erzeugen in
Rechtsmilchs. Sie scheinen mit dem Bac. acidi lactici Hüppe identisch
Oidium lactis, Heubacillus und Schimmelpilze dürften für das Zustandekor
Gärung im Mazun kaum eine Bedeutung besitzen; dem Coccus und Bac. ac
kommt im vorliegenden Falle die Rolle zu, den Milchzucker in Milchs. umzu
wohl auch zu hydrolysieren u. dadurch angriffsfähig für die Hefen zu mac
Mazun liegt, wie beim Kefir, ein Beispiel von Hefen- und Bakteriensym
(Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 418—20. Berlin.) Prosi

Vittorio Peglion, *Beitrag zum Studium der Mannitgärung der W*
hatte Gelegenheit, mehrere Weinproben, welche sich im Zustande der Man
befanden, mkr. zu untersuchen. Er fand dabei stets die Ggw. eines kolor
Stäbchens, welches lange Ketten bildet, welche mit Lugols'scher Lsg. sich z
liefsen, u. welches den Essigbakterien sehr ähnelte. Die Reinzucht dieses
gelang bei Überimpfen auf peptonisierten Most, dem 0,5% Milchs. zugesetz
war. Durch die S. gingen die noch zahlreich vorhandenen Alkoholhefen zu
wogegen die Mannitbildner am Leben blieben. Letztere erzeugten im pept
Most bei 25° C. nach 36 Stunden reichlich Mannit, verloren jedoch durc
setzte aërobiotische Züchtung dieses Vermögen und erlangten es wieder, s
anaërobiotisch gehalten wurden. Den Luftabschlufs bewirkte Vf. durch P
überschichtung oder durch gleichzeitige Einimpfung von Saccharomyces el
welches die Nährböden sauerstoffärmer zu machen vermag.

Wie schon Basile und de Cillis in ihren Arbeiten über die Mannitgä
Weine behauptet haben, ist letztere ein Vorgang, der sich völlig anaërobic
spielt, sobald durch plötzliche Abkühlung die alkokoh. Gärung unterbrochen
dann in dem mit CO_2 gesättigten Most die Mannitbakterien sich anaërobi
entwickeln vermögen. Vf. züchtete letztere bei 10—12° C., bezw. bei Temp
bei welchen die Alkoholhefen nur schlecht gediehen. In diesen Fällen wa
im Weine Mannit aufzufinden. — Verfasser beschreibt die morphologischen
logischen Eigenschaften seiner Reinkulturen des Mannitfermentes. (Centr
Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 73—80. Pflanzenpathol. Stat. Rom.) Prosi

E. A. de Schweinitz u. **Marion Dorset**, *Die Mineralbestandteile der
bacillen.* Vff. fanden in Tuberkelbacillen, je nach dem Nährsubstrat, auf
gewachsen waren, 2,4% Mineralstoffe. Auf 1% Pepton und 7% Glycerin e
der Bouillon gezüchtete Tuberkelbacillen lieferten auf 100 g getrocknete,
M. 1,453 g Asche. Sulfate, Chloride und Carbonate waren darin nicht vo
es fanden sich in dieser Asche:

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	C u. SiO_2	P_2
13,62%	6,35%	12,64%	11,55%	0,52%	55,2

mit Salpeters. ein krystallin. Nitrat der Formel $C_5Hg_2H_5O(NO_3)_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1904—9. 25/7. [12/7.] Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

O. Hesse, *Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile.* (Zweite Mitteilung.) Vf. bringt ergänzende Angaben über die in seiner ersten Mitteilung (J. pr. Chem. [2] **57**. 232; C. **98**. I. 1301) zitierten Flechten. In den verschiedenen Arten von Parmelia perlata fand sich Atranorin und Lekanors., aber nicht, wie ZOPF annimmt, Erythrin. Daneben isolierte Vf. *Perlatin*, $C_{19}H_{14}O_5(OCH_3)_2$, lange, blafsgelbe, sehr spröde Prismen, ll. in Ä., h. A. u. Eg., wl. in Chlf.; ihre neutrale alkoh. Lsg. färbt sich mit wenig $FeCl_3$ dunkelbraunrot. Beim Erhitzen mit starker HJ scheidet sich beim Erkalten *Norperlatin* ab, kleine, blaugelbe Nadeln, ll. in Ä. und konz. A., wl. in verd. A. und Chlf., gegen 250° sublimierend und bei 274° schm. $FeCl_3$ färbt dunkelbraunrot, Chlorkalklsg. blutrot, doch verschwindet die Färbung auf weiteren Zusatz von Chlorkalk. Dem Norperlatin kommt wahrscheinlich die Formel $C_{19}H_{14}(OH)_2O_5$ zu. Aus Parmelia physodes extrahierte Vf. neben Atranorin und Caprars. *Physol*, $C_{20}H_{24}O_5$, amorphe M., ll. in Ä., A. und Chlf., alkoholartiger Körper, bei 90° sinternd, bei 145° abfliefsend, und *Physodsäure*, $C_{20}H_{22}O_6$, kleine, weifse Nadeln, F. 190—192°, ll in Ä., A., Aceton und Chlf.; $FeCl_3$ färbt blauschwarz. Durch Baryt wird aus 1 Mol. Physods. 1 Mol. CO_2 abgeschieden, dabei entsteht aber kein Orcin. Trotz der sauren Rk. der Physods. vermag sie die Alkalien nicht zu neutralisieren, die Lagg. der S. in Alkalien oder NH_3 bläuen daher auch bei einem Überschufs ungel. S. rotes Lackmuspapier. *Salze:* Silbersalz, blafsgelber, amorpher, flockiger Nd., der nach wenigen Minuten schwarzbraun wird; ähnlich Bariumsalz. Bleisalz. Beim Erhitzen der Physods. mit Essigsäureanhydrid 1 Stde. lang auf 85° bildet sich die *Diacetylphysodsäure*, $C_{20}H_{20}(C_2H_3O)_2O_6$, F. 158°, ll. in Ä. und A., reagiert nicht mit $FeCl_3$, ihre ammoniakal. Lsg. giebt mit Bleizuckerlsg. einen dichten, weifsen, beständigen Nd. Beim anhaltenden Kochen der Physods. mit A., Ä., Chlf., Eg. oder Aceton verwandelt sie sich in eine *amorphe Modifikation*, braune, in Ä. und A. ll. M., die mit wenig Chlorkalklsg. sich rot färbt; ihre gelbe, ammoniakalische Lsg. giebt mit Bleiacetat einen fast weifsen, flockigen Nd. Vf. stimmt ZOPF (LIEBIG's Ann. **295**. 300; C. **97**. I. 928) bei, dafs *Ceratophyllin*, das in Parmelia physodes enthalten sein soll, ein Kunstprod. ist, und erklärt es für *Betorcinolcarbonsäuremethylester*. Parmelia caperata (Imbricaria caperata) enthält aufser Uanins. Caprars., die sich auch in Parmelia physodes findet, Caperats., Caperin und Caperidin. *Caprarsäure*, $C_{24}H_{20}O_{12}$, kleine, weifse Nadeln, swl. in organischen Solvenzien, am besten noch in h. Eg., F. über 260°; die verd. alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ purpurn, die konz. dunkelbraunrot gefärbt. *Salze:* Bariumsalz, $C_{24}H_{18}O_{12}Ba$, schwach gelblicher Nd. *Caprarsäureanhydrid*, $C_{24}H_{18}O_{11}$, braunrote, amorphe M., ll. in A., beim zweistündigen Kochen von Caprars. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Beim einstündigen Erhitzen von Caprars. (1 g) mit gepulvertem KOH (2 g) und 97%igem A. (ca. 150 ccm) spaltet sich aus der zweibasischen Caprarsäure 1 Mol. CO_2 ab unter B. der einbasischen *Capransäure*, $C_{22}H_{19}O_4COOH$, die beim Erhitzen auf 100° unter Wasserverlust in das *Capranid*, $C_{46}H_{38}O_{19} = 2C_{22}H_{20}O_{10} - H_2O$, braunrote, amorphe M., übergeht, doch konnten alle diese amorphen Körper nicht weiter untersucht werden. *Caperatsäure*, $C_{21}H_{26}O_7OCH_3$, aus Eg. atlasglänzende Blättchen, ll. in Ä., A., Chlf. und Bzl., wl. in PAe., F. 132°; ihre ammoniakalische Lsg. giebt mit $BaCl_2$, $CaCl_2$, Bleizucker, Silbersalpeter und Kupferchlorid amorphe Ndd. der betreffenden Salze. Silbersalz, $C_{21}H_{23}O_8CH_3Ag_2$, F. gegen 100°. Bariumsalz, $C_{21}H_{23}O_8CH_3Ba$, unl. in W. *Caperatid (Caperatsäureanhydrid)*, $C_{22}H_{26}O_6 =$

raten (C. **98**. I. 789. 996 u. l. c.) mitgeteilt. Vf. betont am Schlus handlung nochmals, dafs „Alinit" eine mit einem indifferenten Kons trocknete, sporifizierte Kultur des Bac. megatherium de Bary sei. Fäulnisprozesse hervor, im Laufe deren infolge der Albumosezers. N stanzen entstehen, welche die Pflanze nicht nur durch ihre Haarwur sondern auch mit Vorteil assimiliert. Das charakteristische Merkmal besteht somit namentlich in der Umwandlung unl. N-haltiger Substanz welche die Pflanze leicht resorbiert. Die Energie der Zers. im Bode Luftzutritt und genügende Feuchtigkeit gefördert; hier existieren Mik vollenden, was der Bac. megatherium (oder noch andere Spezies) durch prozefs eingeleitet haben.

Ein anderer Lebensprozefs des genannten Bacillus bewirkt die A elementaren N. Diese findet statt bei Vorhandensein einer regen Assi Dissimilationsthätigkeit der höher organisierten Pflanzen. Die B. leben moleküle ist mit einer im Verhältnis zu der Gröfse und dem Inhalt mus mächtigen N-Assimilation verbunden; der in Reinkultur gezü megath. enthält 12,37% N, so dafs dessen Materie mehr als 60% Alb Nucleïnen, Xanthinbasen, Lecithin etc. enthalten mufs. Die lebend materie wird auch auf Kosten des elementaren N gebildet, um sodan und durch neue lebensfähige Generationen zur Resorption als N-haltig die Pflanzen vorbereitet zu werden. — Der Bac. megatherium scheint der Bakterien zu gehören, welche Nitrate zu Nitriten und weiter zu (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 535—40. 8/7. Landw. physi Stat. f. Zuckerind Prag.)

Cabriel Bertrand, *Einwirkung des Sorbosebakteriums auf Holz* Kultivieren des Sorbosebakteriums auf einer mit *Xylose* oder Holzzuc Hefeabkochung wird der Zucker zu *Xylonsäure* oxydiert. Dieselbe Überführen in das Kadmiumxylonobromid, $C_5H_9O_6CdBr + H_2O$, und Drehungsvermögen dieses Salzes nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des 124—27. [11/7.*] Lab. des Museums.)

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Bömer, *Über eine angebliche „Salpetrigsäure-Reaktion" eines wassers"*. Ein Wasserleitungswasser, in dem äufserst feine suspend Flöckchen von Mn_2O_3, bezw. MnO_2 zu bemerken waren, gab im unfiltri Blaufärbung mit ZnJ_2-Stärkesg. und H_2SO_4; nach dem Filtrieren blie Der feine Nd., dessen Ursprung nicht ermittelt werden konnte, Analyse des Absatzes an einem Bleirohr aus:

MnO	Fe_2O_3	CaO	O (disponibel)	Sand, Tho
72,41%	1,98%	1,02%	14,40%	10,19%

Der Rohrbelag besteht sonach aus einem Gemisch von Mn_2O_3 u. MnO Nahr. u. Genufsm. **1898**. 401. Juni. Münster i. W.)

Otto Korn, *Die Rieselfelder der Stadt Freiburg i. Br. — Chemi teriologische Untersuchung der Kanalflüssigkeit und der Drainwässer.* ergebnisse dieser analytischen Unterss. gipfeln darin, dafs die durch d erzielte Reinigung der Freiburger Abwässer eine durchaus gute ist, so wässer ohne Bedenken dem Flufslauf zugeführt werden können. wirkung zwischen den vorhandenen chemischen Substanzen und den wesenden Bakterienmengen findet nur in der Kanalflüssigkeit selbst st

Emodin zu der in der Rhabarberwurzel enthaltenen Chrysophans., und würde ihm die Konstitution $C_{15}H_9O_5OCH_3$ zukommen. Gasparrinia medians ergab bei der Ätherextraktion *Calycin* und *Rhizocarpsäure*, gelbe Tafeln, F. 178—179°, mit Essigsäureanhydrid *Acetyläthylpulvinsäure* liefernd, andere untersuchte Gasparriniaarten zeigten nur Spuren von Rhizocarps und hauptsächlich Physcion, das sich von dem Physcion der Wandflechte nur hinsichtlich des Farbenreflexes, vielleicht infolge eines verschiedenen Gehaltes an Protophyscion, unterschied. (J. pr. Chem. [2] **57**. 409—47. 30/6. [Mai.] Feuerbach bei Stuttgart.) ROTH.

G. De Negri, *Über das Öl der Bankoulnuſs.* Das aus Bankoulnüssen mit PAe. oder Ä. extrahierte Öl, 62,25%, ist lichtgelb, wird leicht ranzig und ist in hohem Grade trocknend. Es ist ll. in Ä., PAe., Chlf., in A. swl., unl. in Eg. in der Kälte, in der Siedehitze im gleichen Volum l., ist durch alkoh. Kalilauge zu einer völlig in W. lösl. Seife verseifbar. D. bei 15° 0,920—0,926. Es ist bei —18° noch flüssig. F. der Fettss. 20—21°, Erstarrungspunkt derselben 13°, Verseifungszahl 184—187,36, Jodzahl 136,29—139,34, Jodzahl der Fettss. 142,71—144,13, Refraktometerzahl bei 15° (ZEISS, WOLLNY) 76—75,5. BRULLÉ's Rk.: In der Kälte keine Färbung, beim Erwärmen deutliche Rotfärbung. BOUDOIN's Rk.: Keine Färbung. BECCHI'sche Rk.: Das mit Lg. extrahierte Öl giebt intensive Braunfärbung, das mit Ä. extrahierte sehr schwache Färbung. (Österr. Chemiker-Ztg. **1** 202—3. 15/7. Genua. Lab. der Hochschule für Schiffbau.) SIEGFRIED.

E. Schulze, *Über die Spaltungsprodukte der aus Coniferensamen darstellbaren Proteïnstoffe. Zweite Mitteilung.* Vf. hat früher (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 276; C. **98**. I. 343) mitgeteilt, daſs nach seinen gemeinschaftlich mit RONGGER ausgeführten Verss. die aus den Samen der Fichte und Weiſstanne dargestellten Proteïnkörper bei der Spaltung mit Salzs. sehr viel Arginin, ca. 10%, liefern. Da die untersuchten Proteïnstoffe nach Art ihrer Darst. Gemenge mehrerer Proteïnstoffe sein konnten, hat Vf. ein aus den Fichtensamen mit Hilfe 10%iger Kochsalzlsg. dargestelltes Eiweiſspräparat gemeinsam mit **Rongger** der Spaltung unterworfen. Zur Darst. des Eiweiſskörpers wurden die entfetteten, zerriebenen Samen mit 10%iger Kochsalzlsg. 1,5—2 Tage digeriert. Das mit W. verd. Filtrat wurde mit Essigs. angesäuert und mit Kohlens. gesättigt. Die ausgeschiedene Substanz wurde abfiltriert, mit W., A. u. Ä. gewaschen und über Schwefels. getrocknet. Durch Zers. mit Salzs. wurden 32,8% Basenstickstoff erhalten. Der verwendete Eiweiſskörper war sehr stickstoffreich, er enthielt 18,51% N. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 360—62. 9/7. [31/5.] Zürich. Agrikulturchem. Lab.) SIEGFRIED.

C. A. Schunck, *Eine photographische Untersuchung der Absorptionsspektren von Chlorophyll und seinen Derivaten im violetten und ultravioletten Teil des Spektrums.* TSCHIRCH fand, daſs im violetten Teil des Spektrums von Phylloporphyrin (aus Chlorophyll) an denselben Stellen sich eine Absorptionsbande befindet, wie beim Hämatoporphyrin (aus Hämoglobin). Der Vf. zeigt, daſs die Bande des Phylloporphyrins dieselbe Lage hat wie die des Hämatoporphyrins, daſs sie aber doppelt ist, diese einfach. Der Vf. fand in Übereinstimmung mit TSCHIRCH, daſs eine charakteristische Absorptionsbande, die zwischen den Linien F und M des Sonnenspektrums liegt und übereinstimmt mit einer Bande der Hämoglobinderivate, sich findet in reinen Lagg. von Chrysophyll, Carotin, Chlorophyll, Phylloxanthin, Phyllocyanin und ihren Zink- und Kupferverbb., Alkachlorophyll, Phyllotaonin, Äthylphyllotaonin, Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin. Indessen enthalten nur einige von diesen Derivaten eine einzige Bande an dieser Stelle, andere enthalten zwei, Chlorophyll u. Chrysophyll drei. (Proc. Royal Soc. London **63**. 389—96. 12/6. [24/5.*].) BODL.

A. Etard und **Bouilhac**, *Gegenwart von Chlorophyllen in einem unter Lichtabschluſs kultivierten Nostoc.* Nach den Unterss. von BOUILHAC können reichliche

kritiklos hinnehmen werden. Nichtchemische Gewerbeaufsichtsbeamte, de
Angaben als Unterlage dienen, werden völlig irregeführt zum Nachteil
Völlig verwerflich erscheint dem Vf. das Verf. JURISCH's, die Menge
analysierten Abwässer willkürlich zu schätzen, anstatt dieselbe zu b
direkt zu messen, da die Beurteilung einer Abwässerfrage im praktisch
dadurch unmöglich gemacht wird. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 528—29.

Konrad W. Jurisch, *Abwässer der Ammoniaksodafabriken.* Vf.
die Angriffe SCHREIB's (s. vorst. Ref.), dessen Behauptungen LUNGE
widerlegend" bezeichnet hat. Sodann geht Vf. auf die Angriffe LUNG
insbeondere auf seine Äufserungen über den Wert der dritten Dezimale
Resultaten.

Lunge antwortet in einer kurzen **Erklärung** im Anschlufs an obige
mit dem Hinweis darauf, dafs Vf. auf den eigentlichen Kern seiner Ent
eingegangen ist. (Z. angew. Chem. **1898**. 628—31. 5/7. [26/5.] Berlin.)

P. Guichard, *Reinigung des Trinkwassers.* Vf. bespricht verschie
Reinigung des W., das von GUINOCHET (Thèse de la Faculté de Medic
das von GIRARD u. BORDAS (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 689;
Bei letzterem Verf. ist der Zusatz der niederen Manganoxyde unnöt
das W. über Tierkohle zu filtrieren. Die Tierkohle oder vielmehr die
enthaltenen organischen Substanzen reduzieren das Permanganat, u. es
ganoxyd, welches dann in Rk. tritt. Vf. berichtet eingehender über
schiedener organischer Substanzen u. Mineralsubstanzen auf Calciump
empfiehlt schliefslich, das mit überschüssigem Calciumpermanganat bel
eine unten tubulierte MARIOTTE'sche Flasche zu geben und das sch
färbte W. durch eine mit Bimsstein und Eisen gefüllte Röhre zu leite
reduziert dann das überschüssige Calciumpermanganat u. reinigt das
zierende Wirkung des Eisens ist anfangs sehr langsam, erst nach 2
sie. Aber im Mafse, wie Eisenoxyd entsteht, findet eine schnellere Re
so dafs eine Eisensäule von ca. 0,25 m Länge in 12 Stunden mindeste
färbt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 588—92. 5/7.)

Max Muspratt u. E. Shrapnell Smith, *Einige Beobachtungen*
tion und Desodorierung von Abwässern mit Chlor. Natriumhypochlori
disponiblem Chlor tötet in einer Verdünnung von 1 : 100 alle pathogene
halb 15 Minuten. Es wird durch die organischen Substanzen der Abw
sehr geringe Menge des zugesetzten wirksamen Chlors verbraucht. Für
des fauligen Geruches der Abwässer ist unterchlorige S. sehr wirksam
zu befürchten, dafs der Düngungswert der Abwässer durch die Be
Chlor herabgedrückt wird. Besondere Versuche ergaben, dafs freies An
die unterchlorige S. nicht unter Entw. von Stickstoff zerstört wird, so
nur zum Teil in salpetrige S. übergeführt wird. — In der Diskussion
gehoben, dafs an eine Desinfektion der gesamten Abwässer einer grofse
Chlor oder Hypochlorite nicht gedacht werden könne, weil auch bei d
noch ausreichenden Chlorverbrauch eine Stadt wie Liverpool täglich
Hypochlorite aufwenden müfste. Die Selbstdesinfektion namentlich bei
logischen Behandlung der Abwässer nach DIBDIN sei weit wirksam
empfehlen die Desinfektion mit Hypochloriten nur für besondere Fäl
mien in Krankenhäusern. (J. Chem. Soc. Ind. **17**. 529—31. 30/6. [25/
Section.)

Ettore Cappelletti, *Über Sitos.* Das Sitos wird dargestellt, in
Weizenkorn der Länge nach spaltet und dann einem besonderen E

unterwirft, bei dem es von seinen umgebenden Hülsen fast ganz befreit wird. Man verwendet harten sardinischen Weizen, auch glasiger Weizen (Triticum durum) genannt; derselbe Weizen wird für die Griesfabrikation und zum feineren Gebäck verwendet. Die vom Vf. unters. Sitosprobe bildete fast völlig gleichgroſse Stücke, deren jedes ein halbes Kernstück von lichtgrauer Färbung mit einer glatten u. glänzenden Konvexseite u. der anderen sich abglättenden, mit einer Furchung in der Mitte darbot. Die äuſseren, den Kernteil umgebenden Hülsengewebe fehlten bis auf kleinste Überreste. Das Sitos hat infolge der besonderen mechanischen Verarbeitung seine Nährgewebe fast völlig erhalten und nur die der äuſseren Schale verloren. Die Zus. des Sitos ist folgende:

	W.	N-haltige Substanz	Fett	Kohlehydrate u. Rohfaser	Asche
%	14,00	11,67	0,61	72,60	1,12

Hinsichtlich seiner Ausnützbarkeit wurde das Sitos mit Reis u. Paste (Mehlteigwaren) verglichen, u. zwar an 3 jungen gesunden Individuen. Die tabellarisch zusammengeordneten Resultate lassen erkennen, daſs sich alle 3 Vers.-Personen verschieden verhielten, was mit deren Lebensgewohnheiten zusammenhing; im Durchschnitt betrug der Verlust in % der Trockensubstanz beim Sitos 7,41%, bei Reis 6,24% u. bei Paste 5,60%. Betreffs der Ausnutzung der einzelnen Nährstoffe ergab sich folgendes: Die N-Substanz der Paste ist am besten, weniger die des Sitos und am schlechtesten die des Reis assimilierbar. Die Verluste betrugen: 13,07 — 21,26 — 30,70%. Von den Kohlehydraten sind die der Paste am besten verdaulich, dann folgt Reis und schlieſslich Sitos. Auch die Salze sind in der Paste am besten ausgenützt, weniger beim Sitos u. am schlechtesten beim Reis. Als Suppenmehlspeise verdient die Paste entschieden den Vorzug vor Sitos u. Reis, als Versandware u. Dauerware — auch im gekochten Zustande — hat wieder Sitos Vorzüge vor Reis u. Paste. (Z. Unters. Nahr. u. Genuſsm. **1898**. 384—89. Juni. Padua. Hyg. Inst. Univ.) HEFELM.

Arthur Bornträger, *Über einige vorgebliche Citronenkonserven.* (Staz. sperim. agrar. ital. **31**. 30—40. — C. **98**. I. 1076.) FROMM.

Hermann Jaeckle, *Studien über die Produkte der Kaffeeröstung, ein Beitrag zur Kenntnis des sogen. Kaffeearomas (Caffeol).* Nach ausführlicher Wiedergabe der Arbeit BERNHEIMER's (Monatshefte f. Chemie **1**. 456) teilt Vf. die Ergebnisse seiner Unters. über die Prodd. der Kaffeeröstung mit. Als Ausgangsmaterial diente das beim Rösten des Kaffees im Groſsbetrieb als Abfallprod. erhaltene Kondensat aus den Dampfabzugsröhren der Röstkessel. Der Gang der Unters. war im allgemeinen der von BERNHEIMER eingehaltene. Als Röstprodd. des Kaffees wurden erhalten:

Aceton	Caffeïn	Ameisens.
Furfurol	Ammoniak	Essigs.
(Furfuran)	Trimethylamin	(Resorcin).

Dies sind die normalen Röstprodd. des Kaffees, die bei allen Röstungen, allerdings in ziemlich schwankenden Verhältnissen, auftreten; in gröſseren Mengen finden sich nur Caffeïn, Furfurol und Essigs. Der von BERNHEIMER als Caffeol bezeichnete Körper wurde nicht beobachtet, doch fand Vf., daſs sich beim Rösten des Kaffees Substanzen bilden können, die nicht als regelmäſsige Prodd. anzusehen sind. So erhielt Vf. einmal bei einem Vorvers. mit einer kleinen Quantität eines Röstkondensates eine krystallisierende schwefelhaltige *Substanz*, F. 115—117°, unl. in W., swl. in A., sll. in Ä., l. in der Siedehitze in wss. KOH, doch konnte dieser Körper aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden. Abgesehen vom Caffein ist keines der Röstprodd. speziell dem Kaffee eigentümlich; an der Geruchs- u. Geschmackswirkung des gerösteten Kaffees ist eine Reihe von Substanzen beteiligt, so besonders das beim

Rösten des Kaffes in so grofsen Mengen sich bildende Furfurol. In Übereinst mit früheren Arbeiten hat sich gezeigt, dafs beim Rösten des Kaffees ein n beträchtlicher Verlust an Caffeïn stattfindet. (Z. Unters. Nahr. u. Genufsm 457—72. Juli. Lab. für angewandte Chemie. Univ. München.)

Heinrich Poda, *Über Weizen- und Roggenbrot unter besonderer Berücksi der Kommifsbrotfrage.* Mit einem Vorwort von **W. Prausnitz**. In diesem wendet sich Prausnitz gegen die Angriffe von Plagge u. Lebbin und wei dafs seine im Verein mit Menikanti ausgeführten Unterss. über das unglei halten der verschiedenen Brotarten und deren Ursachen nach vielen Richtun Aufklärung geschafft und die Grundlage zu den Arbeiten anderer Forscher ab haben. Vf. hat nun in ausgedehnten Verss. mit 4 Versuchspersonen die Beh von Prausnitz bestätigt gefunden, dafs ceteris paribus Weizenbrot vom nismus erheblich leichter aufgenommen wird, als Roggenbrot. Be von Roggenbrot wird erheblich mehr Kot gebildet, insbesondere werden w stickstoffhaltige Substanzen mit dem Kot abgeschieden, als bei Aufnahme von brot — Roggenbrot wird „schlechter ausgenützt" als Weizenbrot. Roggen weit fester, als das poröse Weizenbrot, stellt daher auch weit mehr Anford an den Verdauungskanal. Die Kotbildung nimmt daher zu, und zwar mit d mehrung der D., die vom Vf. jedesmal bei den verschiedenen Brotarten b wurde. Aus den mitgeteilten Verss. folgert Vf., dafs es empfehlenswert sei, wo man eine übergrofse Kotb., d. h. die „schlechte Ausnützung" verhüten aber wegen des hohen Preises des Weizenmehles dessen ausschliefsliche Ver ausgeschlossen ist, dem Roggenmehl die billigeren („hinteren", dunkleren) Weizenmehl zuzusetzen. Ganz besonders ist aber anzuraten, dafs der in Deu schon bei einigen Armeekorps geübte Brauch, Kommifsbrot aus einem Gemi Roggen- und Weizenmehl herzustellen, im Interesse einer zweckmäfsigeren Er der Soldaten verallgemeinert wird. — In 5 Tabellen stellt Vf. die Zahlener seiner Verss. zusammen, die so ausgeführt wurden, dafs mit Roggenbrot b wurde. Aufser dem Brot, von dem Rinde und Krume genossen wurde, wurd in angegebenen Mengen gegessen und Thee mit 15 g Rohrzucker getrunk Unters. Nahr. u. Genufsm. **1898**. 472—490. Juli. Staatl. Untersuchungsan Lebensmittel. Graz.)

T. F. Hanausek, *Bemerkung zu der Notiz von Dr. G. Wirtz: „Ei Kaffeefälschung".* Die von Wirtz (**98**. I. 1147) mitgeteilte Behandlung von bohnen mit Sägemehl wird schon seit Jahren ausgeübt. Amthor übergab bereits im Vorjahre ein derart gefälschtes Prod. (Z. Unters. Nahr. u. Genufsm 399—400. Juni. Wien.) Hefele

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Beijerinck, *Über das Leitungsvermögen der Mineralien für Elek* Zweifellos haben die neueren Methoden, wie die Herstellung orientierter Sch die Dünnschliffe, die verfeinerte Lötrohranalyse, die Ätzfiguren, die Durchle mit Röntgenstrahlen, die D.-Bestimmungen des Pulvers u. a., die Diagnos Mineralien wesentlich gefördert, doch lassen uns dieselben samt den reinen An resultaten noch vielfach, namentlich aber bei den metallischen Sulfosalzen, in so dafs ein weiteres Untersuchungsverfahren, die Prüfung des Leitungsvermög Elektrizität, auch für den Analytiker von nicht zu unterschätzender Bedeut In bezug auf alle Detailergebnisse des Vf.'s mufs an dieser Stelle auf das verwiesen werden, es sei für den Gang der Unters. nur hervorgehoben, d Kontakte nicht selten nur durch Eintauchen in Flufss. zu erhalten sind. Als

mit Pepsinsalzs. einen dicken, nicht filtrierbaren Kleister, der sich allmählich in Flocken absetzt. Dieses Acidglobulin löst sich leicht in schwach alkalischem W. u. fällt aus dieser Lsg. durch SS. aus. Ferner wurden getrennt: 1. Eine primäre Albumose, die zum geringen Teile aus Heteroalbumose, zum grofsen Teile aus Protoalbumose besteht. Kochsalz fällt aus ihren Lsgg. einen in der Wärme l. Nd. Verd. Kupfersulfat, Essigs. und Ferrocyankalium bewirken eine starke Trübung, während Salpeters. weder in der Kälte, noch Wärme fällt; sie giebt starke Schwefelbleirk., sehr schwache Furfurolrkk. Jodquecksilberkalium, Gerbs. und Trichloressigs. fällen unvollkommen. Der durch letztere erzeugte Nd. ist im Überschusse des Fällungsmittels l. — 2. Eine Deuteroalbumose, die durch die Alkaloidreagenzien gefällt wird, durch Ferrocyankalium und Essigs. nur unvollkommen. Sie enthält sehr viel bleischwärzenden Schwefel, giebt deutlich die Rkk. von MILLON und MOLISCH. — 3. Eine zweite Deuteroalbumose. Sie wird nicht durch Kochsalz ausgesalzen, enthält bleischwärzenden Schwefel und giebt deutlich die MOLISCH'sche Probe. — 4. Eine zwischen Albumosen und Peptonen stehende Substanz, die durch salzgesättigtes Ammoniak oder salzgesättigte Schwefels. von bestimmten Konzentrationen fällbar ist. Sie giebt die MILLON'sche Rk. u. die Schwefelprobe nur schwach, stark die MOLISCH'sche Rk. — 5. Pepton A., das vollkommen frei von bleischwärzendem Schwefel ist, die Rkk. von MOLISCH, ADAMKIEWICZ und MILLON sehr deutlich liefert. Durch Gerbs. wird ein in der Hitze l. bordeauxfarbiger Nd. gefällt, während Jodquecksilberkalium unvollkommen, Trichloressigs. überhaupt nicht fällt. Pepton B giebt keine Schwefelrk., keine MOLISCH'sche und eine schwache MILLON'sche Rk. Trichloressigs. und Jodquecksilberkalium fällen nicht, Gerbs. vollständig. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 258—82. 9/7. [12/5.] Strafsburg. Physiologisch-chem. Inst.) SIEGFRIED.

Ebbe Bergh, *Untersuchungen über die basischen Spaltungsprodukte des Elastins beim Kochen mit Salzsäure.* Bei wiederholten Verss. gelang es nicht, unter den Zersetzungsprodd. der Elastins durch Salzs. Arginin und Lysin aufzufinden. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 337—43. 9/7. [22/5.] Lund. Medizinisch-chem. Lab.) SIEGFRIED.

S. G. Hedin, *Einige Bemerkungen über die basischen Spaltungsprodukte des Elastins.* Da die von BERGH erhaltenen Resultate (s. vorst. Referat) mit den von SCHWARZ (Ztschr. physiol. Ch. **18**. 487; C. **94**. I. 287) gefundenen insofern im Widerspruche stehen, als das Lysatinin, welches SCHWARZ aus den Spaltungsprodd. der Elastins isoliert hat, nach HEDIN (Ztschr. physiol. Ch. **21**. 297; C. **96**. I. 257) eine Mischung aus Arginin und Lysin ist, hat Vf. die Resultate BERGH's nachgeprüft. Es liefsen sich weder Histidin, noch Arginin, Lysin oder Lysatinin nachweisen. Somit enthält das Elastin nicht die Gruppe der Protamine. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 344—49. 9/7. [22/5.] Lund. Mediz.-chem. Lab.) SIEGFRIED.

P. Bielfeld, *Über die Schwefelsäure in der Knochenasche.* Es wurde der Schwefelgehalt in entfetteten Knochen von Kälberföten bestimmt und am gröfsten in den ersten Entwickelungsmonaten gefunden. Es wurden hier 0,058—0,78% SO_3 gefunden, während die Knochen vom Femur eines ausgewachsenen Rindes 0,044% SO_3 enthielten. Da MÖRNER (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 311; C. **97**. II. 776) nachgewiesen hat, dafs die SO_3 in der Knochenasche aus der Chondroitinschwefels. stammt, so lehren obige Verss., dafs die fötalen Knochen mehr Chondroitinschwefels. als die ausgewachsenen enthalten. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 350—54. 9/7. [25/5.] Tomsk. Sibirien. Med. chem. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

Adolf Jolles, *Über das Auftreten und den Nachweis von Histonen im Harne.* Vf. hat aus mehreren eiterigen oder von Eiterungsprozessen herrührenden Harnen (Cystitis, Pyelitis, Pyelonephritis, eitriger Meningitis, eitriger Phthise) einen der Gruppe der Nucleohistone zugehörigen Eiweifskörper nach folgendem Verf. erhalten: 1—2 l

mehreren, deren Selbständigkeit bisher bezweifelt wurde, wies Vf. sieben n
eder, und zwar (32·15·4$\bar{7}$·47), (43$\bar{7}$7), (13·12·2$\bar{5}$·25), (35$\bar{8}$8), (8·15·2$\bar{3}$·23),
17), (1·15·1$\bar{6}$·16) nach. Als neu werden ferner (86·3·8$\bar{9}$·86), (72$\bar{9}$7), (11
(22·15·3$\bar{7}$·22), (19·15·3$\bar{4}$·19) bezeichnet, so daſs die Zahl der bekannten T
auf 32 steigt. Dazu kommen 11 Rhomboëder, unter denen (80$\bar{8}$5), (41·0·
das negative (0·11·1$\bar{1}$·10) neu sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1731—3

G. Cesàro, *Valléit, ein neuer rhombischer Amphibol.* Das vom Vf. fr
schrift f. Krystallographie **28**. 107) untersuchte Silikat von Edwards, St
Co., N. Y., ist ein rhombischer Amphibol (Name von de la Vallée
Farblose Prismen {110}, {100} mit einzelnen unvollkommenen Flächen. A
nis vielleicht 0,515 : 1 : 0,255. Spaltbarkeit nach {100}, {010}, {110}, {012},
niger deutliche nach wahrscheinlich {011} und {031}. Negative Dopp
Härte 4½. D. 2,88. Leicht zur weiſsen Kugel schmelzbar. Renard
unten angegebene Zus., nimmt man darin das Fe als FeO, so erhält
(RO + R_2O) = 1 : 1,0648 und die Formel $SiO_2(Mg,Ca,Mn,Fe,H_2,K_2)$,
jenige eines statt Fe Ca enthaltenden Anthophyllits. Die optischen Eig
weichen von denen des letzteren indes erheblich ab.

SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	K_2O	H_2O
58,02	27,99	5,04	1,28	2,88	0,89	3,13

(Bull. Acad. roy. Belgique **32**. 536; Z. Krystall. **30**. 84. Ref. Groth.)

C. Klein, *Über Leucit und Analcim und ihre gegenseitigen Beziehunge*
f. Mineral. **11**. Beilageband. 475—553.)

C. Claessen, *Über Dopplerit.* Dopplerit wird eine schwarze, elasti
glänzende M. genannt, welche im Moorboden als Zersetzungsprod. von Bau
und Zweigen vorkommt. Vf. hat Proben dieses Minerals, welches aus ei
burgischen Hochmoor stammte, untersucht. Dasselbe ergab bei der Analy

Asche	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstof
8,27	52,96	4,67	34,10%

Die Zusammensetzung weicht kaum von der früher untersuchter Vorko
Auffallend ist nur das gänzliche Fehlen des Stickstoffs. Vf. hat auch ei
analyse ausgeführt; nach derselben war Kalk nur in Spuren vorhanden,
Auffassung von Demel, welcher einen in einem Torflager bei Aussee
Dopplerit für das Kalksalz von Humussäuren ansah, hier keine Bestätig
(Chem.-Ztg. **22**. 523. 29/6. Berlin. Chem. Lab. d. Kgl. Landwirtschaftl. Hochsc

Alfonso Cossa, *Über die Anwesenheit von Tellur in den Eruptionspro
Insel Vulkano (Lipari).* Vf. isolierte aus 3 kg stalaktitischer Ausscheid
Kraters auf der Insel Vulkano etwas mehr als 2 g reinen Tellurs; immerh
letzteres dort in gröſserer Menge, wie das Selen vor. Er macht weiter auf
Menge Fluor aufmerksam, die in jenem Krater enthalten ist. (Z. ano
205—6. 24/6. [4/3.] Turin.) Düst

Wiktor Syniewski, *Über die Verdampfungswärme einiger Fraktione
öles von Kleczanys (Galizien).* Über die thermischen Eigenschaften der De
prodd. der galizischen, als auch anderer Rohöle fehlen fast alle Angaben
Zahlen über die Verdampfungswärme der Erdölfraktionen neben ihren s
Wärmen viele Berechnungen in der Technik und demzufolge vielleicht
besserungen im Baue der Apparate ermöglichen würden. Vf. hat nun,
durch die Frage über den Bau eines kontinuierlichen Destillationsapp. f

die Verdampfungswärmen einzelner Fraktionen derselben bestimmt und dabei einen App. benutzt, der aus einem Destillationskolben samt den hinzugehörigen Röhrenverbb. u. aus einem Kalorimeter besteht. Untersucht wurde ein Erdöl aus Kleczany, das durch fraktionierte Dest. in zehn Fraktionen von je 20° innerhalb der Temperaturgrenzen von 130—310° zerlegt wurde. Es ergab sich, wie schon PAWLEWSKI gefunden, dafs höher sd. Fraktionen kleinere spezifische Wärmen besitzen. Die Verdampfungswärme der einzelnen Fraktionen ist verhältnismäfsig klein, beträgt etwa 63 cal. und wird kleiner mit der Erhöhung der Siedetemperatur der Fraktionen. Über 190° erhielt Vf. anormale Werte, die beobachtete geringe Erhöhung der Verdampfungswärme rührt wohl daher, dafs bereits über 190° eine teilweise Zers. der höher sd. KW-stoffe in KW-stoffe von einfacherem Baue, deren Verdampfungswärme kleiner ist, eintritt. (Z. angew. Ch. **1898**. 621—23. 5/7. Techn. Hochsch. Lemberg. Lab. d. Prof. PAWLEWSKI.) ROTH.

B. Renault, *Die Mikroorganismen der Lignite.* Vf. hat die früheren Unterss. über Steinkohlen und Cannelkohlen (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences vom 8. Juni 1897 und C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 491; C. **98**. I. 629) fortgesetzt und gefunden, dafs in den untersuchten Ligniten eine reichliche Menge Mikrokokken teils im Inneren des in Zers. befindlichen Holzes, teils in einer Grundsubstanz, welche die darin befindlichen pflanzlichen und tierischen Organismen vereinigt, vorhanden ist. Diese Grundsubstanz hat eine gewisse Leichtflüssigkeit besessen, ihre B. ist vielleicht der Einw. der Mikroben auf die Organismen zuzuschreiben. Die untersuchten Lignite müssen sich in wenig tiefen WW. gebildet haben, in welchen Infusorien leben und sich entwickeln konnten. Zahlreiche pflanzliche Trümmer: Holz, Blätter, Rinden etc. oft in sehr weit fortgeschrittenem Zersetzungszustand bilden die M. des Lignits. (C. r. d. l'Acad. des science **126**. 1828—31. [20/6.*].) HESSE.

A. Purgotti und **G. Anelli**, *Analyse des Mineralwassers der K. Thermen von S. Agnese in Bagno di Romagna.* 10 000 g des Mineralwassers enthalten an Gasen:

Sauerstoff	10 ccm	Methan	108 ccm
Stickstoff	54 ccm	CO_2	115 ccm

10 000 g des Mineralwassers enthalten in Lsg.:

Calciumdicarbonat	0,1735	Chlornatrium	0,2116
Natriumdicarbonat	11,0074	Bromnatrium	0,00093
Kaliumsulfat	0,1325	Jodnatrium	0,00019
Magnesiumchlorid	0,1187	Borax	1,1484
Natriumsulfat	0,1049	Kieselsäure	0,3060
Lithiumchlorid	0,0034	CO_2	0,2200
Ammoniumchlorid	0,0585	Organische Substanzen	0,0110

(Gaz. chim. ital. **28**. I. 349—55. 25/6. [9/5.] Pavia. Univ.-Lab. f. allgem. Ch.) FROMM.

Pietro Spica, *Über „aqua aureliana" von Recoaro.* Das Mineralwasser enthält im Liter:

Freie CO_2	1,7664	Lithiumcarbonat	merkl. Spuren
Freien Sauerstoff	Spuren	Calciumdicarbonat	0,419807
Freien Stickstoff	0,002	Magnesiumdicarbonat	0,08417
NaCl	0,00287	Ferrodicarbonat	0,03401
Na_2SO_4	0,005068	Manganodicarbonat	0,001189
K_2SO_4	0,006699	Calciumphosphat	0,0013
$CaSO_4$	0,003720	SiO_2	0,0503
$MgSO_4$	0,035223	Arsen, Kupfer, Blei, Aluminium, Jod, Strontium, organische Verbb.	Spuren
$NaHCO_3$	0,07007		
$KHCO_3$	0,010094		

(Boll. Chim. Farm. **37**. 385—90. 1/6. [Dezember 1897.] Padua. Univ.-Inst. und toxikol. Chem.)

E. Ludwig u. **R. Ritter von Zeynek**, *Chemische Untersuchung de quellen von Levico.* Der Boden von Levico gehört dem Gebiete der S welche zwischen Cima d'Asta und Trient liegen, und welche von Granitma lagert sind, die STACHE zur Gruppe der Gneisphyllite rechnet. Dieses a Gebiet, das geologisch als die Schieferhülle des granitischen Cima d'A charakterisiert ist, erscheint von Klüften u. Sprüngen durchsetzt, in dene zirkulieren. Als Neubildung der Quellen von Levico wurden kleine, säu Krystalle beobachtet, welche die Wände der sog. Ockergrotte als drusige bekleiden. Die Krystalle sind anfangs durchsichtig, etwas gelblich gefärb sitzen glatte, glänzende Flächen. An der Luft verstäuben sie und werde undurchsichtig. Die Analyse dieser Krystalle führte zu der Formel: 16($7H_2O) + 3(ZnSO_4 + 7H_2O) + 2(FeSO_4 + 7H_2O)$; sie enthalten außerd von Cu, Co und Na. Die Substanz stellt ein neues Mineral vor und is mit dem Epsomit, Tauriscit, Goslarit und Ferrogoslarit. Messungen de sind von FOCKE angestellt und werden von diesem publiziert werden.

Die Quellen von Levico zerfallen in eine sog. „starke" und „schwach die erstere zeigte (bei Lufttemperatur von 5,5° C.) eine Temperatur v letztere von 8,7° C. Das W. der „starken Quelle" ist klar, geruchlos u. v intensiv eisenhaftem Geschmack; es reagiert sauer. — Das W. der „ Quelle" ist klar, schmeckt nicht so intensiv eisenhaft, wie das „Starkwa reagiert nur schwach sauer. 10000 Teile des „Starkwassers" enthalten:

$KHSO_4$	0,068	freie H_2SO_4	
$NaHSO_4$	0,108	As_2O_3	
$NH_4H \cdot SO_4$	0,081	SiO_2	
$CaSO_4$	3,581	organ. C	
$MgSO_4$	4,773	Li, Sr, Co, Ni, Sb	
$ZnSO_4$	3,178	Cl, P_2O_5, TiO_2	
$CuSO_4$	0,723	Summe der festen Substanzen	
$PbSO_4$	0,019	D.	
$MnSO_4$	0,145	Gasgehalt 413 ccm	274,33 cc
$FeSO_4$	46,027		138,67 cc
$Al_2(SO_4)_3$	2,697		

Das *Schwachwasser* enthält in 10 000 Teilen:

K_2SO_4	0,048	Bas. $Al_2(SO_4)_3$	
Na_2SO_4	0,094	SiO_2	
$CaSO_4$	2,753	Organ. Subst.	
$MgSO_4$	2,214	Freie CO_2	
$ZnSO_4$	0,197	Summe der festen Subst.	
$FeSO_4$	3,703	Li, Sr, NH_3, Cu, Co, As	
$Fe(HCO_3)_2$	0,595	Sb, Cl, P_2O_5, TiO_2	
$MnSO_4$	0,040		

freier N 121,5 ccm. Die beiden Mineralquellen von Levico gehören zu „Vitriolquellen." Im Starkwasser fehlen Cäsium und Rubidium. (W Wochenschr. **11**. 634—37. Wien.) PRO

Max Bamberger u. **Anton Landsiedl**, *Über den Nachweis von Arg Badequellen von Vöslau bei Wien.* Die Vff. untersuchten die aus dem genannten Quelle frei aufsteigenden Gase und fanden 91,0 Vol.-% Sti

Vol.-% Sauerstoff und 1,2 Vol.-% Kohlens. Der Stickstoff wurde auf Argon untersucht u. ergab von diesem Gas 1,29 Vol.-% bezogen auf die Stickstoffmenge, bezw. 1,18 Vol.-% bezogen auf das ursprüngliche Quellgas. Das erhaltene Gas erwies sich bei der spektroskopischen Unters. als sehr reines Argon. (Monatshefte f. Chemie **19**. 114—15. 30/4. [31/3.*].) POSNER.

Technische Chemie.

André Dubois, *Über die blauen Chromgläser.* Die blaue Farbe des Saphirs rührt wahrscheinlich von Chrom her. Vff. hat verschiedene Verss. angestellt, um durch Einführung von Chromverbb. gewöhnliche Glassorten blau zu färben. Aus seinen eingehend beschriebenen Verss. folgert Vf., daſs man sehr schöne blaue Gläser durch Kaliumchromat oder Chromoxyd bei Glassorten erlangen kann, welche die folgende Zus. zeigen: 1. 4,5 $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,BaO$; 2. 4,5 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, 1,5 $CaO \cdot 1{,}5\,BaO$; 3. $28\,SiO_2 \cdot 9\,B_2O_3 \cdot 16\,BaO \cdot 3\,Al_2O_3$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 52—54.) HESSE.

Cowper-Coles, *Raffinieren des Bleies auf elektrolytischem Wege.* Vf. bespricht zunächst das Verf. von KEILH zum Raffinieren des Bleies auf elektrolytischem Wege. Bei diesem Prozeſs befinden sich die Anoden, aus geschm. Werkblei hergestellt und mittels Klammern an Metallstäben befestigt, in dicht anschlieſsenden Beuteln aus grobem Musselin, die Kathoden bestehen aus dünnen, mit Metallstäben versehenen Platten, der Elektrolyt enthält Bleisulfat, gel. in einer wss. Lsg. von essigsaurem Natron. Bei dem Verf. von TOMMASI enthält der Elektrolyt doppelt essigsaures Blei und Kali (oder Natron); die Anoden bestehen aus silberhaltigem Werkblei und sind zu zweien mit einer aus Kupfer- oder Aluminiumlegierung hergestellten Kathode in Form einer Scheibe verbunden. Ein Vorschlag von MAXWELL LYTE geht endlich dahin, das Blei in Chlorid zu verwandeln und dieses im geschm. Zustande einem elektrolytischen Verf. zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke soll das geschm. Werkblei im Konverter oxydiert, das Oxyd durch HCl in Chlorid verwandelt werden, wobei jede im Blei enthaltene Silberverb. in Form von Chlorid vorhanden ist, aus dem das Silber durch Behandlung mit konz. HCl ausgeschieden wird. (Elektrochem. Ztschr. **5**. 67—68. 1/7.) ROTH.

S. B. Christy, *Die Lösung und Fällung des Goldcyanids.* (Schluſs von S. 230.) Ein blankes Zinkblech fällt aus Lsgg. von Kaliumaurocyanid, die kein freies Cyankalium enthalten, keine Spur von Gold. Behandelt man aber dieselbe Lösung mit Drehspänen von Zink, so fällt das Gold aus. Der Vf. nimmt an, daſs die Oberfläche des blanken Zinks sich mit einem Häutchen von Wasserstoff und Gold überzieht, das die weitere Einw. des Zinks auf die Lsg. verhindert. An den scharfen Kanten der Feilspäne entweicht der Wasserstoff, so daſs hier keine Polarisation eintritt. Wasserstoff tritt dadurch auf, daſs das Kaliumgoldcyanid zunächst in Kaliumzinkcyanid übergeführt wird, daſs dieses teilweise in Zinkcyanid und Cyankalium zerfällt, und daſs das Cyankalium mit Zink und W. Zinkcyanid, Wasserstoff und Ätzkali giebt. Die B. von Ätzkali bei der Einw. von Zink auf Kaliumgoldcyanid läſst sich durch Phenolphtaleïn leicht nachweisen. Es ist möglich, daſs der durch Hydrolyse von Cyankalium entstandene Cyanwasserstoff den Wasserstoff depolarisiert, indem er damit Methylamin liefert. In jedem Fall vermag freies Cyankalium die Einw. von Zink auf Kaliumgoldcyanid zu befördern. Der groſse Überschuſs an Zink, der bei der Ausfällung des Goldes verbraucht wird, wird erklärt durch die Einw. von freiem Cyankalium auf Zink unter B. von Kaliumzinkcyanid, durch die B. von Kaliumzinkat durch Einw. von Ätzkali auf Zink u. durch die oxydierende Einw. des Luftsauerstoffes.

Zur Wiedergewinnung des Cyankaliums aus den Lgg. u. gleichzeitig des Goldes sind Fällungen mit Zinksulfat u. mit Zinkchlorid vorgeschlage Besser ist die Fällung des Goldes durch Cuprosalze. Man säuert die L Schwefels. oder schweflige S. leicht an u. versetzt mit einer Lsg. von Kupfer Kochsalz enthält u. mit schwefl. S. gesättigt. Man filtriert durch Schwefelk suspendierten oder gelösten Gold und dann durch Eisenspäne, um das fällen. Das Gold ist in dem Nd. als Kupfergoldcyanid enthalten, welches der Lsg. gefällt werden kann. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **59**. 245—48. 1/7.) Bodi

Javaux, **Gallois** und **Dupont**, *Über ein Verfahren zur Reinigung d produkte auf elektrodialytischem Wege.* In den Elektrodialysatoren, welc mit porösen Scheidewänden enthalten, strömt der Saft durch die positiv mit Bleianoden, das W. durch die negativen Zellen mit Kathoden aus E Bei Rübensäften werden 30—50 Ampère pro Quadratmeter bei einer elek Kraft von 4—5 Volt gebraucht, die Reinigung dauert dann 1,5—2,5 Stu erfordert im Maximum pro 1000 kg Rüben u. pro Tag 0,5 Pferdestärke. D ist beendigt, wenn durch Bleiessig kein Nd. mehr entsteht. Die in 1 l Saf 0,2—0,25 g Blei werden durch schweflige S., Phosphors. oder Knochenkohle Bei dieser Elektrolyse werden die Basen Kalium und Natrium an der Elektrode in Ätzalkalien verwandelt, die SS. werden an der positiven Ble abgeschieden und als Bleiverbb. gefällt. Bei richtigem Arbeiten gelangt ke in die negative Zelle, sondern wird unverändert in der positiven zurüc Wegen der Polarisation der Elektroden ist das Verf. vorläufig nicht im Gro anwendbar. (La sucrerie belge **1898**. 444; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **189** 596. Juni.) Sie

Edmund C. Shorey, *Die Verschlechterung von rohem Rohrzucker beim oder beim Lagern.* Mehrfach haben Ladungen von rohem Rohrzucker die ve nach den Vereinigten Staaten gingen, während des Transportes beträchtlich verluste infolge von Inversion erlitten. Die allgemeine Annahme, dafs die M Buttersäuregärung die Verluste verursache, und dafs diese bei alkalische ringer würde, erwies sich als irrig. Dagegen stellte sich heraus, dafs die von Penicillium glaucum herrühre, dessen Sporen während des Zentrifugi dem Luftstrom angesaugt werden. Ein Strahl von überhitztem Wasserda vor der Verpackung auf den Zucker in den Zentrifugen gerichtet wird, wi Sterilisation günstig auf die Haltbarkeit des Zuckers. (J. Chem. Soc. Ind bis 558. 30/6. [20/5*.] New York Section.) Bodl

James O'Sullivan, *Über die Geschwindigkeit der alkoholischen Gär* Verss. ergaben, dafs Umrühren der Fl. die Gärung mit oder ohne einen Ü von Hefe beschleunigt. Die Gärungsgeschwindigkeit von Maltose und De der vorhandenen Menge proportional; in gleichen Zeiten werden gleiche vergoren. Die Geschwindigkeit der alkoh. Gärung von Maltose und Dex verschieden von der Geschwindigkeit der hydrolytischen Einw. von Hefe a zucker. Maltose wird etwas langsamer vergoren als Dextrose. In Ggw. v stoffen findet eine Beschleunigung der Gärung statt, auch wenn die Hefe nimmt. Die Zellen in den Lgg. mit Nährstoffen hatten ein gesunderes als beim Fehlen von Nährstoffen. (J. Chem. Soc. Ind. **17**. 559—60. 30/6 Nottingham Section.) Bodl

A. Bömer, *Über afrikanischen Muskatwein.* Ein als Mefswein benut kanischer Muskatwein aus einem Kloster in Algier zeigte bei hohem Alko und hohem Extrakt- und Zuckergehalt einen sehr niedrigen Gehalt an suc Extrakt, an Stickstoff und Mineralstoffen, sowie an Glycerin. Die abnorm

Winter vollständig unempfindlich, bei thätigem Assimilationsprozeſs etwa der Lichtmenge entsprechend sehr empfindlich ist. Die Funktion der Schlieſszellen schützte die Nachtpflanzen nicht vor der Aufnahme des Giftes. Offenbar berührt der Eingriff des Giftes SO_2 in erster Linie den Chemismus der Assimilation und erst in zweiter Linie die vitale Thätigkeit des Plasmas und die Atmung. (Tharander forstliches Jahrbuch **48**. 152—72.; Sep. v. Vf. Tharand.) HAEFCKE.

H. Wislicenus, *Nachweis der schwefligen Säure in der Waldluft des Tharander Waldes.* Vf. modifizierte für seine Verss. die Ost'sche Methode etwas, deren Anwendbarkeit auch bei groſser Entfernung der Rauchquelle vom Schadengebiet durch seine Unterss. nachgewiesen wurde. Vf. bespannte seine je 1 qm groſsen Holzrahmen nicht mit „Molton", sondern mit Rips, welcher zunächst 48 Stdn. mit 1%ig. Salzs. ausgelaugt, danach mit dest. W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. ausgewaschen u. sodann mit Barytwasser möglichst stark getränkt wurde. Zur möglichst schnellen Umwandlung in $BaCO_3$ wurde vor dem Trocknen der Stoff mit kohlensäurehaltigem W. besprengt. In dem Stoff wurde dann nach der entsprechend langen Exposition im Walde der in Salzs. (1 : 10) unl. Anteil ($BaSO_4$) und direkt die Schwefels. bestimmt. Die Unterss. ergaben, daſs zwar im Inneren der Bestände die Aufnahme von schwefliger S. aus der Luft etwas vermindert, aber nicht aufgehoben ist. SO_2 dringt in die innersten Bestände ein, Ruſs dagegen nicht. Wenn nun auch SO_2 nur wenig geschwächt in das Innerste der Bestände eindringt, so verliert sie doch dort ihre Gewalt, weil ihr die Kraft des Lichtes nicht dorthin folgt. (Tharander forstliches Jahrbuch **48**. 173—84.; Sep. v. Vf. Tharand.) HAEFCKE.

Analytische Chemie.

Charles F. Mabery, *Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs durch Verbrennung.* Die Hauptschwierigkeiten, welche sich einer genauen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff entgegenstellen, sind: 1. Die Luft u. der Sauerstoff sind nicht völlig trocken u. frei von CO_2 zu erhalten. 2. Die Erzielung einer Temperatur, welche das Entweichen unverbrannter Gase völlig verhindert. 3. Die unvollständige Absorption der Kohlensäure in $33^1/_3$%ig. Kalilauge. 4. Das Entweichen von Feuchtigkeit aus dem Kaliapp. durch die vorgelegte Schutzröhre. Die Gröſse der letzteren Fehlerquelle bestimmt der Vf., indem er hinter den Kaliapp. noch einen solchen mit konz. Schwefels. einschaltet. Die in diesem gefundene Gewichtszunahme differiert zwischen 0,0007 und 0,0022 g. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 510—12. Juli. [16/5.].) POSNER.

George Auchy, *Der Irrtum bei Kohlenstoffbestimmungen beim Gebrauch eines gewogenen Kaliapparates.* Es ist von anderen Forschern gefunden worden, daſs bei den Verbrennungen ein Verlust von Feuchtigkeit aus dem Kaliapp. stattfindet, den dieselben durch Vorlegen eines zweiten, mit konz. Schwefels. gefüllten gleichen App. bestimmten. Bei diesen Verss. zeigte sich nun im letzteren zuweilen eine Gewichtsabnahme. Dies kann nur so erklärt werden, daſs sich auf dem App. vorher eine ungewöhnliche Menge W. auf der Aufsenseite kondensiert hatte, und inzwischen der normale Zustand wieder eingetreten war. Ein Vers., diesen Fehler durch Hinzufügen eines gleichen App. zu Tara auf der anderen Schale der Wage auszuschalten, ergab kein befriedigendes Resultat, wahrscheinlich, weil das Hindurchgehen der Gase durch den Schwefelsäureapparat eine geringe Erwärmung hervorbrachte, durch die wiederum die Kondensation auf der Aufsenseite vermindert wurde, vielleicht auch, weil die Kondensation von unbekannten Zufälligkeiten beeinfluſst wird. Vf. bestimmt in zahlreichen Verss. die Gröſse dieser Fehler. Dieselben betragen höchstens 0,06%, gewöhnlich unter 0,03%. Die Fehler können vermieden werden, indem man kleinere

auftreten. Die Temperatur stieg in solchen App., in denen das W. mit über Carbid reagiert bis auf 804°. Bei 780° tritt die vollständige Zersetzung des ein. Schon vorher bilden sich aber Polymerisationsprodd. namentlich Bzl. Anthracen, Naphtalin. Der bei der B. von Anthracen und Naphtalin ab Wasserstoff bewirkt die B. von Äthylen, welches sich weiter in Methan u spaltet. Die B. teeriger Prodd. infolge zu grofser Erhitzung des Gases im ist nachteilig, weil sie leicht Verstopfungen veranlafst. Auch wird die I des Acetylens durch die Zers. sehr erheblich beeinträchtigt. Am schädlic die Polymerisations- und Zersetzungsprodd. dadurch, dafs sie nur Absche Kohle in den Brenneröffnungen führen. Der Vf. bespricht eingehend die Fo welche an Generatoren und Brenner zu stellen sind, u. die einzelnen bish wendung gekommenen Typen. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 532—42. 30/6. [6/6* Section.) Bod

E. Müller, *Absorption von Benzol in Wasser und Paraffinöl.* Die Absorption von Bzl. in W. ist deshalb von Bedeutung, weil die benzolhal der Leuchtgasanstalten u. Kokereien zur Entfernung des NH_3 reichlich r waschen werden, was beim Leuchtgas eine Verminderung der Leuchtkraf Kokereien eine geringere Benzolausbeute mit sich bringt. Deshalb hat diese Frage betreffende aufklärende Verss. angestellt. Benzoldampf l. sic gebnissen dieser Unterss. zu Folge, nicht wie ein echtes dem Henry'sc unterworfenes Gas im W. direkt proportional seinem Partialdruck, sonder schiedenheiten des Partialdruckes um das 8-fache schwankte die absorbie Bzl. nur um das 3-fache, d. h. bei 15° verhielten sich bei einer 7,5 Vol. %ig luft das W. zum absorbierten Benzolvol. wie 100 : 51, bei einer 1,55 V Benzolluft dagegen wie 100 : 23. Die Löslichkeit des Benzoldampfes in V vom Partialdruck zwar abhängig und dies in der Weise, dafs mit fallende druck die gel. Menge abnimmt; ihre Abhängigkeit erscheint aber, verglichen Verh. echter Gase, erheblich eingeschränkt. Daher kommt es, dafs bei Benzolgehalt die Absorption im W. eine stärkere Herabdrückung im G Benzolluft, welche hindurch geht, hervorruft, als bei benzolreicherer Luft füt echte Gase, diese Verschiedenheit nicht besteht. Für die Praxis ist d der nachteilige Einfluſs der Waschwasser nachgewiesen. Wenn der hier stehende Verlust an Benzol auch nur sehr gering ist, so kann sich derselb infolge des hohen Karburationswertes des Bzl. bei Verwendung von viel W bemerklich machen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Bzl. im Leuchtgas ist als Absorp von Bunte das Paraffinöl als geeignet gefunden worden. Vf. studierte des Paraffiöles gegenüber Benzolluft verschiedener Konzentration. Das Paraffinöl (Paraffin. liquid.), D^{15}. 0,880—0,890, siedet bei 360°. Es zeigte Abkühlung die Wirkung des Paraffinöles als Lösungsmittel für Benzol unterstützt, wie überhaupt die Verwendbarkeit des Paraffinöles als W behufs Benzolgewinnung aus Gasgemischen dargethan wurde, indem wenig des Benzolgehaltes gewonnen werden konnten. (J. f. Gasbel. **41**. 433—35. 2 Inst. Techn. Hochsch. Karlsruhe.) Pros

F. Haber, *Über die Berechnung von Nutzeffekt und Heizwertverlust.* H darauf hingewiesen, dafs die Berechnung des Nutzeffektes von Feuerungen facher ist, wenn man statt der Gewichte der Verbrennungsprodd. ihre V Grunde legt. Für die Berechnung ist zunächst die Kenntnis des Heiz Leuchtgases erforderlich. Die Bestimmung erfolgt im Kalorimeter von Dabei ist es aber besser, den Heizwert bezogen auf dampfförmiges W brennungsprod. zu bestimmen, einmal, weil die Bestimmung genauer wird,

Von dem erhaltenen klaren Serum läfst man alsdann $^1/_2$ ccm tropfenweise in 2 ccm auf einem Uhrglase befindliche Diphenylaminlsg. fallen, ohne zu mischen. Bei Ggw. von Nitraten entsteht dann innerhalb einiger Minuten ein blauer Ring, bei Abwesenheit derselben ein bräunlicher Fleck. Die Diphenylaminlsg. stellt man dar durch Auflösen von 0,02 Diphenylamin in 20 ccm verd. H_2SO_4 (1 + 3) und Auffüllen auf 100 ccm mit reiner N-freier konz. H_2SO_4. Die Probe ist sehr empfindlich und wird schon durch sehr wenig nitrathaltiges W. (z. B. durch das in manchen Gegenden gebräuchliche Zugeben des zum Ausspülen der Eimer benutzten W. zur Milch) hervorgerufen, so dafs bei Beurteilung einer Fälschung hiernach grofse Vorsicht geboten ist. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 285—87. 9/7. Genf. Kantonales Lab.) v. Soden.

J. Cavalier, *Maßanalyse eines Gemenges saurer Phosphorsäureester mit Phosphorsäure.* Ein Gemenge von Phosphors. mit den beiden Estern PO_4RH_2 und PO_4R_2H desselben Alkohols (Äthyl-, Methyl- oder Allylalkohol) kann volumetrisch analysiert werden, auf Grund folgender Thatsachen: 1. Der saure Diester R_2HPO_4 reagiert gegen Methylorange und Phenolphtaleïn sauer. Nach Zusatz von 1 Mol. Alkali regiert er gegen diese Indikatoren neutral. — 2. Der saure Monoester RH_2PO_4 wird bei Zusatz von 1 Mol. Alkali neutral gegen Methylorange, bei Zusatz eines zweiten Mol. gegen Phenolphtaleïn. Das auf diesem Wege entstehende neutrale Ba-Salz ist l. in W. — 3. Phosphors. wirkt gegen die Farbstoffe in gleicher Weise wie der wenige Ester. Zur Titration müssen die von Joly (C. r. d. l'Acad. des sciences **94**. 529 u. **102**. 316) angegebenen Bedingungen eingehalten werden.

Hat man ein Gemenge der drei SS. R_2HPO_4, RH_2PO_4 u. H_3PO_4, so setzt man in der Kälte titrierte Barytlsg. zu. Der Umschlag von Methylorange zeigt die Menge der gesamten drei SS. an. Dann wird die Titration in der Wärme bis zum Umschlag des Phenolphtaleïns fortgesetzt, wodurch die Menge der beiden mehrbasischen SS. angegeben wird. Die S. R_2HPO_4 befindet sich dann als Ba-Salz in Lsg., die Phosphors. ist in Form des unl., kryst. Dibariumsalzes vorhanden, welches abfiltriert wird. Der Nd. und die Fl. werden mit titrierter HCl versetzt, bis man klare, gegen Methylorange sauer reagierende Lsgg. erhält. In beiden Lsgg. wird die mehrbasische S. durch Bestimmung derjenigen Menge Alkali, welche zum Übergang von der Neutralität gegen Methylorange bis zur Neutralität gegen Phenolphtaleïn notwendig ist, ermittelt. Zur Kontrolle mufs die Summe der beiden so getrennt gefundenen Mengen gleich der Gesamtmenge der mehrbasischen SS. sein, welche bei der ersten Titrierung gefunden wurde. Eine Änderung der Zus. der Fll. durch Verseifung der sauren Ester findet bei dem Verf. nicht statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 60—61. [4/7*.].) Hesse.

Henri Lasne, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure.* Vf. teilt die Befürchtungen von Vignon (Seite 132), dafs die Fällungen sehr phosphorsäurearmer Lsgg. nicht vollständig seien, nicht. Wenn die Fällung nicht sofort erfolgt, so genügt es, die Fl. nach dem Umrühren über Nacht stehen zu lassen. Dann ist die gesamte Phosphors. ausgefällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 62—64. [4/7*.].) Hesse.

Léo. Vignon, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure.* Vf. giebt die Richtigkeit der Darlegungen von Lasne (vorst. Referat) zu u. hält nur aufrecht, dafs in der Schnelligkeit der Ausfällung der gesamten Phosphors. Unterschiede stattfinden, je nachdem die S. in gröfseren oder kleineren Mengen vorhanden ist. Zur Beschleunigung der Analyse kann das vom Vf. angegebene Verf. der getrennten Best. von Vorteil sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 191. [18/7*.].) Hesse.

G. Morpurgo u. Alfred Brunner, *Über die Anwendung der mikrobiologischen Reaktion zum Nachweise des Arsens in Teerfarbstoffen.* Vff. empfehlen zum Nachweise von sehr geringen Mengen von Arsen das Verf. von Gosio (Rivista d'igiene e sanità

neben Bariumsulfit oder -sulfat die Oxydhydrate des Aluminiums od
und eine sehr reine Zuckerlösung, welche durch Filtrieren gewonnen
tentbl. **19**. 304. DRP. 96433. 29/9. 96. III. Zus. zum Pat. 92712. 1/3.
Zus.-Pat. 94102; C. **98**. I. 232.

Hans Rudolf Langen, Euskirchen. *Verfahren und Apparat zum
von Melasse durch Bariumhydroxysulfid unter Wiedergewinnung der Nel*
Die Kohlens., die bei dem durch Patent 92712 geschützten Verf. zur Er
der Melasse durch Baryt gebraucht wird, soll möglichst hochprozentig
erzeugt sie daher vorteilhaft auf die Weise, dafs man schweflige S. auf
pendiertes Bariumcarbonat einwirken läfst. Da die hierdurch ausgetriebe
nur dann hochprozentig ist, wenn die schweflige S. selbst möglichst luft
verwendet man letztere entweder in Gestalt ihrer wss. Lsg. oder als konzent
das man in bekannter Weise (vgl. die englische Patentschr. 729/1865) aus dies
Einw. eines Vakuums erhält. Diese Entgasung wird in Gefäfsen vorgeno
höher als etwa 12 m sind, so dafs durch den unteren, mit der Atmosphä
nizierenden Teil Luft in den evakuierten Teil durch die Flüssigkeitssäul
steigen kann. (Patentbl. **19**. 340. DRP. 96494. 7/3. 97. IV. Zus.-Pat. zu
96. vgl. III. Zus.-Pat. 96433, vorst.)

Julius Schwager, Berlin. *Verfahren zum Verdichten von Flüssigke
Rieselung.* Bei dem Verfahren zum Konzentrieren von Lösungen, besond
lösungen, mittels Rieselung wird die neu zufliefsende dünne Lösung
Förderung zur Rieselfläche mit bereits eingedickter Lösung gemischt. D
dampfende Lösung wird also auf einen höheren Dichtegrad gebracht,
Vorteile mit sich bringt, da in diesem Zustande die Lösungen we
Schäumen geneigt sind. (Patentbl. **19**. 318. DRP. 96434. 7/4. 97.)

Hermann Bettche, Berlin. *Heizvorrichtung unter Anwendung einer
den Heizflüssigkeit.* Bei der Verwendung von Öl als Heizflüssigkeit bei Ver
apparaten bildete die stattfindende Veränderung und leichte Entzündbarke
grofse Übelstände. Es wird daher auf dem die Heizflüssigkeit enthaltend
ein mit einem indifferenten Gase, z. B. Kohlens., gefülltes Steigrohr
wodurch infolge des Gegendruckes dieses Gases auf die bei der Erwärmun
dehnende Heizflüssigkeit die Entwickelung von Gasen verhindert und infol
abschlusses die Entzündungsgefahr beseitigt ist. (Patentbl. **19**. 338. D
2/5. 96.)

Alfred Wohl, Charlottenburg. *Verfahren zur Darstellung von B
mittels gefällten Bleioxyds.* Es wurde gefunden, dafs die in bekannter Art
Wege erhaltenen Modifikationen des Bleioxyds: das rote und das gelb
gegen Zuckerlösung denselben Unterschied wie die durch Glühen gewonn
fikationen zeigen, indem lediglich die schwefelgelbe Modifikation zur Er
praktisch verwendbar ist, sowie dafs das basische Bleicarbonat, welches be
ration mit Kohlens. immer wieder entsteht, durch überschüssiges Kali- od
hydrat (oder Kalkhydrat) leicht in wirksames gelbes Bleioxyd übergeführt
wird daher nunmehr ein auf diesem Wege hergestelltes gelbes Bleioxy
zuckerung der Melasse benutzt. Man kann auch die Herstellung des Ble
dem Bleicarbonat mit der Entzuckerung verbinden, indem man die zu
Lsg. mit basischem Bleicarbonat und Alkali verrührt. (Patentbl. **19**.
96544. 12/7. 95. Zus.-Pat. zu 92919. 30/5. 94. vergl. C. **97**. II. 926.)

Heinrich Winter, Soerabaia, Java. *Verfahren zur Vermeidung und
von Feinkorn beim Verkochen von Zuckersäften.* Der Dicksaft oder Siru
nach dem Beginn der Krystallbildung in den Vakuumapparat eingezogen
ebenso die zum Wiederauflösen von Feinkorn nötigen Mengen Dünnsaft o
werden durch eine grofse Anzahl feiner Öffnungen in den unteren Teil
apparates fein verteilt eingeführt, um so eine sehr schnelle gleichmäfsige Du
des ganzen Sudes mit den zugeführten Fll. zu bewirken. Es werden h
dem Boden des Vakuumapparates Verteilungsrohre angebracht, welche
reiche kleine Stutzen mit dem Inneren des Vakuumapparates in Verbindu
(Patentbl. **19**. 318. DRP. 96545. 12/9. 96.)

das Aluminium immer mitgerissen wird. Es l. sich Ferrihydrat in Aluminiumchlorid und Aluminiumhydrat in Ferrichlorid. Daher rührt es, daſs die Fällbarkeit der Verbb. beider Metalle eine andere ist, wenn beide vereint, als wenn sie getrennt sind. Dagegen gelingt es sehr gut, das Eisen vom Nickel durch Fällung mit Kaliumchromat zu trennen, und diese Fällung hat zuweilen Vorteile vor der Acetattrennung. Das Nickelchromat wird auch beim Erhitzen nur in sehr geringer Menge gefällt und ist in Essigs. all. Das Eisenchromat ist darin ganz unl. Die Fällung erfolgt ebenso wie durch Acetat. Auch die Trennung des Eisens vom Kupfer durch Chromat ist besser als die Trennung durch Acetat. (Chem. News **78**. 14—16. 8/7. Totley bei Sheffield.) BODLÄNDER.

Paul Lehnkering, *Über Gehaltsbestimmungen von Eisen- und Manganerzen.* Handelt es sich um die Eisenbestimmung in Erzen, die u. a. organische Subst., unl. Schwefelverbb., unl. Oxyde und Silikate, Titan-, Arsen- und Kupferverbb. enthalten, so können bei der Analyse derselben nach den üblichen, abgekürzten Verf. Schwierigkeiten entstehen. Die 3 gebräuchlichsten Methoden der Titration, mit $SnCl_2$, mit $KMnO_4$ in der durch Zn reduzierten schwefelsauren Lsg., u. in der nach REINHARDT vorbereiteten Lsg. geben, vorausgesetzt, daſs der Titer genau bestimmt, nur dann gleich scharfe Resultate, wenn alles im Erz befindliche Fe sich in geeigneter Form in Lsg. befindet, und kein anderer Körper, als Fe, die Titerlsg. beeinflussen kann. Ist sämtliches Fe in geeigneter Form in Lsg. gebracht, was nur völlig gelingt, wenn man den nach dem Digerieren des Erzes mit HCl von der D. 1,19 — bei den Zinnchlorürmethoden unter Zusatz einer konz. $SnCl_2$-Lsg. im Überschuſs — verbleibenden Rückstand mit kohlens. Natronkali schm. und die salzs. Schmelzlsg. mit der Hauptlsg. vereinigt, so sind noch folgende Punkte zu beobachten. Arsenhaltige Lsgg. dürfen nur nach dem Entfernen des As, kupferhaltige Lsgg. ohne Entfernung des Cu nur nach der Zinkmethode, titanhaltige Lsgg. aber nie nach der Zinkmethode titriert werden. Vorhandene Nitroverbb., entstanden durch Verwendung von Salpeter zur Oxydation von Schwefelkies beim Schmelzen des Rückstandes beeinflussen alle 3, organische Substanzen die Zink- und REINHARDT'sche Methode.

Bei allenfalls nötig werdenden Schiedsanalysen schlägt Vf. folgendes Verf. vor: In etwa 5 g des äuſserst fein zerriebenen u. zur Entfernung der Feuchtigkeit 1 Stde. bei 100° getrockneten Erzes wird durch $^1/_2$stündiges Glühen in einem Porzellantiegel über einer Bunsenflamme die organische Substanz zerstört und der Tiegelinhalt in einem Erlenmeyerkölbchen von ca. 350 g Inhalt mit 60 ccm HCl von der D. 1,19 4 Stunden lang auf dem Wasserbade digeriert. Die M. wird alsdann zur Trockne gedampft, mit HCl wieder aufgenommen, mit 100 ccm h. W. verd., filtriert und der Rückstand mit HCl und h. W. ausgewaschen. Der Rückstand wird jetzt nach dem Veraschen des Filters im Platintiegel durch Schmelzen mit 5 g kohlens. Kalinatron und etwas Salpeter aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze in HCl gel. und die Lsg. unter Zusatz von etwas H_2SO_4 zur Trockne gedampft, der Rückstand mit verd. HCl wieder aufgenommen, die Fl. filtriert und im Filtrat das Fe durch NH_3 gefällt. Der mit h. W. gut ausgewaschene Nd. wird auf dem Filter in h., verd. HCl gel. und die Lsg. mit der Hauptlsg. des Erzes vereinigt. In den vereinigten Lsgg., die sämtliches Fe enthalten und frei von Nitraten sind, wird etwa vorhandenes As und Cu durch H_2S ausgefällt, im Filtrat der H_2S durch Kochen entfernt u. die Fl. mit $KClO_3$ oxydiert. Die vom überschüssigen Cl befreite u. auf 15° abgekühlte Lsg. wird auf 500 ccm aufgefüllt und unter Ausschluſs der Zinkmethode in ihr das Fe titrimetrisch bestimmt.

Die Manganbestimmungen auf titrimetrischem Wege, insbesondere das VOLHARD-WOLFF'sche und das HAMPE'sche Verf., hält Vf. für nicht ganz einwandsfrei u. empfiehlt deshalb die gewichtsanalytische Bestimmung als Schwefelmangan. Das

unter Vorschaltung des Deckrasters kopiert, da dieser ja allein sch Strahlen absorbiert. Das Verfahren läfst sich mit Abänderungen, die ergeben, auch auf die Zweifarbenphotographie anwenden. (Patentb. 96773. 23/6. 96.)

Arthur Schwarz, Steglitz b. Berlin. *Transportbänder für fri Seiten präpariertes photographisches Papier.* Frisch auf beiden Seit photographisches Papier wird durch den Trockenraum auf endlosen geführt, die eine Berührung mit den Führungswalzen verhindern. (Pa DRP. 96847 30/12. 96.)

Herm. Wandrowsky, Köln-Ehrenfeld. *Verfahren zur Herstellu licher Emulsion.* Photographische Albuminemulsionen werden in der W dafs man die Emulgierung in einer hierzu gerade genügenden Men u. s. w. vornimmt und die Albuminlsg. erst nachträglich zusetzt. (Pa DRP. 97115. 6/7. 95.)

Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. *Verfahren haltbarer, direkt kopierender photographischer Papiere etc., welche ein Empfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen des Spektrums* kopierpapiere werden in ähnlicher Weise wie Negativplatten mit Substanzen für die weniger brechbaren Strahlen sensibilisiert. Hier Chlorophyll, Rhodamin, Rose bengale, Erythrosin, Eosin, Auramin. 356. DRP. 97116. 30/3. 97.)

Hans Burmester, Geesthacht b. Hamburg. *Verfahren zur Her Überzüge von Hektographenmasse auf beliebigen Unterlagen.* Die au aufgestrichene Masse wird zwischen heifsen Platten ohne gegensei hindurchgeführt, wodurch die wieder flüssig gewordene Masse sich ga über die Unterlage verteilt. (Patentbl. **19**. 343. DRP. 96997. 5/5. 97

Apparate. **Lud Fuchs**, *Vorrichtung zur Regelung des Ein- einer Flüssigkeit.* Diese Vorrichtung hat den Zweck, den Ein- un Flüssigkeiten in ein und aus einem Gefäfs (Osmose-, Filter-, V dergleichen Apparate) derart selbstthätig zu regeln, dafs aus de Flüssigkeit von gewünschter gleichbleibender Dichte ausfliefst. (Pa DRP. 96516 23/2. 97.)

Julius Rheinberg in London. — *Vorrichtung zur Entnahme gem keitsmengen.* Auf eine mit einen Ausfluſs versehene Flasche ist eine k Luftpumpe aufgesetzt, mit Hilfe derer man eine bestimmte Menge Flüs Flasche herausdrücken kann. (Patentbl. **19**. 365. DRP. 96914 13/7. 9

James Yate Johnson, London, *Apparat zur Anzeige der Eins von Gasen und Dämpfen.* (Patentbl. **19**. 411. DRP. 96981 vom 20./8

Grandjean, Zimmermann & Co., Brugg, Canton Aargan, Schweiz, *Behälter zur Aufbewahrung flüchtiger Flüssigkeiten.* (Patentbl. **19**. 38 27/6. 97.)

Lutze & Heimann, Berlin, *Extraktionsapparat.* Der Extraktionsa Wiedergewinnung der im Extraktionsgut zurückbleibenden Löseflüssigk ohne dafs jenes mit Heizdampf in direkte Berührung kommt. Er l Zweck in einem drehbaren, von aufsen beheizbaren Cylinder, in de traktionsgut auf einem Siebboden gelagert befindet. Nach erfolgter E der Cylinder in Drehung versetzt und dabei von aufsen beheizt, so d gehaltene Löseflüssigkeit abdestillieren kann. (Pbl. **19**. 376. DRP. 9

Max Kypke, Muskau, O.-L. — *Füllkörper für Reaktionstürm* und Becken versehene Platten aus Thon u. dergl. werden in schäger weise gegen einander versetzt, in Absorptionstürmen aufgestellt, s

Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd zu einer Lsg. von Eisensalzen, so wird hierdurch die Fällung von Eisenhydroxyd durch Ammoniak nicht verhindert, während eine gleiche Behandlung bei Titansalzen die bekannte gelbe Lsg. giebt, aus welcher Ammoniak in der Kälte nichts fällt. Man fügt 100 ccm Wasserstoffsuperoxyd zu, 150 ccm der schwach sauren etwa $2^1/_2$%igen Lsg. beider Sulfate. Dann gießt man diese Fl. in ein Gemisch von 100 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 30 ccm Ammoniak. Der Nd. wird mit verd. Ammoniak, das etwas Wasserstoffsuperoxyd enthält, ausgewaschen, wieder gelöst und noch zweimal in gleicher Weise behandelt. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich das Titan als Hydroxyd aus. *Trennung von Uran und Eisen.* Die Ggw. eines grofsen Überschusses von Wasserstoffsuperoxyd verhindert die Fällung von Uran durch Natronlauge, nicht aber die von Eisenhydroxyd. Man vermischt die Lsg. der beiden Salze mit 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd und gießt unter Rühren in eine Lsg. von 5 g NaOH in je 50 ccm W. u. Wasserstoffsuperoxyd. Dann wird zu 400 ccm mit h. W. verd. und filtriert. Das Filtrat wird mit Salzs. angesäuert, eingedampft, der Rückstand auf 110° erhitzt, um etwas Kiesels. (aus den Gefäfsen) auszuscheiden, u. in der Lsg. das Uran mit Ammoniak gefällt. *Trennung von Zirkon und Uran.* Die Mischung von etwa je 0,2—0,3 g beider Oxyde wird mit 6—7 g Natriumbisulfat geschmolzen. Die kalte Lsg. der Schmelze wird mit 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd vers. u. in eine Lsg. von 5 g NaOH in je 50 ccm W. u. Wasserstoffsuperoxyd gegossen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad fällt Zirkoniumoxyd, welches mit h. W. gewaschen wird. Der Nd. wird in einer warmen Mischung von Salzs. und Wasserstoffsuperoxyd wieder gelöst und mit Ammoniak gefällt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 513—15. Juli. [4/4.] Univ. of Iowa. Chem. Laboratory.) POSNER.

P. **Onfroy**, *Nachweis von Gelatine in Schokolade.* Ein kleiner Zusatz von Gelatine zur Schokolade gestattet, schon eine grofse Menge W. hinzuzusetzen. Das Aussehen einer solchen Schokolade hängt von der vorhandenen Wassermenge ab. Enthält jene bei 5% Gelatine schon 20% W., so ist sie weniger konsistent. 10% W. ändert ihre äufsere Beschaffenheit nicht. Eine mit Gelatine versetzte Schokolade des Handels enthielt 2,72% Asche, 46,17% Zucker, 14,24% Fett, 12,20% W. Um Gelatine nachzuweisen, behandelt man ca. 5 g Schokolade mit 50 g sd. W. u. versetzt mit 5 ccm einer 10%igen Bleizuckerlsg. Zum Filtrat fügt man einige Tropfen einer gesättigten Lsg. von Pikrins. hinzu. Diese giebt bei Ggw. von Gelatine einen gelben Nd., der aber nicht entsteht, sobald man reine Schokolade in gleicher Weise behandelt. Die Empfindlichkeit dieser Rk. ist sehr grofs, noch eine 1 : 10000 verd. Gelatinelsg. liefert deutlich die Pikrinsäurefällung. Sind aber nur geringe Mengen von Gelatine in der Schokolade, so kann das Tannin des Kakaos diese binden und dann befindet sie sich mit den anderen Subst. auf dem Filter. Man mufs in diesem Falle 10 g Schokolade mit Ä. entfetten, in einem 125 ccm fassenden Kolben mit 100 ccm h. Wasser, dann mit 5—10 ccm Kalilauge (10%iger) und 10 ccm (10%iger) Bleiacetatlösung versetzen und filtrieren; die leichtbraune Fl. wird neutralisiert und wie oben weiter behandelt. — Durch die Rk. ist eine Verwechselung der Gelatinefällung mit Theobromin ausgeschlossen, da letzteres durch Pikrins. nicht niedergeschlagen wird. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 7—9. 1/7.) PROSKAUER.

A. **Bimm**, *Über eine Reaktion zur Erkennung solcher Weifsweine, welche durch Entfärbung von Rotweinen mittels Tierkohle hergestellt sind.* Die Herstellung von Weifsweinen durch Entfärbung von Rotweinen mit Tierkohle soll im südlichen Frankreich ausgeübt werden. Vf. hat in verschiedenen Kohlesorten, die zu diesem Zwecke verwendet werden, die Ggw. eines in W. l. Körpers mit oxydierenden Eigenschaften konstatiert; dieser liefs sich durch eine Lsg. von Diphenylamin in konz. Schwefels. nachweisen. Das Reagens wird bereitet durch Lösen von 0,1 g Diphenylamin in

an der Luft oder künstlich getrocknet und später immer von neuem
teilweise entwässerte und gereinigte Trockengut wird, falls erforderlich,
Anlagen fertig getrocknet. (Patentbl. **19**. 390. DRP. 97362 26/6. 97.)

Carl Huber, Wien. — *Trockenschrank.* Der Schrank dient insb
Trocknen von Kabeln und soll das Einbringen und Wiederherausnehmen
in bezw. aus dem Trockenschrank erleichtern. (Pbl. **19**. 389. DRP. 96

Gesundheitspflege. **Knoll & Co.**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfah
stellung jodhaltiger Verbindungen aus der Schilddrüse.* Die Schilddr
wässeriger, bezw. mit Salzlösungen bewirkter Auszug oder ihre nach bekann
erhältlichen Eiweifskörper werden der künstlichen Verdauung oder eine
mit verdünnten Säuren unterworfen. Aus der von ungelöst gebliebenen
trennten Flüssigkeit wird nun ein Anteil des Jods in Form eines jodhal
körpers (Acidalbumins) durch Neutralisation niedergeschlagen, ausgewas
trocknet; aus dem Filtrat wird der übrige Anteil des Jods durch Ein
Reinigen des Rückstandes nach bekannten Methoden in Form eines Pept
Oder die gesamte Menge des Jods wird, an Pepton gebunden, durch Ei
von ungelöst gebliebenen Anteilen getrennten und danach neutralisirten
flüssigkeit und Reinigen des Rückstandes nach bekannten Methode
(Patentbl. **19**. 426. DRP. 97165. 7/6. 96.)

Frank Burgett Grove und **George Mitchell**, Mansfeld, Staat O
Maschine zum Füllen von Arzneikapseln. (Patentbl. **19**. 395. DRP. 9719

Aufbereitung. **Christian Bansa**, Linz a. Rh., *Siebvorrichtung
von flachen und würfelartigen Körpern (Steinschlag u. dgl.)* Die Siebv
steht aus zwei konzentrisch in einander angeordneten Siebtrommeln
innere mit Löchern zum Sieben in radialer Richtung, die äufsere mit
zum Sieben in tangentialer Richtung versehen ist. Die innere Tromm
Siebgut nach der Korngröfse, während durch die Schlitze der äufse
aus dem durch die innere Trommel durchgefallenen Gut nur flache
schlag) austreten. (Patentbl. **19**. 419. DRP. 97086. 26/2. 1897.)

Metalle. **The Falk Manufacturing Company**, Milwankee, Wi
Fahrbarer Cupolofen. (Patentbl. **19**. 365. DRP. 96745 1/8. 97.)

Ellis May Vacuum Steel Syndicate Limited, London, *Vorrichtun
mehrerer Gufsstücke im luftleeren Raum.* (Patentbl. **19**. 366. DRP. 968

Gerhardi & Co., Lüdenscheid, *Metallene Gufsform.* Die metall
wird durch einen Mantel umschlossen, welcher die Formteile zusamme
Zwecke, ein Undichtwerden der Mantelstücke zu verhindern und ein mö
mäfsiges Abkühlen zu erzielen. (Patentbl. **19**. 366. DRP. 96916. 12/10

Toussaint Levoz, Stenay, Frankreich. *Kippbare Birne mit Vorhe
von Eisen.* (Patentbl. **19**. 408. DRP. 96928. 8/9. 97.)

Hubert Grosse-Bohle, Dortmund, *Fällung von Kobalt und Nick
Die Kobalt und Nickel am zweckmäfsigsten in Form von Chloriden
enthaltenden Lösungen werden in der Siedehitze mit metallischem Zi
wodurch Kobalt und Nickel rasch und vollständig ausgefällt werden,
der bisherigen bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Behandl
(Patent 45193; vergleiche Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. Ref. 904)
same und unvollkommene Abscheidung erreicht werden kann. Um d
des Zinks von sich darauf niederschlagendem Kobalt und Nickel mög
dadurch wirksam zu erhalten, werden die Zinkteilchen mittels geeig
tungen inner- und aufserhalb der Lösung aneinander gerieben. (Pat
DRP. 97114. 20/8. 97.)

R. M. Daelen, Düsseldorf, *Bessemer Birne.* Die insbesondere zum V
Roheisen geeignete Birne besitzt aufser der bekannten Ausgufsmündu
Einführen und Ausgiefsen des Eisens dienende seitliche Öffnung nah

schwache SS. setzen sich mit einer Lsg. von Jodkalium und Kaliumjodat nach folgender Gleichung um:

$$KJO_3 + 5KJ + 6H\text{—Säurerest} = 6K\text{—Säurerest} + 3H_2O + 6J.$$

Diese Umsetzung wäre als Säurebestimmungsmethode von praktischer Bedeutung, wenn dadurch die Acidität gefärbter Lsgg. bestimmt werden könnte, in denen bei der üblichen Titration mit Normallaugen und Indikator der Sättigungspunkt nicht erkennbar ist. Vf. stellt dahingehend Vers. mit nitrierten Phenolen an und gelangt zu folgendem Resultat. Die nitrierten Phenole scheiden aus einem Gemenge von Kaliumjodid und Kaliumjodat quantitativ Jod ab, und sind namentlich die Tri- und Tetranitroderivate ohne genaue Berücksichtigung der Dauer der Einw. leicht zu bestimmen, während Dinitroderivate bei zu langem Erhitzen Jod substituieren, u. aus demselben Grunde Mononitroderivate überhaupt nicht bestimmt werden können. Das Jod wurde von den untersuchten Substanzen nicht sofort abgeschieden, sondern der zu bestimmende gelöste saure Körper mußte im Rohr oder besser in einer Druckflasche nach Zusatz von Jodkalium in großem, und Kaliumjodat in geringem Überschuß im Wasserbad erhitzt werden. Um zuverlässige Resultate zu geben, muß das Jod in der Fl. vollkommen gelöst sein. Dasselbe wird mit Natriumthiosulfat und Stärkekleister bestimmt. Die Titration muß gleich nach dem Öffnen des Gefäßes vorgenommen werden, weil die Kohlens. der Luft ebenfalls Jod ausscheidet. Aus dem gleichen Grunde ist es nicht zweckmäßig, eine Lsg. der genannten Salze vorrätig zu halten. Äthylalkohol ist zu vermeiden, weil sich derselbe bei der erhöhten Temperatur und unter Druck leicht mit freiem Jod umsetzt. Tribromphenol und Tetrabromfluoresceïn (Eosin) sind für die jodometrische Bestimmung nicht geeignet. Es wurden untersucht: Pikrins., 2,4-Dinitrophenol, Trinitroresorcin, (Styphnins.), 2,4-Dinitro-α-naphtol, Trinitro-α-naphtol, 3,5-Dinitrokresol, 2,6-Dinitrothymol, 2,5,6-Trinitrothymol, Dinitrofluoresceïn, Tetranitrofluoresceïn, 3,5-Dinitrosalicyls. u. p-Nitrophenoxyessigs. (Monatshefte f. Chemie **19**. 139—53. 15/6. [31/3*.] Wien. Chem. Lab. von Ed. Lippmann an d. Univ.) Posner.

Sambuc, *Analyse der Weine. — Bestimmung des Weinsteins.* Bei gegipsten Weinen läßt das von Berthelot und Fleurieu (J. Pharm. Chim. [4] **5**. 177) angegebene Verf. zur Bestimmung des Weinsteins im Stiche, zumal wenn sich im Weine Kaliumdisulfat vorfindet. In diesem Falle kann man in dem mit A. und Ä. erzeugten W. nicht acidimetrisch den Weinstein bestimmen, sondern muß entweder die Schwefels. gewichtsanalytisch feststellen u. dann mit Alkali titrieren, oder man kann den Nd. calcinieren, um das Ditartrat in K_2CO_3 umzuwandeln, und dann mit Alkali zurückmessen. Ist der calcinierte Rückstand neutral, so besteht es nur aus K_2SO_4.

Vf. hält es für das beste, die wss. Lsg. des Nd., wenn in demselben eine Mischung von Disulfat u. Ditartrat vorliegt, zu teilen, in der einen Hälfte die Gesamtacidität zu bestimmen und in der anderen Hälfte entweder die Schwefels. als $BaSO_4$ zu ermitteln oder sie einzudampfen, zu glühen und mit der Lsg. dieses Rückstandes eine alkalimetrische Bestimmung vorzunehmen, wodurch man die Menge des Kaliumcarbonats, das aus dem Tartrat entstanden ist, erfährt. Es kann vorkommen, daß das Verhältnis von Disulfat und Ditartrat genau äquivalent ist; dann würde der Glührückstand neutral reagieren. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 5—7. 1/7.) Proskauer.

Bordas, Joulin und **de Raczkowski**, *Die Bestimmung der Bernsteinsäure in Gegenwart von Weinsäure und Milchsäure.* Man fällt aus neutraler Lsg. mit Silbernitrat, filtriert u. wäscht, bis das Waschwasser keine Rk. mit Kaliumchromat giebt. Dann ist die gesamte Bernsteins. als Silbersalz, frei von Tartrat u. Laktat auf dem Filter. Man spült vom Filter, versetzt mit überschüssiger gemessener Chlornatriumlsg. und titriert mit Silbernitrat zurück. (J. Pharm. Chim. [6] **7**. Nr. 9; Chem. News **78**. 18—19. 8/7.) Bodländer.

Papier. **Heinrich Güntter**, Biberach a. d. Riß, *Siebwalze.* Die ist mit einem inneren Reinigungs- (Spritz-) Rohr ausgestattet, welches u von der Walze gelagert ist, so daß Walze oder Spritzrohr während des Be reinigt, bezw. ausgewechselt werden. (Patentbl. **19**. 415. DRP. 96559. 1

Thomas C. Cadwgan, Anderson, Indiana, und **The O. S. Kelly** Springfield. Ohio, *Vorrichtung zum Aufbrechen und Fördern von Papierzeug.* (Pa 415. DRP. 96920. 3/6. 96.)

Robert Dietrich, Merseburg, *Ast- und Knotenfänger für Holz-Zellstoff.* (P 415. DRP. 97005. 13/5. 96.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **G. Kremer**, Gilly, Belgien, *Verfahren burieren von Luft durch Zerstäuben des Carburiermittels.* (Patentbl. **19**. 381. D 30/7. 96.)

Henri Lédier: Conflans-Sainte-Honorine, Seine et Oise, Frankreich, *A Erzeugung von Acetylengas.* Sowohl die Gasometerglocke wie der Entw cylinder hängen an über Rollen laufenden Schnüren, deren beide freie demselben Gewicht befestigt sind und dasselbe tragen. Infolge der aufsteig fallenden Bewegung der Glocke des Gasometers findet ein Fallen oder S Gewichtes statt, welches wiederum ein Steigen oder Sinken des Entwickelun veranlaßt, so daß bei steigendem Gasdruck das Carbid aus dem Wasse bei fallendem Druck eine Gasentwickelung ermöglicht wird. (Patentbl DRP. 96462. 14/11. 96.)

Georg Fürbringer, Wunsiedel, *Vorrichtung zum Umsteuern des Wass bei Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **19**. 382. DRP. 96566. 6/12. 96.)

Herbert Charles Bath Forester, Pehbybryn, Sketty b. Swansea, Engla *presse zur Herstellung künstlichen Brennstoffes.* Um ein Entweichen von flüchtigen Destillationsprodukten aus dem zu erhitzenden und zu mischend stoff zu verhindern, ist die Presse an dem einen Ende mit einem gasdicht einlaß und am anderen Ende mit gasdichten Vorrichtungen zum Abführe selben durch die in der Presse arbeitende Misch- und Transportschnecke zu Stranges versehen. (Patentbl. **19**. 420. DRP. 96924. 3/10. 96.)

Aktiengesellschaft Xylolyse, Zawadzki, *Herstellung eines Treibm Kraftmaschinen.* Eine Mischung von Spiritus und Petroleum oder ähnliche wasserstoffen wird mit Essigäther, Aceton o. dergl. versetzt, zu dem Zweck, d für den Kohlenwasserstoff auflösungsfähig zu machen und die Herstellung ei artigen Gemisches zu ermöglichen. (Patentbl. **19**. 364. DRP. 97109. 13/1

Raoul Pierre Pictet, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Acety Mineralsäuren und Chloriden der Alkalien, bezw. Erdalkalien.* Das Acet zuerst durch auf — 10° oder darunter abgekühlte Lösungen der Alkali- und chloride und hierauf durch gleichfalls auf — 10° oder darunter abgekühlte nicht flüchtiger Mineralsäuren (Schwefelsäure) geleitet. Bei diesen niedrigen Ten werden die die Leuchtkraft beeinträchtigenden Verunreinigungen absorbiert, das Acetylen selbst von den Reagentien nicht angegriffen wird. (Patentbl DRP. 97110. 12/2. 96.)

Robert Meyer, Breslau, *Verfahren zur Herstellung von Briketts.* B wird Holz durch Erwärmen mittels Wasserdampf eine große Bildsamk Ferner aber verflüchtigen sich beim Erhitzen desselben mittels Wasserdampf tinöl und andere im Holze enthaltene Öle schon bei 120 bis 130°, während der trockenen Destillation, wie Methylalkohol, Essigsäure und Teer, Temperatur noch nicht auftreten. Diese werden nach dem vorgängigen des Holzes mit Wasserdampf durch Destillation in erheblich konzentrierteren bisher gewonnen. Sägespäne werden nun in einem Behälter mit Wasser zur Vernichtung der Elastizität behandelt, um dieselben dadurch einersei für die Brikettierung, andererseits in eine für die Dest. möglichst geeignet bringen. (Patentbl. **19**. 376. DRP. 97255. 7/10. 96.)

Schluß der Redaktion: den 25. Juli 1898.

Chemisches Central-Blatt.

and II. Nr. 7. 17. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hartley u. **J. J. Dobbie**, *Die ultravioletten Absorptionsspektren einiger rbindungen mit geschlossener Kette.* (J. Chem. Soc. London **73**. 598 bis ublin. Royal College of Science. — C. **98**. I. 766.) BODLÄNDER.

ot, *Untersuchungen über die Beziehungen, welche zwischen den Licht- den chemischen Energien bestehen.* In der Absicht, eine genaue Methode welche auf einer durch Lichtenergie vollendeten, endothermischen Rk. stattet, die Lichtenergie zu messen, hat Vf. die Zersetzung der Salpeters., r HJ, der HBr, des Quecksilberoxyds durch das Licht, die Einw. des Gasgemische, auf Metalloxyde u. Silberhaloidsalze eingehend studiert u. er diese Unterss. in ausführlicher Weise. Aus seinen Beobachtungen, ren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muſs, zieht Vf. folgende ungen: 1. Die Messung der in chemische Energie umwandelbaren Licht- durch das Studium endothermischer Rkk. erlangt werden. Die Oxy- nge oder Verbindungen, bei welchen Wärme entwickelt werden kann, lossen. — 2. Die Rkk. dürfen weder unter der Einw. des Lichtes, noch nw. bei gewöhnlicher Temperatur wirkender chemischer Affinitäten um- . Das bei Einw. des Lichtes aus AgCl ausgeschiedene Cl strebt z. B. sich wieder mit dem Ag zu verbinden. Dagegen können die Zers. der . O, diejenige des Quecksilberoxyds in Hg und O, diejenige der HNO_3 nd H_2O zur Messung angewendet werden. Die Zers. der gasförmigen glich der thermochemischen Betrachtung ungewiſs.

Messung kann sich nur auf die Wirkung der durch die zers. Körper Strahlen erstrecken. Letztere sind für jede Substanz besonderer Art, u. s eine individuelle Unters. notwendig. — 4. Die durch die Einw. des end einer bestimmten Zeit erfolgenden chemischen Wirkungen können werden, wenn man mit Fll. oder Gasen arbeitet, und wenn gleichfalls tehen. Auch bei diesen Bedingungen muſs man die absorbierende Wir- hüllung (des Glases) und der nacheinander von den Lichtstrahlen durch- as- oder Flüssigkeitsschichten in Rechnung ziehen. — 5. Feste Systeme sung der photochemischen Energie ungeeignet, weil die Einw. nur an he stattfindet. Die zersetzten Partikeln schützen dann die übrige M. eicht man die chemische Einw. der Lichtstrahlen mit der chemischen Erhitzens, so ergiebt sich, daſs die photochemische Einw. in den meisten rhitzung analog ist. Aber erstere erfolgt bei einer niederen Temperatur, Verbb. entstehen können, die bei höherer Temperatur unbeständig sind. nd die durch das Licht bewirkten Rkk. nicht immer umkehrbar, weder influſs des Lichtes selbst, noch unter dem der direkten Affinitäten. End- Prinzip jede Zers. durch Erhitzen bewirkt werden, während durch die ets nur gewisse Rkk. ausgeführt werden können. (C. r. d. l'Acad. des 143—60. [18/7*.].) HESSE.

, *Atomgewicht oder Atomgravitation?* Vor einer längeren Reihe von . Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 432; **19**. 932) hat der Vf. bereits gezeigt,

dafs man die Atomgewichte der Alkalimetalle nach dem Prinzip der Gra geometrischen Formeln berechnen kann; er hat diesen Gedanken jetzt w führt und seine Resultate teilweise in der vorliegenden Arbeit, vollständ Schrift: *„Atomgewicht oder Atomgravitation?“* (Breslau, 1898 bei Ed. niedergelegt. Er hält es für notwendig, dafs man die bisher angenomme lichkeit der Materie fallen läfst, und stellt sich die Atome als Syste metrischen Punkten oder in bestimmten Gleichgewichtslagen rotierenden Ä vor. Letztere bringen den kontinuierlich gedachten kosmischen Äther in und zwar in um so schnellere, je näher sie einander liegen. Diese Bew angenommen als umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung, w anderen, in die Ferne wirkenden Kräften. Die so berechenbare Ato giebt sich uns als Atomgewicht zu erkennen. — Für die mehrwertige genügt nicht, wie bei den einwertigen Alkalimetallen, die Berechnung vo Punktpaaren, die, in einem Kreise von stets derselben Gröfse symmetris net, die Peripherie derselben von innen berühren; hier mufs man der polygonartige Figuren (Dreieck für N und B, Viereck für O u. C, Sech und Si) zu Grunde legen, um mit den Atomgewichten zusammenfa wenigstens in einem einfachen Verhältnis zu diesen stehende Werte Ferner ist hierbei nicht nur die Entfernung der in den Polygonecken Punkte (Ätherwirbel), bezw. die Länge der Kanten in Rechnung zu zieh auch die Annahme notwendig, dafs die Drehung der Polygone eine exze die derart zu denken wäre, dafs mit der Drehung um den Mittelpunkt d gleich auch eine Drehung um den Mittelpunkt der Kantenlänge erfolgt. zentrische Rotation scheint den elektro-negativen, die rein zentrale Drehu den elektropositiven Elementen eigen zu sein. — Bezüglich der Ableitu zelnen Formeln, die zur *Berechnung der Atomgewichte* und auch der *Di mente* dienen, mufs auf das Original verwiesen werden; hier sei nur no fügt, dafs Vf. die auch seinen Rechnungen zu Grunde liegende Relati 1 : 16 durch die neueren Bestimmungen, die das Verhältnis 1 : 15,88 er nicht als unrichtig erwiesen ansieht; denn ordnet man diese Zahlen wie = 1,0076 : 16, so erkennt man leicht, dafs beim H die Abweichung von der Zahl 1 durch minimale Verunreinigungen dieses Gases — die aber be heit des Atomgewichtes sofort bedeutende Fehler verursachen müssen — kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1865—76. 25/7. [Juni.] Berlin.) S

C. L. Speyers, *Noch einige Worte über die Molekulargewichte ein stoffverbindungen.* Vf. wendet sich gegen eine von Noyes (Rev. Am. Che **4**. 55) an seiner Arbeit (The Journ. of Physical Chem. **1**. 766; C. **98**. I. 7 Kritik. Neues experimentelles Material enthält die Notiz nicht. (Jou Chem. Soc. **20**. 546—47. Juli. [11/5.] Rutger's College.)

J. Murray Crofts, *Molekulargewichte von Permanganaten, Perch Perjodaten in Lösung.* (J. Chem. Soc. London **73**. 593—97. Juli. Ca C. **98**. II. 8.) Bo

Clarence L. Speyers, *Molekulargewichte von Flüssigkeiten.* Linebar Americ. Chem. Soc. **17**. 615. 690; C. **95**. II. 585. 809) und Raoult (Z. **2**. 353; C. **88**. 914) haben die Partialdrucke jedes Bestandteiles von Gemi nischer Fll. bestimmt und ihre Zahlen zur Berechnung der Molekulargrö standteile benutzt. Der Vf. stellt gleichfalls an den von Linebarger u gefundenen Zahlen Berechnungen an. Die Formel für die Dampfdruck wird auch noch auf Gemische mit 90% „gelöstem Stoff“ angewandt, ob Änderung des Lösungsmittels berücksichtigt wird. Für die einzelnen

te, die er bald auf Association, bald auf Dissociation deutet. (The Journ. Chem. **2**. 347—61. Juni. RUTGER's College.) BODLÄNDER.

e L. **Speyers**, *Molekulargewichte von Flüssigkeiten. Zweite Abhandlung.* en zweier nicht mischbaren Schichten bei der Vermischung zweier Fll. f. durch eine plötzliche Zunahme des Molekulargewichts beider Bestand- dem dreifachen Punkt entsprechenden Zus. der Mischung. (The Journ. Chem. **2**. 362—63. Juni. RUTGER's College.) BODLÄNDER.

hayer, *Siedepunktskurve für Benzol und Alkohol.* Der Siedepunkt des bei steigendem Alkoholzusatz sehr schnell, bleibt dann nahe konstant gsam bis zum Kp. des reinen A. Es beträgt Kp. in Gemischen mit:

100	95,18	93,87	92,64	85,28	76 % Bzl.
79,5	70,8	69,6	68,8	67,6	67,1°
,15	59,21	44,45	35,11	27,14	25,86 % Bzl.
,9	67,1	67,5	68,4	69,8	72,1°

of Physical Chem. **2**. 382—84. Juni. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

schutkin, *Nochmals über Siedepunktsregelmäfsigkeiten isomerer Grenz-*. Vf. wendet sich gegen eine Bemerkung A. NAUMANN's — in Ber. . Ges. **31**. 30 — über unter obigem Titel erschienene Arbeit (Ber. Dtsch. **30**. 2784; C. **98**. I. 597), dafs die hier hervorgehobenen Siedepunkts- eiten von NAUMANN schon im wesentlichen 1874 ausgesprochen worden betont, dafs seine Unterss., im Gegensatz zu NAUMANN, sich nur auf, tte nach, isomere Verbb. beziehen, und dafs die Methode seiner Beweis- Regelm. eine ganz andere sei. Für ihn sei es unklar, wie bei Anwendung ifferenter Methoden, er im wesentlichen dasselbe habe sagen können N. Des Vf's Regeln seien empirisch bewiesen — aber dieses sei ein enigen von NAUMANN gegenüber, welche auf eine unwahrscheinliche gründet seien. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 242—43. 7/7.) DAUGE.

elt, *Über die relative Verseifungsgeschwindigkeit der Ester der normalen Oxalsäurereihe.* Im Anschlufs an die Unterss. von SMITH (Z. physik. C. **98**. II. 654. 767) bestimmte der Vf. die Verseifungsgeschwindigkeit r Malonsäurereihe. Hier sind sterische Einflüsse, die die Wirkung der se der S. ganz verdecken, ausgeschlossen. Es wird die Verseifungsge- t fast ausschliefslich durch die Gröfse k, die Stärke der SS., d. h. die konstante des ersten Wasserstoffatoms bedingt. Die Gröfse s, die Disso- ante des zweiten Wasserstoffatoms ist auf die Verseifungsgeschwindigkeit ; sie steigt, wenn diese fällt.

	Verseifungsgeschwindigkeit	k	s 10⁶
e	0,224	0,1580	1,0
iure	0,088	0,00665	2,3
e	0,073	0,00473	2,7
re	0,058	0,00323	2,6
re	0,042	0,00299	2,5
re	0,037	0,00253	2,7
re	0,037	0,00238	2,6

chem. Ges. **31**. 1844—47. 25/6. Helsingfors.) BODLÄNDER.

Küster, *Über Racemkörper.* Dafs in Lsgg. gewisser Racemkörper ein b. im ungespaltenen Zustande vorhanden ist, geht aus der Löslichkeit

mancher Verbb. namentlich des r-valeriansauren Silbers hervor. V
Salz ein Gemisch des l- und d-Salzes, so liefse sich nach dem Nern
der Löslichkeitserniedrigung berechnen, wieviel von beiden Salzen g
Löslichkeit des reinen l-Salzes bekannt ist. Die berechnete Löslichke
gefundene 1,182. Es müssen also mindestens 22% des Salzes auch
Racemverb. vorhanden sein. Aus der Löslichkeit fl. Racemkörper
Schlufs ziehen, dafs ungespaltene Moleküle auch in der anscheinend h
gelösten, Fl. vorhanden sind. Man kann berechnen, wie stark die
d-Coniins durch beigemengtes l-Coniin herabgedrückt wird und umg
man dabei an, dafs in der Fl. die d- und l-Verb. unvermischt nebe
handen sind, so ergiebt sich die Löslichkeit 2,28; gefunden wurde
dahin gedeutet werden, dafs die Löslichkeit der d- und der l-Verb.
der r-Verb. herabgedrückt wird. Dafs beim Vermischen von d- m
Temperaturerhöhung eintritt, beweist nicht die B. einer Racemverb.
für sie der Umstand, dafs die Wärmeentw. nicht augenblicklich eintr
über eine halbe Stunde erstreckt. Der Vf. nimmt an, dafs die R
ungespalten nur im festen Zustande vorhanden seien, und dafs nicht
die aktiven Komponenten verbunden seien, sondern durch Aneinan
schlossener Moleküle. Solche Molekülkomplexe sind um so beständig
scher sie sind. Deshalb sind die Racemverbb. relativ beständig.
auch partiell racemische Moleküle im festen, gelösten oder fl. Zust
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1847—53. 25/7. Breslau.)

Anorganische Chemie.

E. Paternò u. U. Alvisi, *Über einige Reaktionen von Metallfl*
teilung). Die Metalloxalate, welche wl. oder unl. in W. sind, sind
haltigen W. noch weniger l. So erhält man aus einer HF-sauren L
fluorid durch Oxalsäurelsg. einen Nd. von Kupferoxalat, $2CuC_2O_4$ -
aus Manganfluorid Manganoxalat, $MnC_2O_4 \cdot H_2O$, und aus Quecksilbe
silberoxalat, HgC_2O_4. Werden trockene, gepulverte Fluoride mit k
Oxalsäurelsg. auf dem Wasserbade erwärmt, so gelingt es, alle HF
zu vertreiben; so wird z. B. die HF vertrieben aus Flufsspat, Magne
aus den Fluoriden seltener Erden. Auch Weins. kann bei langer Ein
ständig aus Flufsspat verdrängen. Schweflige S. schlägt aus Kupfe
Salz $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$ nieder. Silberfluorid wird in flufssau
Arseniate, Chromate und Nitrite gefällt. (Atti R. Accad. dei Lincei
327—32. 19/6.)

E. Paternò u. U. Alvisi, *Über einige Reaktionen von Fluorsal*
oxysalzen (2. Mitteilung). Werden Fluor- oder Fluoroxysalze des K
leicht flufssaurer Lsg. mit der äquivalenten Menge von Oxals. behs
einerseits Flufss. oder Fluoroxys. in Freiheit gesetzt, und andererseits
Fluorquadrioxalat, $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Dies gelingt mit den
K_2SiF_6, mit dem Fluoroxyuranat, dem Fluoroxywolframat, dem Flu
gelingt auch mit den Fluoriden seltener Erden. Auch aus Kryolith
Flufssäure. In diesem Falle wird erst das Aluminiumfluorid und
Natriumfluorid zers.; analog wird auch Kryolith bei Rotglut durch W
zers., dafs erst aus dem Aluminiumsalz und dann erst aus dem N
abgespalten wird. Auch aus Triplit von Schlackenwald, nicht aber au
Glimmer wird durch Oxals. HF entwickelt. Ebenso wie Oxals. wirk

ide, z. B. auf Kaliumfluorsilikat u. auf Kryolith, nur langsamer. (Atti Lincei Roma [5] **7**. II. 15—19. 3/7.) FROMM.

ttel, *Zur Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen.* Im Anschluſs an die BISCHOFF und FOERSTER (Z. f. Elektrochemie **4**. 464; C. **98**. I. 1264) daſs er bei seinen, dasselbe Thema behandelnden Versuchen, welche icht veröffentlicht worden sind, nahezu dieselben Resultate erhielt, wie Autoren. Er fügt letzteren eine Reihe von Beobachtungen an, welche eratur und Stromausbeute beziehen.

das bei der Elektrolyse gebildete Calciumchlorat durch Zusatz von r l. Kaliumchlorat abzuscheiden u. zugleich dadurch $CaCl_2$ zu regenerieren, kontinuierlichen Kreisprozeſs zu unterhalten, schlugen fehl, weil sich der Kathode derartig abschied, daſs er nicht schnell genug in Lsg. ging, rweile frei gewordene Chlor zu binden. Vf. erwähnt ferner die Abstallisierten *Calciumoxychlorids* beim Erkalten elektrolysierter Chlor- diesem Körper spricht Vf., als die Chloratb. begünstigend, eine wichtige Elektrolyse zu, insofern er wahrscheinlich die Lsg. des abgeschiedenen telt. Ebenso wie Chloralkalien wirken gewisse Oxyde störend auf den loratbildung ein, indem sie das Hypochlorit unter Sauerstoffentwickelung atalytisch zerlegen. So verhalten sich z. B. Kupferoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxyd. Vf. führt die elektrolytische Chloratbildung auf folgende zurück, welche teilweise parallel gehen:

tbildung über das Hypochlorit. — 2. Direkte Chloratbildung durch Vereinigung von Chlor u. Sauerstoff während ihrer gleichzeitigen Abder Anode. In neutraler Lsg. vollzieht sich vorwiegend die erste Rk., lkalischer spielen sich beide Prozesse neben einander ab, in stärker rscht die zweite Rk. vor. Bei den Chlorcalciumlsgg. handelt es sich Dabei zeigen diese Lsgg. die Tendenz, durch freie unterchlorige S. zu werden, während es bei den Alkalichloridlsgg. von der Lage der d der benutzten Stromstärke abhängt, ob der Beharrungszustand bei n Überschuſs an freiem Alkali oder an freiem Chlor eintritt. (Z. f. **5**. 1—5. 7/7. [Mai.] Radebeul.) MEYER.

Viard, *Zersetzung von Monobarium- und Monocalciumphosphat durch 00°.* Vf. hat die Unters. von JOLY und SOREL (C. r. d. l'Acad. des 738; C. **94**. I. 950) fortgesetzt und die Einw. von sd. W. auf *Monoat* studiert. Aus den Unterss., deren Resultate in Tabellen mitgeteilt hervor, daſs die Zersetzung des Monobariumphosphats bei 100° in verläuft, wie die Zers. durch k. W. (vgl. JOLY u. SOREL l. c.). Der Verhältnisses R der Gesamtphosphors. zur gebundenen Phosphors., 5° gleich 2 war, ist bei 100° gleich 2,8. — Bei dem *Monocalciumphos*er Grenzwert von R zuerst schnell, wird dann konstant und gleich der Einw. des W. bei 100° entstehende Nd. ist wasserfreies Dicalcium- $O_4)_2H_2Ca_2$, während mit k. W. das Hydrat $(PO_4)_2H_2Ca_2 + 4H_2O$, l. in ht. Der Grenzwert von R ist in der Kälte gleich 1,5. (C. r. d. l'Acad. **27**. 178—80. [18/7*.].) HESSE.

lot, *Über das wasserfreie und krystallisierte Magnesiumsulfid.* Das *nesiumsulfid* wird durch Erhitzen eines Gemenges von Mg und wenig rom in der Form einer weiſsen, schwach grauen M. gewonnen. Ein besteht darin, daſs man H_2S bei 1200° auf wasserfreies Magnesiumsulfat t. Bei Anwendung von 20 g Sulfat ist die Umwandlung nach 4—5 Stdn. lige. — Das *krystallisierte Magnesiumsulfid* wird durch Erhitzen des

amorphen Magnesiumsulfids mittels eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Vo
durch Erhitzen eines Gemenges von $MgCl_2$ und SnS mittels desselben Stro
wonnen. Das geschmolzene MgS besteht aus grofsen Kugeln mit krystall.
D. 1,85, viel weniger leicht veränderlich als das amorphe Sulfid, gleicht in den
Rkk. dem kryst. Bariumsulfid, unterscheidet sich von diesem durch seine vollk
Nichtreduzierbarkeit durch Kohlenstoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 1
[18/7*.] Ecole de Pharm. Lab. von MOISSAN.) H

Hans Goldschmidt, *Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Me
Legierungen mittels Aluminiums.* (LIEBIG's Ann. **301**. 19—28. 10/6. [2/5.]. —
I. 1183. II. 84.) M

Hans Goldschmidt und **Claude Vautin**, *Aluminium als Erhitzung
Reduktionsmittel.* (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 543—45. 30/6. — C. **98**. I. 1183.)

O. Boudouard, *Über die im Monazitsande enthaltenen Ytterenden.* (Bu
Chim. Paris [3] **19**. 603—8. 20/7. — C. **98**. II. 263.) H

F. P. Venable und **F. W. Miller**, *Die Natur des Farbenwechsels der
salzlösungen von violett zu grün.* Es ist bekannt, dafs Lsgg. gewisser Chro
welche violett sind, beim Erhitzen grün werden. Beim Stehen werden dies
dann wieder violett, und zwar bei verschiedenen Salzen mit verschiedener Sc
keit. Von den Theorien, welche zur Erklärung dieses Phänomens aufgestellt
sind, ist nach Meinung des Vf.'s die von BERZELIUS, Bildung basischer Chro
die einzige, welche im Einklang mit allen Beobachtungen steht. Dementsp
kann das Eintreten der grünen Farbe durch Zusatz von alkal. Substanzen
gebracht, durch Zusatz von SS. dagegen verzögert werden. Durch Versetze
durch Erhitzen grün gewordenen Chromalaunlsg. mit A. erhält man ein Salz, 7
$5Cr_2(SO_4)_3Cr_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$, und ebenso aus Chromsulfat $Cr_2(SO_4)_3Cr_2(OH)_6$
und $2Cr_2(SO_4)_3Cr_2(OH)_6 \cdot 20H_2O$. Diese Salze stellen grüne, gummiartige
dar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 484—97. Juli. University of North-Ca
Pos

A. Lottermoser, *Über kolloidales Quecksilber.* Verss., kolloidales Quecksil
gleiche Weise zu gewinnen, wie kolloidales Silber (J. pr. Chem. [2] **56**. 241.
98. I. 86), verliefen ergebnislos, jedoch gelang es auf folgende Weise: Die star
Lsg. des Merkuronitrats wird in die ebenfalls verd. Lsg. des salpetersauren Zi
duls unter Umrühren eingegossen. Das Verhältnis der Reagenzien ent
$2(HgNO_3 + 2H_2O) + Sn(NO_3)_2$, doch ist ein ziemlich bedeutender Übersch
Zinnoxydulnitrat nötig. Die tiefbraune Fl. wird dann mit einer konz. L
Ammoncitrat versetzt, wodurch das kolloidale Quecksilber ausgesalzen wird
braune Farbe der Fl. geht in Schwarz über, u. man sieht einen ganz feinen sch
Nd. Darauf wird vorsichtig mit NH_3 neutralisiert, und wenn der Nd. sich ab
hat, die überstehende Lsg. abgehebert, noch etwas Fl. durch Absaugen mit
porösen Thonfilter entfernt und die noch ziemlich dünnflüssige Paste im Va
exsikkator über Schwefels. getrocknet. Man erhält so silberglänzende Stück
sich im W. mit tiefbrauner Farbe lösen. Dem so dargestellten kolloidalen Hg
noch etwas Zinn an, doch hofft Vf. diese Beimengung auf ein Minimum z
ringern. Mit der technischen Ausarbeitung und der Patentierung wegen der et
medizinischen Anwendung des Präparates ist die chemische Fabrik von HEY
Radebeul-Dresden beschäftigt. Statt $HgNO_3$ kann auch Merkurinitrat u
kuriacetat, aber nicht Merkuroacetat angewandt werden, da 1 Teil von letzteren
in 133 Tln. W. von 12° l. ist. Durch Einw. der Halogene hat Vf. ganz anal
Gewinnung des koll. Halogensilbers die *kolloidalen Quecksilberhalogene* er
Dabei läfst sich sehr schön der Übergang von der Oxydulstufe des Quecksilbe

eobachten. Läfst man z. B. Chlorw. nach und nach auf eine kolloidale
ken, so wird die Fl. zuerst milchweifs, d. h. sie enthält Quecksilberchlorür
m Zustande. Setzt man mehr Chlorw. zu, so erhält man schliefslich die
. von Quecksilberchlorid. Ebenso wirkt Bromw.; bei Einw. von Jodlsg.
gang jedoch nicht zu beobachten. — Die Verss. sollen noch ergänzt und
Metalle ausgedehnt werden. (J. pr. Chem. [2] 57. 484—87. 30/6. [Juni.]
Techn. Hochschule. Dresden.) ROTH.

d Zsigmondy, *Über wässerige Lösungen metallischen Goldes.* Aus dieser
en Abhandlung ist zu dem Ref. S. 270, folgendes nachzutragen: Zur
der roten Goldlsg. werden 25 ccm einer Lsg. von $AuCl_3 \cdot HCl$, (0,6 g im
00—150 ccm W. verd., hierauf mit 2—4 ccm (je nach der Beschaffenheit
rten W.) einer 0,2 normalen Lsg. von Kaliumcarbonat versetzt u. zum
zt. Unmittelbar nach dem Aufkochen entfernt man die Fl. von der
d fügt partienweise, aber ziemlich schnell, 4 ccm einer Lsg. von einem
destilliertem Formaldehyd in 100 Teilen W. zur kochend heifsen Goldlsg.
em Umrühren der Fl. Dieselbe wird kurz darauf dunkler, vorübergehend
schliefslich tiefrot, worauf sie sich weder durch Kochen, noch Monate
n verändert. Das Gelingen der Operation hängt von verschiedenen Um-
sonders aber von der Reinheit des destillierten W. ab. Die Reinigung
tenen Goldlsg. geschieht durch Dialyse bei 40—50°, wobei gleichzeitig
n stattfindet. Es gelang so, Fll. zu gewinnen, die 0,12% kolloidales
en, bei weiterem Verdunsten schied sich metallisches Gold ab.. Die Lsgg.
nverändert filtrieren. Sie sind geschmacklos. Durch Zusatz von Neutral-
oder fixen Alkalien geht die rote Farbe zunächst in blau über, worauf
g des Goldes als blauschwarzes Pulver Entfärbung eintritt. Essigs. färbt
lettrot, dann schwarz. Ammoniak scheint ohne Einw. zu sein. A. be-
lls vollständige Fällung des Goldes; dasselbe behält aber unter Umständen,
näher festgestellt wurden, auch nach der Fällung seine Löslichkeit in
Bei der Elektrolyse verhält sich das Gold wie die meisten anderen kolloidal
Es wandert mit der negativen Elektrizität, vermag aber eine die Elektroden
embran nicht zu durchdringen, sondern lagert sich auf derselben ab;
heit einer Membran scheidet sich das Metall an der positiven Elektrode
s Pulver ab. Quecksilber amalgamiert sich nicht mit dem gel. Gold,
enig, wie es das Gold des CASSIUS'schen Goldpurpurs thut. — Wie l. c.
en wässerige Goldlsgg., welche nicht durch Dialyse gereinigt worden sind,
zkulturen an. Dieselben vermögen allmählich das gesamte Gold der
aufzunehmen, wobei sich das Mycelium schwarz färbt. Nach dem Ein-
cher Pilzkulturen bleibt ein goldglänzender Fleck zurück, welcher unter
ussehen eines Geflechtes aus Golddraht hat.

r gel. Körper wirklich metallisches Gold u. nicht etwa Goldoxydul ist, wurde
se des aus der Lsg. mit NaCl gefällten Metalles bestätigt; der hierbei
auerstoffgehalt war so minimal, dafs er wohl auf beim Trocknen des
verteilten Nd. an der Oberfläche kondensierte Luft zurückzuführen ist,
die entsprechende Menge Stickstoff gefunden wurde.
lich beschreibt Vf. an der Hand graphischer Darst. die Absorptions-
er roten und blauen Goldlsgg. und vergleicht sie mit denen des Rubin-
mit denen ganz dünner, rot durchsichtiger Goldschichten, wie man sie
man käufliches Glanzgold, mit Lavendelöl angerieben, in dünner Lage
eicht und dann das Präparat auf dunkle Rotglut erhitzt. — In einem
cht Vf. darauf aufmerksam, dafs schon FARADAY (Experimental relations
ight. Phil. Trans. 1857. 145) rote Goldlsgg. oder Suspensionen in Händen

hatte und eingehend untersuchte, sie aber durchweg als Suspensio
W. ansah. (LIEBIG's Ann. **301**. 29—54. 10/6.)

Organische Chemie.

W. Ipatiew, *Über die Einwirkung von Zinkstaub auf Dibrom alkoholischer Lösung.* Vf. weist darauf hin, daſs bei Einw. von Z bromide mit nicht benachbarten Halogenatomen ringförmige KW-s barten Halogenatomen Olefine entstehen. Das vom Vf. früher aus hergestellte Dibrom-β-dimethyläthylen, $(CH_3)_2$—CBr—CH_2—C phys.-chem. Ges. **27**. 387; C. **96**. I. 835), gab jedoch mit Zinkstaub ei *äthylen*, $(CH_3)_2 \cdot C{=}CH—CH_3$, anzusprechenden KW-stoff, Kp. 35 sich momentan mit Br_2 zu *Dibromtrimethyläthylen*, $(CH_3)_2 \cdot CBr—C$ KOH wird HBr abgespalten unter B. der ungesättigten *Verbindu* für zwei an benachbarten Kohlenstoffatome befindliche Bromatom bromtrimethyläthylen, aus Brom u. Dimethyläthylcarbinol (Journ Ges. **27**. 374; C. **96**. I. 1122), giebt mit Zinkstaub wiederum Trim der Bromierung desselben erhält man das Ausgangsprod. *Dibromiso* Isopropyläthylen, $(CH_3)_2.CH.CH{=}CH_2$ (WISCHNEGRADSKY, Journ Ges. **1877**. 151; C. **77**. 164), und Brom bereitet, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\overset{H}{C}—\overset{Br}{\underset{H}{C}}—C$ 64—66° u. D^0_0. 1,7162; giebt mit Zinkstaub in alkoh. Lsg. reinste und durch Bromierung das Ausgangsprod. (Journ. russ. phys.-ch bis 297. 7/7. [5/2.*] St. Petersburg. Lab. d. Michailowsch. Artillerie

W. Muthmann, *Bildung von Methandisulfosäure durch Einwir auf rauchende Schwefelsäure.* Während Acetylen, CH ⋮ CH, von ge Schwefels., wie auch schon ZEISEL (LIEBIG's Ann. **191**. 366; C. hat, nur langsam angegriffen wird, geht es beim Einleiten in eisgek rauchende Schwefels. unter starker Wärmeentw. in *Methandisulfosäu* über; der Prozeſs dürfte in folgenden beiden Phasen verlaufen:

$$CH \vdots CH + 2H_2SO_4 = (HO)_2 \cdot CH \cdot CH(SO_3H)_2,$$
$$(HO)_2CH \cdot CH(SO_3H)_2 + SO_3 = CH_2(SO_3H)_2 + CO_2 + SO$$

Die freie Säure krystallisiert in zerflieſslichen, dünnen Nädel $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$. Groſse, rhombische Krystalle oder mkr. pe Blättchen; 0,387 Tle. l. sich in 100 Tln. W. von 15°. — NH_4-Salz, Groſse, monokline Krystalle; sll. in W. — K-Salz, $CH_2(SO_3K)_2$. Di Krystalle; mit dem NH_4-Salz isomorph, doch weniger l., als diese der diese Salze krystallographisch untersucht hat, macht auf die morphie und die vollkommene Formenähnlichkeit der Krystalle mi *Imidodisulfosäure*, $NH(SO_3H)_2$, aufmerksam. — Die von LAGERM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 637; C. **77**. 371) angegebene B. von Kr Destillieren einer mit W. verd. Lsg. von Acetylen in Schwefels. wenig wie ZEISEL bestätigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1880 Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss. München.)

Alexander Gnedin, *Über Allylmethyltertiärbutylcarbinol.* (J chem. Ges. **30**. 273—79. — C. **98**. I. 710.)

Sergei Reformatsky, *Über die Einwirkung eines Gemische Monochloressigester auf Ameisensäureester. Synthese des Esters d*

zwei Stahlplatten oder eine Sprengkapsel zur Explosion gebracht werden. Seine Wirkung soll der des Dynamits gleichkommen. (Revue Technique; Österr. Z. Berg-Hütt. **46**. 453—54. 23/7.) v. SODEN.

Patente.

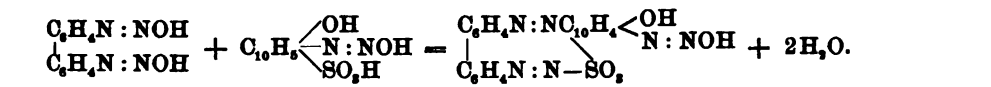
Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Photographie. **Jakob Meyer**, Köln a. Rh., *Verfahren um beim photographischen Dreifarbendruck die Farbenfilter mit den Druckfarben in Einklang zu bringen.* Um den Übelstand zu beseitigen, daſs man beim Photographieren nach dem Prinzip des Dreifarbenverfahrens, Strahlenfilter aus organischen Farbstoffen, beim Drucken aber Mineralfarben besitzen muſs, werden nach dem patentierten Verfahren auch die Strahlenfilter aus diesen Mineralfarben hergestellt, indem man ebene Flächen mit ihnen bestreicht u. das von diesen Flächen reflektierte Licht u. nicht, wie bisher, das durch transparente Filter hindurchgehende Licht zu den Einzelaufnahmen verwendet. (Patentbl. **19**. 370. DRP. 97247. 20/5. 97.)

Organ. Verbindungen, verschiedene. **Kalle & Co.** Biebrich a. Rh. *Verfahren zur Darstellung von Guaethol.* Wird in dem Verfahren des Patentes Nr. 95339 das dort verwendete o-Anisidin durch das o-Phenetidin ersetzt und die Diazolösung des o-Phenetidins in der dort für das Diazoanisol angegebenen Weise bei 135—140° mit Schwefelsäure zersetzt, so destilliert direkt reines Guaethol vom Schmelzp. 28—29° und vom Siedep. etwa 217°, von dem ein synthetisches Verfahren bisher noch nicht bekannt geworden ist. (Patentbl. **19**. 376. DRP. 97012. 6/4. 1897. Zus.-Pat. zu 95339. 16/12. 96; vergl. C. **98**. I. 542.)

Martin Lange, Amsterdam. *Verfahren zur Darstellung von Zwischenprodukten mit zwei kombinationsfähigen Diazogruppen.* Der Erfindung liegt die Beobachtung zu Grunde, daſs die Tetrazoverbindungen sich mit den Diazonaphtolen u. deren Derivaten zu kombinieren vermögen, und daſs hierbei quantitativ Zwischenverbindungen entstehen, welche zwei kombinationsfähige Diazogruppen enthalten.

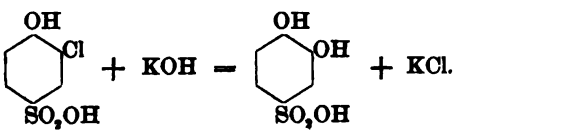
Diese allgemeine Reaktion verläuft z. B. bei der Kombination von Tetrazodiphenyl und γ-Diazonaphtolsulfosäure nach der Gleichung:



Die Herstellung geschieht in der Weise, daſs man in die alkalische Lösung einer Tetrazoverbindung allmählich das gleiche Molekül eines Diazonaphtols oder eines Derivates eines solchen einträgt und bis zum Schluſs alkalisch hält.

Alle diese so darstellbaren Zwischenverbindungen (blaue Niederschläge) sind wertvolle Vorprodukte für die Erzeugung von Azofarbstoffen durch weitere Kuppelung derselben mit den bekannten Komponenten. (Patentbl. **19**. 376. DRP. 97098. 27/5. 96.)

Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon. *Verfahren zur Darstellung von Pyrocatechin-p-sulfosäure aus m-Halogenphenol-p-sulfosäuren durch Alkalischmelze.* Zur Herstellung der Pyrocatechin-p-sulfosäure wird das Natronsalz der m-Halogenphenolsulfosäure mit ½ oder 1 mal dem gleichen Gewicht von kaustischem Natron in wässeriger Lösung versetzt. Das Ganze wird gut vermischt und offen oder unter Druck während 8 bis 10 Stunden auf über 250° erhitzt:



(von V. Markownikoff beim Suberoxim angewandt) wurde *Sek* $CH_3 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, erhalten. Kp_{756}. 90° (i. Dampf). D 0,738 39. [1886 von Tafel durch Reduktion vom Phenylhydrazon de ketons.] Folgende Salze stellte Vf. dar:

$C_5H_{13}N \cdot HCl$, $PtCl_2(C_5H_{13}N \cdot HCl)$, $C_5H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + {}^1/_2 H_2O$
$C_5H_{13}N \cdot HBr \cdot AuBr_3$, $C_5H_{13}N \cdot HNO_3$, $2(C_5H_{13}N)H_2S$

Alle leicht wasserl. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 269—72. 7/7. Lab. Abt. Prof. Markownikoff's.)

O. Piloty, *Über aliphatische Nitrosoverbindungen (Nitroso- und säurenitril)*. Das durch Anlagerung von HCN an Acetoxim, $(CH_3)_2$- stehende *Nitril der Amidoxylisobuttersäure*, $(CH_3)_2 \cdot C(NH \cdot OH) \cdot C$ Plöchl, Münch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2070; **26**. 1552; C. **9** II. 325), läfst sich wie andere Hydroxylaminderivate, welche die NH einem tertiären C-Atom enthalten (vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. I. 609; Harries und Jablonski, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 549. 931; II. 179; Harries und Roeder, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1 341), durch geeignete Oxydationsmittel in eine Nitroso- und weiterhi verb. überführen. — *Nitrosoisobuttersäurenitril*, $(CH_3)_2 \cdot C(NO) \cdot CN$; ginnender Zers. bei 53° zu einer tiefblauen Fl., die unter heftiger bei ca. 80° farblos wird und Krystalle abscheidet; wandelt sich an d farblosen Sirup um, in welchem sich dicke, tafelförmige Krystalle bil Bzl.; ll. in A.; leicht flüchtig mit Äther- und Wasserdämpfen. — *säurenitril*, $(CH_3)_2 \cdot C(NO_2) \cdot CN$; Spiefse aus Lg.; F. 35°; Kp_{45}. ca. wl. in W., Lg.; wird von konz. Salzs. zu einer schön krystallisierende seift, die bei 110—112° unter Gasentw. schm. — Mit Hilfe dieser R werden, ungesättigte Nitro-, Nitroso-, und Amidoss. darzustellen, au werden, ob man vom Formaldoxim analog zum Nitroacetonitril, de Knalls., gelangen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1878—80. 25/7. Inst. d. Univ. Berlin.)

Heinrich Brunner, *Über die Homologen des Theobromins*. Vf. die von ihm u. Leins (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2587; C. **98**. I. 3 Derivate des Theobromins. Verss., welche er in Gemeinschaft mit H hat, lassen die Differenzen zwischen seinen Angaben u. denjenigen v (Apoth.-Ztg. **12**. 5; C. **98**. I. 284) dadurch erklären, dafs zwei Art logen des Theobromins existieren, von denen die eine Art, die eigen logen desselben, schwer krystallisiert und über 270° schmilzt, wäh Art, die man als Homologe des Caffeïns ansprechen kann, Derivate leicht in langen Nadeln krystallisieren und einen niedrigeren F. hab brominsilber kann gleichzeitig zur B. beider Serien von Verbb. füh methyl hat Vf., wie Strecker, nur das Caffeïn erhalten; mit Jodäth Isomere gewonnen, eins als krystallin. Pulver mit F. über 270° welches aus den Mutterlaugen heraus krystallisierte und bei ca. 165° letztere ist mit dem von van der Sloten gewonnenen identisch. I respondiert mit dem von Philips (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1308; schriebenen. Das Propyljodid scheint nur die mikrokrystallin. M hohem F. zu geben. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 303—34. 16/7.)

M. Idzkowska und **E. Wagner**, *Zur Oxydation alicyclischer Oxydation des Acetyltrimethylens*. Vf. weisen hin, dafs die von Baey (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2796; C. **97**. I. 97) u. an. bewiesene Stru Wagner's zuerst aufgestellter Formel entspricht. Später sei Wag

beträchtlich voneinander abweichen. Weiter konnte festgestellt werden, daſs diese Basen selbst aus sehr verdünnten wässerigen Lgg. durch fraktionierte Destillation isoliert werden können.

Bei der Gewinnung der Oxäthylaminbasen aus Äthylenchlorhydrin u. Ammoniak ist es von groſser Wichtigkeit, daſs die Reaktionsmasse vor der Destillation mit Ätzalkali genau neutralisiert wird, da sonst bei der Destillation erhebliche Verluste entstehen. — *Oxäthylamin*: Kp_{757}. 171° (F. g. i. D.); D^{20}. 1,022; n_D^{20}. 1,4539; Mol.-Ref. 16,16; mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, auch beträchtlich flüchtig mit Ätherdämpfen; l. in 100 Tln. Äther. Chloroplatinat, goldgelbe glänzende sechsseitige Blättchen, Zerstzp. unscharf 187°; Chloraurat, optisch zweiaxige Nadeln, F. ca. 190°; Pikrat, Prismen, F. ca. 159°. *Dioxäthylamin*: F. 28°; Kp_{48}. 270° (F. g. i. D.), Kp_{150}. 217—218° (F. g. i. D.); D^{20}. 1,0966; n_D^{20}. 1,4776; Mol.-Ref. 27,08; mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Chloroplatinat, Prismen mit sechsseitigem Umriſs, Zerstzp. unscharf 145°; Chloraurat, lange Nadeln mit gerader Auslöschung, F. ca. 122°; Pikrat, sechsseitge Blättchen, F. ca. 109—110°. *Trioxäthylamin*: Kp_{150}. 277—279° (F. g. i. D.); D^{20}. 1,1242; n_D^{20}. 1,4852; Mol.-Ref. 38,00; mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Chloroplatinat, Säulen, F. ca. 118—119°; Chloraurat, Nadeln, F. ca. 77—78°. Pikrat, Nadeln, F. ca. 126—127°. In gleicher Weise lassen sich aus allen primären und sekundären fetten und aromatischen Aminen Substitutionsprodukte des Di- und Monooxäthylamins der Formeln:

$$\begin{matrix} HO\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ HO\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NR, \qquad HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\!<\!\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}$$

in reinem Zustande isolieren. Methylamin z. B. liefert *Methyloxäthylamin* (Kp_{747}. 159°) u. *Methyldioxäthylamin* (Kp_{747}. 246—248°); Anilin liefert das Oxäthylphenylamin und Dioxäthylphenylamin, o-Amidophenol giebt Mono- und Dioxäthylamidophenol, o-Methylamidophenol liefert Oxäthylmethylamidophenol u. s. w. (Patentbl. **19**. 377. DRP. 97102. 30/3. 97.)

Carl Goldschmidt, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Methenyldi-p-phenetidin und -anisidin.* Erhitzt man p-Phenetidin (34,6 kg) in alkoh. Lösung während 10 Minuten mit 14,8 kg Orthoameisensäureester auf dem Wasserbade am Rückfluſskühler und läſst das Reaktionsprodukt in verdünnte Natronlauge einlaufen, so scheidet sich ein Öl aus, welches nach kurzer Zeit erstarrt. Nach folgender Gleichung ist *Methenyldi-p-phenetidin* entstanden:

$$2(C_2H_5OC_6H_4NH_2) + CH(OC_2H_5)_3 = \begin{matrix} C_2H_5OC_6H_4N \\ C_2H_5OC_6H_4NH \end{matrix}\!\!>\!CH + 3(C_2H_6O).$$

Das Produkt schmilzt bei 114°; das Hydrochlorat bei über 200°; das Acetat ist in W. wl. Die Verb. hat die Eigenschaft, die Haut unempfindlich zu machen, und in geringen Dosen hindert sie die Seekrankheit. — Das aus p-Anisidin u. Orthoameisensäureester entstehende *Methenyldi-p-anisidin* schmilzt bei 119°. (Patentbl. **19**. 377. DRP. 97103. 9/7. 97.)

Carl Goldschmidt, Frankfurt a. M. *Darstellung eines geruchlosen Desinfektionsmittels aus Harnstoff und Formaldehyd.* Läſst man auf Harnstoff (1 kg) in alkalischer Lg. überschüssige Formaldehydlösung (5 kg einer 40% Lsg.) einwirken, so erhält man nach 24stündigem Stehenlassen einen amorphen, weiſsen Niederschlag, der durch Anlagerung von 2 Mol. Formaldehyd an 1 Mol. Harnstoff entstanden ist:

$$CO\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + 2CH_2O = CO\!<\!\begin{matrix} NH_2\cdot CH_2O \\ NH_2\cdot CH_2O. \end{matrix}$$

Mit Kalilauge ist die Ausbeute besser als mit Natronlauge. Der mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag ist ein weiſses Pulver, das in Alkohol und Äther unlöslich ist und sich in heiſsem Wasser unter teilweiser Zersetzung löst. An der Luft zersetzt es sich langsam unter Abgabe von Aldehyd. Es ist geruchlos und soll als Desinfektionsmittel dienen. Von dem bekannten, in saurer Lsg. entstehenden Formaldehyd-Harnstoffkondensationsprodukt, das nach des Erfinders Ansicht als durch Kondensation von 2 Mol. Harnstoff mit 3 Mol. Formaldehyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstanden zu denken ist (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1896. 2438), unterscheidet sich das vorliegende Produkt u. a. auch durch seine Löslichkeit in kalten verdünnten Mineralsäuren. (Patentbl. **19**. 377. DRP. 97164. 21/2. 97.)

terem durch Destillieren eines Gemisches von bernsteinsaurem u
Ca zu erhöhen, schlugen fehl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1885
Chem. Inst. d. Univ. Halle a. S.)

V. Thomas, *Austausch der Halogene untereinander in der a*
Wird 1,4-Dibrombenzol mit 10—12 Tln. wasserfreiem Eisenchlorid s
erhitzt, so entsteht HCl. Nach Aufhören der Gasentw. wird das
Kolben, dessen k. Stellen mit feinen Nadeln bedeckt sind, mit
und der Verdampfungsrückstand sublimiert. Man kann so geri
weifsen Substanz, F. 20°, und leicht sublimierbare Nadeln, F. 12
Hauptprod. der Rk. entsteht *Monobrompentachlorbenzol*, C_6BrCl_5, l
mierbare Nadeln, F. 228°. Das abgespaltene Br-Atom ist nicht ve
an Fe gebunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 184—86. [18/

Henry W. Hochstetter, *Notiz über die Bereitung von benzo*
trium. Wenn man bei der Bereitung von benzolsulfonsaurem Na
der Sulfurierung nach der Vorschrift in GATTERMANN's „Praxis
Chemikers" in das 3—4-fache Volum einer konz. Salzlsg. gieſst,
Präparat, das bis 37% Kochsalz enthält. Diese Verunreinigung
wenn man 4 Volume einer weniger konz. Salzlsg. (D^{18}. 1,151) a
Americ. Chem. Soc. **20**. 549—50. Juli.)

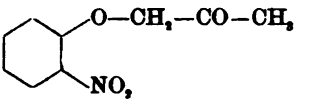
N. Menschutkin, *Versuch zur Erforschung des Einflusses de*
die Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen mit offenen und gesch
Vierte Mitteilung: *Über einige Eigenschaften des Benzolringes*. (J
chem. Ges. **30**. 232—41. — C. **98**. II. 182.)

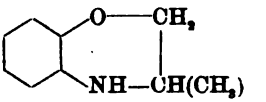
P. Cazeneuve und **Moreau**, *Einwirkung des Dimethylpipe*
Phenolcarbonate. Phenolverbindungen des Dimethylpiperazins. (Bul
[3] **19**. 617—21. 20/6. — C. **98**. II. 216.)

P. Cazeneuve u. **Albert Morel**, *Über einige gemischte Phen*
ester. Die nach der früher (S. 423) beschriebenen allgemeinen Met
gemischten Kohlensäureester zeigen bezüglich ihrer physikalisch
einige Anomalien. Der Kp. wächst nicht mit dem Molekulargewic
der Kp. nicht viel von einem zum anderen Ester, und aufserdem
Ester, anstatt mit dem Molekulargewicht zu wachsen, vom Met
zum Methylamylphenylcarbonat kleiner: 1. *Methylphenylcarbonat*, C
farblose, angenehm riechende Fl., Kp_{754}. 190—200°, Kp_{44}. 123°, D°.
— 2. *Äthylphenylcarbonat*, $C_2H_5O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$, farblose, ange
riechende Fl., Kp_{30}. 123°, Kp_{755}. 202—210°, D°. 1,1228. — 3. *Pro*
$C_3H_7O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$, durch 65-stündiges Kochen von 1 Mol. Ph
1 Mol. Harnstoff und 400 ccm Propylalkohol dargestellt, farblose,
artig riechende Fl., Kp_{30}. 120—130°, Kp_{750}. 210—220°, D°. 1,0756
phenylcarbonat, $C_3H_7O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$, Kp_{70}. 141—142°, Kp_{750}. 220
phenylcarbonat, $C_4H_9 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$, fruchtartig riechende Fl.,
220—225°, D°. 0,9941. — 6. *Isoamylphenylcarbonat*, $C_5H_{11}O \cdot CO \cdot$
angenehm riechende Fl., Kp_{60}. 120—130°, Kp_{760}. 220°, D°. 1,000.
carbonat, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$, farblose, unangenehm zwiebela
Kp_{70}. 130°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 111—13. [11/7.*].)

P. Jannasch u. **W. Hinrichsen**, *Über alkylierte Anisole und Ph*
phenetol. Zur Darst. von *o-Äthylphenetol*, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, läfst
dünnung mit Bzl., 8 g Na auf 25 g o-Jodphenetol, $J \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H$
äthyl zunächst 4—5 Stdn. bei 120—140° und dann noch längere
licher Temperatur einwirken; man erhält dann das o-Äthylpheneto

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. *Verfahren zur Darstellung eines Methylphenmorpholins.* o-Nitrophenolalkali wird mit gleicher Gewichtsmenge Chloraceton in Gegenwart eines indifferenten Verdünnungsmittels (Aceton) oder auch ohne ein solches im geschlossenen Gefäfs 1 bis 2 Stunden auf etwa 100° erwärmt; es entsteht *o-Nitrophenacetol* (I.), welches bei 69° schmilzt und in heifsem

I. 

II. 

Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich ist. Wird diese Verb. reduziert, so gelangt man zum *Methylphenmorpholin* (II.), einer Verb., die wegen ihrer narkotischen Wirkung wertvoll ist. Die Base ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl, das unter dem Druck von 24 mm bei 150—152° siedet. Das salzsaure Salz bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche grofse Krystalle. Die *Acetylverbindung* der Base bildet, aus Alkohol krystallisiert, derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 87° liegt. (Patentbl. **19**. 378. DRP. 97242. 7/7. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. *Verfahren zur Darstellung von p-Amidoantipyrin.* Nach dem Patent Nr. 92990 gelangt man aus p-Acetylamidopyrazolon auf einem Umweg zu p-Acetylamidoantipyrin und zu p-Amidoantipyrin selbst, indem man in das p-Acetylamidopyrazolon eine Acetylgruppe einführt, dann alkyliert und schliefslich die beiden Säureradikale eliminiert. Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, dafs man das Sauerstoffatom des Acetylamidophenylmethylpyrazolons vor der Alkylierung durch die Acetylgruppe bindet.

Es wurde nunmehr gefunden, dafs jene Festlegung des Pyrazolonsauerstoffatoms für den Zweck der Alkylierung auch durch ein anderes Radikal, nämlich durch die Carboxäthylgruppe, bewerkstelligt werden kann, und dafs man daher in dem Verfahren des Patents Nr. 92990 das Acetylderivat des Acetylamidophenylmethylpyrazolons durch das entsprechende Carboxäthylderivat, das *p-Acetamidophenylmethyloxcarboxäthylpyrazol (1-p-Acetamidophenyl-3-methylpyrazol-5-äthylcarbonat)* ersetzen kann. Letztere Verb. wird erhalten durch Einwirkenlassen von Chlorameisenäther auf eine Lsg. des Acetylamidopyrazolons in verdünnter Natronlauge; sie bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, blafsgebliche Nadeln oder Blättchen, die bei 105° unter Zersetzung schmelzen. (Patentbl. **19**. 392. DRP. 97332. 11/6. 95. — Zus.-Pat. zu 92990. 25/12. 94; vergl. C. **97**. II. 968.)

Alfred Einhorn, München. *Verfahren zur Darstellung von m-Amido-p-oxybenzoësäureestern.* Die Ester der p-Oxy-m-amidobenzoësäure besitzen die Eigenschaft, lokale Schmerzunempfindlichkeit hervorzurufen und dabei reizlos zu wirken. Durch diese Eigenschaft versprechen jene Verbb., wertvolle Medikamente zu werden. Diese Ester konnten bisher noch nicht dargestellt werden. Bei den Versuchen zur Synthese von Tyrosin hat BARTH (Zeitschrift für Chemie **1866**. 648) die Reduktion eines Nitroproduktes von p-Oxybenzoësäureäthylester ausgeführt; er erhielt ein salzsaures Salz und versuchte, aus ihm den erwarteten Ester abzuscheiden. »Die Darstellung des freien amido-p-oxybenzoësauren Äthyls scheiterte aber an seiner grofsen Zersetzlichkeit.« Da nach den neueren Beobachtungen die Abscheidung des Oxyamidoesters aus seinen Salzen keiner Schwierigkeit begegnet — der freie Ester ist beständig und krystallisiert leicht, — so darf man annehmen, dafs das von BARTH dargestellte salzsaure Salz des vermeintlichen Oxyamidoesters eine andere Verb. war, und dafs vermutlich auch die von ihm der Reduktion unterworfene Nitroverbindung nicht Mononitrooxybenzoësäureester gewesen ist.

Die *Ester der 1·2·4-Oxyamidobenzoësäure* werden in der üblichen Weise durch Esterifizieren der Säure mit Alkohol und Salzsäure hergestellt. — Der *Methylester* krystallisiert aus Wasser in Form von Nadeln, deren F. bei 142° liegt. Er ist ll. in h. W., Ä. und A., weniger l. in Bzl. oder Lg. Das Chlorhydrat des Esters ist in W. sehr leicht, in Salzsäure schwer löslich. — Der *Äthylester* zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der Methylester; er schmilzt bei 100 bis 101°. (Patentbl. **19**. 392. DRP. 97333. 27/11. 96.)

$CH \cdot C_6H_5$; Tafeln oder Blättchen aus wasserhaltigem Methylalko
Bzl., $CHCl_3$; l. in Ä., CS_2; kaum l. in PAe.; die Lsg. in konz.
los; vereinigt sich in $CHCl_3$ mit Br langsam zu *Tetrabromdibenz*
$CHBr \cdot BrC(CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3)Br \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ (Tafeln aus $CHCl_3$;
Krystalle aus Bzl. + Methylalkohol; F. 180° nach vorhergehende
weniger l. in Ä.); liefert mit freiem Hydroxylamin in sd. A. da
das aus Weingeist in Tafeln krystallisiert und bei 157—159°
chem. Ges. **31**. 1886—88. 25/7. [15/7.] Chem. Inst. d. Univ. Halle

Frank K. Cameron, *Der Benzoylester der Acethydroxamsä*
Chem. J. **20**. 5; C. **98**. I. 564) hat gefunden, dafs der *Ester der*
in zwei Modifikationen auftritt, denen er die Formeln:

$$CH_3 \cdot C\lessdot^{O}_{NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5} \quad \text{und} \quad CH_3 \cdot C\lessdot^{OH}_{N \cdot O \cdot}$$

zuschreibt. Die zweite Modifikation, welche als β-Modifikation vo
α-Modifikation unterschieden wird, hat niedrigeren F. Man erhält si
kation durch Aufl. in Ä. u. Fällen durch Lg. Beide Formen sind in d
Die reine α-Modifikation schm. bei 98—99°, die reine β-Modifikat
man die Schmelze über den F., so tritt bei der Abkühlung leic
ein. Die Temperatur, bei der sich schliefslich aus der Schmel
Modifikation bilden, liegt um so tiefer, je höher die Substanz
worden war. Wahrscheinlich würden sich bei 65° aus der Schme
stallen der beständigen solche der unbeständigen Modifikation bild
Zers. die Substanz hoch genug erhitzen könnte. Bei 95° ist die
ständig neben Dampf u. einer Fl., die neben der α- die β-Modifi
Umwandlungsgleichgewicht enthält. (The Journ. of Physical
Juni. Cornell Univ.)

Boris N. Menschutkin, *Bildung von Dimethylanilin bei de
Brom- oder Jodbenzol und Phenol auf Dimethylamin.* — 1. Einwirk
und Jodbenzol auf Dimethylamin. Vf. will die HOFFMANN'
auf die aromatische Reihe übertragen. Hinweis der Möglichkei
MANN entdeckte Rk. zwischen Jod-, bezw. Brombenzol und Pip
chem. Ges. **20**. 680; C. **87**. 521). Vf. wählte Dimethylanili
Piperidin eine der stärksten organ. Basen ist. Als beste Method
1 Teil Jodür, resp. Bromür u. 2—3 Teile $(CH_3)_2 \cdot NH$ im kurzen
250—260° 5—6 Tage lang im LOTHAR MEYER'schen Luftbad zu e
Jodürs waren in Rk. getreten. Aus dem Endprod. wurde nac
$(CH_3)_2 \cdot NH$ und Trennung des C_6H_5J, resp. C_6H_5Br mit W. et
nach F., Kp., J- u. Br-Analyse, Elementaranalyse und qualitative
— 2. Einwirkung von Phenol auf Dimethylamin. Auch
60—84stündiger Einwirkung von 1 Teil Phenol und 1 Teil Dime
Dimethylanilin. Vf. beobachtete, dafs aus dem Reaktionsprod. na
$(CH_3)_2 \cdot NH$ bei 60°, sich auf Zusatz von NaOH noch sehr viel (CH
Er schreibt dieses der B. eines bisher noch unbekannten *Phenolats d*
$(CH_3)_2 \cdot NH + C_6H_5 \cdot OH$, zu, welches er genauer zu untersuchen
Vf. bringt noch eine verbesserte Darst. des Dimethylamin
betracht des hohen Preises des letzteren empfiehlt. In einem 6—7 l
wird eine Lsg. von 100 g NaOH in 4 l W. fast zum Sd. erhitzt u.
75 g gepulvertes salzsaures Nitrosodimethylanilin und einige Zn-Sp
Kolben ist mit einem umgekehrten Kühler versehen, an dessen En
GOT'sches U-Rohr mit 75—100 ccm konz. HCl befindet. Das dor
wird durch NaOH befreit u. nochmals von HCl verschluckt. Ausb

ieoretisch. Das Salz wird in 60 cm langem, an einem Ende zugeschmolzenen Rohr it ungelöschtem Kalkpulver gemengt und aus einem gewöhnlichen Verbrennungs- en über vorgelegte Kalkstücke in eisgekühlter Vorlage aufgefangen. (Journ. russ. hys.-chem. Ges. **30**. 243—251. 7/7. St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

Boris N. Menschutkin, *Über haloidwasserstoffsaure Salze des Methyl- und Diethylanilins.* Vf. hat, im Gegensatz zu früheren Angaben, gefunden, daſs obige alze krystallisieren. — 1. Chlorwasserstoffsaures Dimethylanilin, $C_6H_5[N(CH_3)_2]HCl$, is trockenem HCl-Gas u. durch Gefrieren von gereinigtem Dimethylanilin in Bzl.-Lsg. st in h. Bzl. l. und krystallisiert daraus in flockigen, weiſsen Krystallen. F. 85°. us W. nach 9 monatl. Stehen zerflieſsliche lange, dünne Plättchen, F. 80—81°. — Bromwasserstoffsaures Salz analog vorigem, F. 75°. — 3. Jodwasserstoffsaures Salz is trockenem HJ-Gas und käuflichem Dimethylanilin, mit Bzl. gewaschen. In Bzl. nl. lichtempfindliche Krystalle, F. 112°, aus W. weiſse, oktaëderähnliche Krystalle, . 111°. Da dieses Salz leicht zu erhalten, so empfiehlt Vf. dasselbe zur *Darstellung on reinem Dimethylanilin*. Durch KOH zersetzt u. über geschm. KOH u. $Ba(OH)_2$ etrocknet, wurde Dimethylanilin vom F. +2,5° und Kp_{761}. 192,5° erhalten. D^{18}. 0,9580. - 4. Chlorwasserstoffsaures Methylanilin, $C_6H_5[NH\cdot(CH_3)]HCl$. Darst. analog 1. — Weiſse, nicht zerflieſsliche, in Bzl. unl. Krystalle, F. 121—122°. — 5. Bromwasserstoffsaures Salz, ebenso dargestellt, Kryst. F. 98°. — 6. Jodwasserstoffsaures Salz, rekt aus den Komponenten, mit Bzl. gewaschen. In Bzl. unl. lichtempfindliche rystalle, F. 124°. — Vf. giebt eine *neue HBr-Darstellung*: Zu einem Gemenge von isenpulver (Ferrum alcoholisatum), Kupfersulfat u. Benzol wird in der Kälte Brom igefügt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 251—59. 7/7. St. Petersburg. Chem. niv.-Lab.) DAUGE.

D. Vorländer und **P. Herrmann**, *Über Malonsäuremethylanilid.* Das bereits on FREUND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 137) dargestellte *Methylanilid der Malonsäure*, $CH_2[CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]_2$, läſst sich in Form seiner Na-Verb. wie der Malonster zu Synthesen verwenden; es wurde gewonnen durch sechsstündiges Erhitzen on 30 g Malonsäureamid mit 150 g Methylanilin auf 200°, darauf folgende Steigerung er Temperatur auf 240°, vollständiges Abdestillieren des Methylanilins mit Wasserampf, als die Entw. von NH_3 aufgehört hatte, und Umkrystallisieren des Rückandes aus Ä.; tafelige Prismen aus Ä., W. oder wenig wasserhaltigem Methylalkohol; nl. in Salzs.; liefert beim Eintragen von Na in seine Benzollsg. unter Entw. von H ne in dem KW-stoff gröſstenteils gel. bleibende Na-Verb. Letztere reagiert mit J Bzl. unter B. von *Jodmalonsäuremethylanilid*, $CHJ[CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]_2$ (silberänzende Blättchen aus A., F. unter Zers. ca. 164° nach voraufgehender Bräunung; l. in $CHCl_3$, w. Aceton; wl. in k. Bzl.; kaum l. in Ä.; scheidet beim Kochen mit aOH NaJ ab), und dem *Methylanilid der Äthantetracarbonsäure*, $[C_6H_5N(CH_3)\cdot O]_2CH\cdot CH[CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]_2$ (kleine, glänzend weiſse Prismen aus A., F. 231°; l. $CHCl_3$, sd. Bzl.; wl. in Aceton; beim Kochen mit Salzs. entsteht *Bernsteinsäure*, $COOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$). — Erwärmt man molekulare Mengen Zimmtsäureester u. a-Malonsäuremethylanilid 6 Stdn. auf dem Wasserbade, filtriert von geringen Mengen mmts. Na ab u. läſst die Fl. mit überschüssigem KOH 20 Tage im geschlossenen efäſs stehen, so kann man Methylanilin ausäthern und das ölige Säuregemisch ırch Kochen mit Salzs. in *Zimmtsäure*, $C_6H_5\cdot CH : CH\cdot COOH$, u. *β-Phenylglutarsäure*, $HOOC\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOH$ (vgl. MICHAËL, J. pr. Chem. [2] **35**. 352; **37**. 714) zerlegen. Der *Methylester* der letzteren S. krystallisiert aus Methylalkohol Prismen oder Nadeln vom F. 86—87°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1826—28. 5/7. [11/7.] Chem. Inst. d. Univ. Halle a. S.) STELZNER.

G. Favrel, *Einwirkung von Tetrazodiphenyl-Tetrazodi-o-tolyl und Tetrazodi-o-anisolchlorid auf Methyl- und Äthylcyanacetat.* Werden 18,4 g Benzidin mit 50 ccm

40%ig. HCl u. 200 ccm W. vermischt u. die Mischung mit 200 cc
nitritlsg. und nach der B. des Tetrazodiphenylchlorids mit 22,6
versetzt, so entsteht ein in KOH l. Nd., der *Diphenyldihydrazoncy
ester*, F. 204—206°, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4\cdot N{=}NCl \\ | \\ C_6H_4\cdot N{=}NCl \end{matrix} + 2\begin{matrix} CH_2\cdot CN \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2\,NaOH =$$

$$\begin{matrix} C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\cdot(CN)\cdot CO_2C_2H_5 \\ | \\ C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\cdot(CN)\cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2\,NaCl + 2\,H$$

Der entsprechende, durch Anwendung von Cyanessigsäuremethy
Diphenyldihydrazoncyanessigsäuremethylester hat F. 270°. — Mit d
des o-Toluidins wird der *o-Ditolyldihydrazoncyanessigsäureäthyleste*

I. II.

$$\begin{matrix} (CH_3)^2\cdot C_6H_3{-}NH\cdot N{=}C\cdot(CN)\cdot CO_2C_2H_5 \\ | \\ (CH_3)^2\cdot C_6H_3\cdot NH\cdot N{=}C\cdot(CN)\cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} (CH_3O)^2\cdot C_6H_3\cdot NH\cdot N{=} \\ | \\ (CH_3O)^2\cdot C_6H_3\cdot NH\cdot N{=} \end{matrix}$$

225°, und der *o-Ditolyldihydrazoncyanessigsäuremethylester*, F. 270°
Tetrazoderivat des o-Dianisidins der *o-Dianisyldihydrazoncyanessigsä*
F. 283—285°, gewonnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 116—1
École sup. de Pharm.)

E. Lambling, *Über die Diketone des Tetrahydro-β-oxazols, we
Phenylurethanen einiger Oxysäuren ableiten.* Beim Kochen der
der früher (S. 431) beschriebenen Phenylurethane entstehenden S
sich innere Anhydride von der allgemeinen Formel I., welche a
Tetrahydro-β-oxazols (II.) betrachtet werden können.

I. $O<\begin{matrix} CH\cdot R{-}CO \\ | \\ CO{-}{-}N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ II. $O<\begin{matrix} CH_2{-}C \\ | \\ CH_2{-}N \end{matrix}$

1. *Diketonderivat des Milchsäurephenylurethans* (III.), durch K
säurephenylurethans mit W. erhalten, mikroskopische Nadeln, F. 1
leichter l. in sd. W., l. in A. und Ä., unl. in k. Na_2CO_3, beim Erhi
entsteht das Na-Salz des Milchsäurephenylurethans. — 2. *Diketon
chlormilchsäureesterphenylurethans* (IV.). Bei Einw. von 10%ig. Na

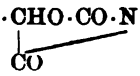
III. $\begin{matrix} CH_3\cdot CHO\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_5 \\ | \\ CO \end{matrix}$ IV. $\begin{matrix} CHCl_2\cdot CHO\cdot CO \\ | \\ CO \end{matrix}$

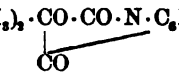
Phenylurethan des Trichlormilchsäureesters erhitzt dieser sich und
in die Verb. der Formel IV., feine Nadeln, F. 202° (aus sd. A.). –
wss. NaOH auf das Phenylurethan des Trichlormilchsäurenitrils e
bindung der Formel V., F. 150°. Durch H_2SO_4 oder HCl wird d
des Anhydrids von der Formel IV. verseift. Aus der wss. NaO
durch HCl *Dichloracetanilid*, $CHCl_2\cdot CO\cdot NHC_6H_5$, F. 116°, ausfälle

V. $\begin{matrix} CHCl_2\cdot CHO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CN \end{matrix}$ VI. $\begin{matrix} CH_2O\cdot CO \\ | \\ CO \end{matrix}$

3. *Diketonderivat des Glykolsäurephenylurethans* (VI.). Durch
mit W. gewonnen, Nadeln, F. 121°, unl. in k. konz. Sodalsg., l. bei

. *Diketonderivat des Phenylglykolsäurephenylurethans* (VII.), Nadeln, F. 122°, Veralten gegen Sodalösung wie beim vorhergehenden Produkt. — 5. *Diketonderivat des*

VII. 

VIII. 

-Oxyisobuttersäurephenylurethans (VIII.), mikroskopische Tafeln, F. 118—119°. (C. d. l'Acad. des sciences **127**. 188—90. [18/7.*].) HESSE.

C. A. Soch, *Benzil-o-carbonsäure.* Nach GRAEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 003; **23**. 1344; C. **88**. 1063; **90**. II. 102) tritt die *Benzil-o-carbonsäure* in einer eifsen und einer gelben Modifikation auf. Diese ist bei gewöhnlicher Temperatur, ne bei etwa 100° beständiger. Die weifse Modifikation schm. bei 125—130° u. geht ı die bei 141,5° schm. gelbe Modifikation über. Der Vf. fand, dafs der Umwandngspunkt der weifsen in die gelbe Modifikation etwa bei 65° liege. Bei etwa 112° t ein „instabiler eutektischer Punkt", bei welchem die weifse Modifikation, ohne ı schmelzen, schnell in die gelbe Form verwandelt wird. Die Temperatur, bei der ch die weifsen Krystalle in der Schmelze bilden, sinkt, im Sinne der Theorie von UHEM, wenn die Temperatur der Schmelze bis auf einen gewissen Punkt erhöht t, und steigt, wenn die Schmelze höher erhitzt worden war. Der Vf. nimmt an, afs in der fl. Schmelze beide Modifikationen enthalten sind. Je höher die Schmelze or dem Abkühlen erhitzt worden war, um so mehr weifse Krystalle treten neben en gelben auf. (J. Phys. Chem. **2**. 376—82. Juni. Cornell University.) BODLÄNDER.

E. Grimaux, *Über einige Derivate des Tetramethyldiamidobenzophenons.* (Kurzes ef. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1117; vgl. **98**. I. 1105.) Nachzutragen t, dafs die beim Reduzieren des Dinitrotetramethyldiamidobenzophenons mit HCl ıd Zinnchlorür entstehende Base beim Trocknen sich in ein leicht pulverisierbares arz, F. 66—69°, verwandelt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 608—10. 20/7.) HESSE.

J. Ziegler, *Über Veilchenöl aus Lemongrasöl.* Unter Hinweis auf die umfangichen Abhandlungen von F. TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 808 u. 867. — **98**. II. 98 u. 106) vergleicht Vf. die von ihm erfundenen Veilchenparfüms, das eilchenöl und Pseudoveilchenöl, mit TIEMANN's Jonon und Pseudojonon. Die örper sind durchaus nicht identisch, das Veilchenöl zeichnet sich vor dem Jonon ırch einen kräftigen Geruch aus, das *Jononsemicarbaxon* schm. bei 109—110°, das *emicarbaxon des Veilchenöls*, lange, seideglänzende Nadeln aus Ligroin, bei 142°. vom p-Bromphenylhydrazon des Veilchenöls 146°, F. der entsprechenden Jodonrb. 142—143°. Während Jonon und Pseudojonon sich vom Geranial ableiten, tstehen die vom Vf. nach seinem Verf. erhaltenen neuen Substanzen aus im Lemonasöl vorhandenen, von Geranial verschiedenen Aldehyden, über den Natur demichst ausführlich berichtet werden soll. (J. pr. Chem. [2] **57**. 493—95. 30/6. [Juni.] amburg; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 621—23.) ROTH.

F. Tiemann, *Über die Veilchenketone und die in Beziehung dazu stehenden Verndungen der Citral-(Geranial-)reihe.* (Fortsetzung.) (Bull. Soc. Chim. Paris [3]). 623—33. 20/7. — C. **98**. II. 98.) HESSE.

J. Flatau und **H. Labbé**, *Über eine neue Trennungsmethode von Geraniol und itronellol.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 633—35. 20/7. — C. **98**. II. 299.) HESSE.

J. Flatau und **H. Labbé**, *Über einige neue Derivate des Geraniols und Citrollols.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 637—38. 20/7. — C. **98**. II. 300.) HESSE.

J. Flatau u. **H. Labbé**, *Über Geraniumöl, Citronellöl und Rosenöl.* Vf. teilen it, wie mittels des neuen Trennungsverfahrens für Geraniumöl und Citronellöl der

Gehalt der Geraniumöle, des Citronellöls und des Rosenöls ermittelt wurde. Über die Resultate vergl. S. 299. Die Genauigkeit der Bestimmungen ist keine absolute, wahrscheinlich ist der wirkliche Gehalt der Öle wegen der unvermeidlichen Verluste etwas gröfser. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 635—36. 20/7.) HESSE.

J. Flatau u. H. Labbé, *Über Melissenöl.* Beim Schütteln von 600 g Melissenöl mit einem gleichen Vol. konz. $NaHSO_3$-Lsg. entsteht ein Nd., welcher beim Zers. mit KOH-Lsg. 36 g reines Citronellol (soll heifsen *Citronellal*, d. Ref.) liefert. Über den Gehalt des Melissenöles an Terpenalkoholen vergl. S. 299. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 636—37. 20/7.) HESSE.

F. J. Tapia, *Über das Caparrapiöl.* Unter diesem Namen ist ein Öl im Handel, welches ein Ausschwitzungsprod. eines Baumes, Nectandra caparrapi, ist, welches in feuchten und mäfsig warmen Gegenden von Columbien vorkommt. Zur Gewinnung des Öles macht man in den Baum einen tiefen Einschnitt, in einem Tage laufen dann bis 6 l Öl aus dem Einschnitt heraus. Das Öl kommt weifs und dunkel gefärbt in den Handel. Ersteres hat D_{15}. 0,9336, dreht —3°, trübt sich bei —2° und wird fest, so dafs man das Gefäfs umdrehen kann. Das schwarze Caparrapiöl hat D_{15}. 0,9163—0,9319, $[\alpha]_D = +6{,}43°$, und bleibt beim Abkühlen dünnflüssig. Das Caparrapiöl ist sll. in A. und Methylalkohol, Eg., Ä., Chlf., Bzl., PAe. und CS. Aus dem weifsen Öl läfst sich eine S., die *Caparrapinsäure*, $C_{15}H_{26}O_2$, gewinnen, weifse Nadeln (aus A.), F. 84,5° $[\alpha]_D = +3°$ (alkoh. Lsg.), swl. in k. W., unl. in h. W., ll. in A., verwandelt sich bei 120—140° in eine dicke, unkrystallisierbare gelbrote Fl., — Ca-Salz, $(C_{15}H_{25}O_2)_2Ca + 5H_2O$, weifse Nadeln, beginnen bei 50° an zu schmelzen, swl. in k. W., ll. in verd., sd. A. — Ag-Salz, $C_{15}H_{25}AgO_2$, weifse rechteckige Blättchen, F. 170°, — Na- und NH_4-Salz sind ll. in W.

Der Hauptbestandteil des Caparrapiöls ist ein Sesquiterpenalkohol des *Caparrapiol*, $C_{15}H_{26}O$, Kp_{757}. 260°, D_{15}. 0,9146, $[\alpha]_D = -18{,}58°$ $[n]_D = 1{,}4843$, welches bei Einw. von Dehydratationsmitteln wie Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink etc. unter Abspaltung von W. in ein Sesquiterpen, der *Caparrapen*, $C_{15}H_{24}$, farblose Fl. D_{16}. 0,9019, $[\alpha]_D = -2°{,}21$, $[n]_D = 1{,}4953$, unl. in A. übergeht. Der KW-stoff und der Sesquiterpenalkohol werden beim Erhitzen leicht polymerisiert. (Bull. Soc. Chim. Bull. [3] **19**. 638—44. 20/7.) HESSE.

O. Doebner, *Zur Kenntnis des Citrals.* Die vom Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 352. 2020; C. **94**. I. 589. II. 377) angegebenen Rk. des Citrals, mit β-Naphtylamin und Brenztraubens. eine kryst. Verb., die Citryl-β-naphtocinchoninsäure, zu geben, läfst sich dazu benutzen, annähernd den Gehalt der äther. Öle an Citral festzustellen. Bei citralarmen Ölen scheidet sich neben wenig Citryl-β-naphtocinchonins. die aus Brenztraubens. u. β-Naphtylamin allein entstehende α-Methyl-β-naphto-cinchonins. aus, während bei citralreichen Ölen wesentlich die in A. wl. erstere S. ausfällt. Aus Vergleichsversuchen, welche auf Grund dieser Rk. mit reinem Citral und mit Lemongrasöl angestellt wurden, folgert der Vf., dafs das Lemongrasöl ca. 82% Citral enthält, und dafs die Anwesenheit einer gröfseren Menge eines anderen Aldehydes in Lemongrasöl ausgeschlossen ist. Aber selbst das reine Citral enthält noch Spuren von Citronellal und vielleicht auch eines isomeren Citrals.

Im Widerspruch hierzu steht die Angabe in dem Engl. Patent Nr. 26350 von FRITSCHE und Co. (vergl. Chem.-Ztg. **1898**. 339) und auch ZIEGLER (J. pr. Chem. **57**. 493; C. **98**. II. 481), nach welchem bei Anwendung von Chlorkalk als Kondensationsmittel aus Lemongrasöl und Aceton ein anderes *Pseudojonon* erhalten wird, als nach dem Verf. von TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2691; C. **93**. II. 10; Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 823; C. **98**. II. 98). Vf. hat nun Pseudojonon sowohl aus Citral, als auch aus Lemongrasöl dargestellt und identische Prodd. erhalten. Ist dann das *Jonon* aus Citral und Lemongrasöl gewonnen und ebenfalls identisch

Os	190,8	Sc	44,0	Th	233,0
O	16,000	Se	79	Tu	170,0 (?)
Pd	106,5	Si	28,4	Sn	119,0
P	31,0	Ag	107,93	Ti	48,17
Pt	195,2	Na	23,050	W	184,4
K	39,140	Sr	87,68	U	240,0
Pr	140,5	S	32,065	V	51,4
Rh	103,0	Ta	183,0	Yb	173,0
Rb	85,44	Te	127,5	Yt	89,0
Ru	101,7	Tb	160,0	Zn	65,40
Sm	150,0	Tl	204,15	Zr	90,5

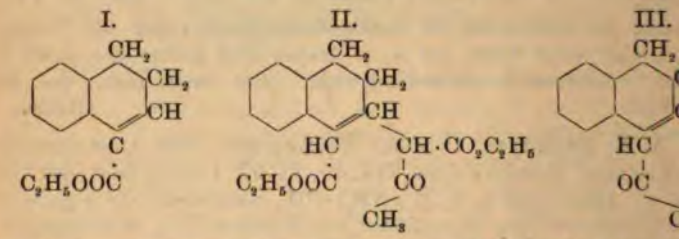
(Amer. Chem. J. **20**. 543—54. Juli. Harvard College.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

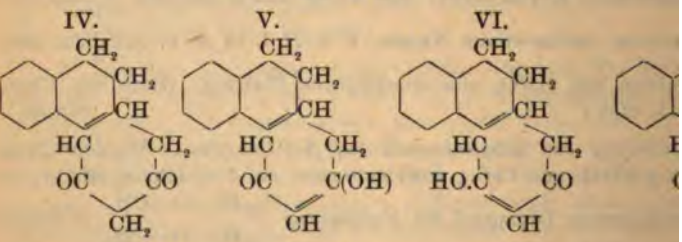
W. Muthmann, *Über die Wertigkeit der Ceritmetalle.* WYROUBOFF (vgl. S. 90) hat bei einer eingehenden Arbeit über die Silikowolframate einer Reihe von Metallen Isomorphie zwischen Calcium, Thor u. Cer gefunden u. daraus den Schluſs gezogen, daſs die Cermetalle und das Thorium zweiwertig sind. Vf. ist der Ansicht, daſs, wenn das Säuremolekül ein sehr groſses ist, dieses allein die Krystallform des Salzes bestimmt, und daſs in einem solchen Falle aus den Isomorphieverhältnissen kein Schluſs auf die Wertigkeit des Metalles in dem Salze gezogen werden kann. Auch die übrigen Argumente, die WYROUBOFF für seine Ansicht anführt, lassen sich leicht widerlegen, zumal neuerdings BODMANN (vergl. S. 90) gefunden, daſs Neodymnitrat und Wismutnitrat Mischkrystalle liefern. Vf. versuchte mit Hilfe von physikalisch-chemischen Methoden die Wertigkeit der sogen. seltenen Erdmetalle zu bestimmen. Nach den Arbeiten OSTWALD's und seiner Schüler zeigen Neutralsalze ein um so gröſseres Gefälle der äquivalenten Leitfähigkeit bei steigender Konzentration, je höher die Basizität der S. und die Wertigkeit des Kations ist. Angenähert gilt die Gleichung: $Cn_1n_2 = \mu_{32} - \mu_{1024}$, wo C eine Konstante ist, die zwischen 9—11 schwankt. In Gemeinschaft mit **Baur** bestimmte Vf. die Leitfähigkeit für einige reine Lanthansalze und verglich die gefundenen Zahlen mit Messungen WALDEN's an Magnesiumsalzen. Dabei ergab sich die Dreiwertigkeit des Lanthans, die noch durch die Unters. des Lanthansulfats — dieses Salz zeigte allerdings für die Leitfähigkeit selbst, wie für das Gefälle merkwürdig kleine Werte — bewiesen wurde. — Es gelang Vf. noch, nach der Methode der Siedepunktserhöhung das Molekulargewicht von wasserfreiem Cerochlorid zu bestimmen, das aus reinem Cerocarbonat hergestellt worden war. Die gefundenen Werte entsprachen der Formel $CeCl_3$, womit jeder Zweifel an der Trivalenz von Cer, sowie von Lanthan, Neodym, Praseodym und der Yttermetalle ausgeschlossen sein dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1829—36. 25/7. Chem. Lab. kgl. Akademie d. Wiss. München.) ROTH.

Karl v. Schele, *Über Praseodidym und dessen wichtigste Verbindungen.* (Ins Deutsche übertragen von C. REUTERCRONA.) Nach einer Einleitung über die bisherigen Arbeiten über die Natur des Praseodidyms beschreibt Vf. eingehend die Bereitung des von ihm benutzten Praseodidymmaterials, das er aus dem Mineral Monazit gewann. Verss., das Praseodidym durch Fraktionieren zu zerlegen, verliefen negativ, wodurch seine Elementarnatur erwiesen. In seinem chemischen Verhalten schlieſst sich das Praseodidym an Lanthan und Cer an; mit Recht hat CLEVE auf die Ähnlichkeit zwischen einerseits Nickel, Kobalt, andererseits Praseodidym, Cer aufmerksam gemacht. Als Atomgewicht des Praseodidyms ergab sich in übereinstimmenden

einer doppelten Bindung in der geschlossenen Kohlenstoffkette diese Beobachtung zur Synthese von Phenanthrenderivaten aus nutzt. — Die *α-Naphtoësäure*, $C_{10}H_7 \cdot COOH$, erhält man in qua nach dem von V. BAEYER u. BESEMFELDER (LIEBIG's Ann. **266**. bei der *β*-Verb. benutzten Verf. durch 12-stündiges Erhitzen von konz. Schwefels. und Eg. — Bei der Reduktion mit 3%ig. Na-Lsg. ergab die S., neben der labilen Δ^3-Dihydronaphtoës., Δ^1-



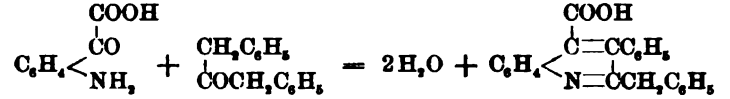
(V. BAEYER, SCHODER, LIEBIG's Ann. **266**. 176; C. **92**. I. 29) di und SPEIER (Ber. Dtch. chem. Ges. **28**. 3252; C. **96**. I. 429) in übergeführt wurde. Letzterer, eine wasserhelle, charakteristisch Kp_{748}. 305—306° (F. i. D.), vereinigte sich beim 48-stündigen Erh ester und Na-Alkoholat in A. zu dem *δ*-Ketonsäureester (II.), d in den *Diketooktohydrophenanthrencarbonsäureester* (III.) umwand nur unrein, in Form eines dickflüssigen, sich bei der Dest. zers. Ö konnte. Kocht man den Ester III. mehrere Stunden mit konz wird er zur *1,3-Diketooktohydrophenanthrencarbonsäure*, einem di nur unrein erhalten), verseift, das schon beim Erhitzen auf de verliert und in *1,3-Diketooktohydrophenanthren* (IV.) übergeht. Prismen mit aufgesetzten Pyramiden aus wenig Xylol; F. ca. 16 in W., Ä.; wl. in Lg.; l. in Eg., $CHCl_3$, Bzl.; ll. in A.; sll. in w



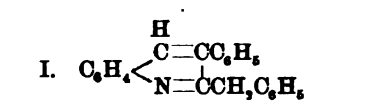
von MERLING (LIEBIG's Ann. **278**. 20; C. **94**. I. 498) und VORL chem. Ges. **27**. 2053; LIEBIG's Ann. **294**. 253; C. **94**. II. 470; suchten Dihydroresorcine eine einbasische S., die sich in Soda von den in W. sll. Salzen, die sich wohl von den tautomeren F ableiten, wurde das Ba-Salz, $(C_{14}H_{13}O_2)_2Ba$, ein gelbliches Öl, stallinisch erstarrte, analysiert. Mit $FeCl_3$ giebt das Diketook keine ckarakteristische Färbung; es reduziert beim Kochen ammo FEHLING'sche Fl.; mit Diazobenzolchlorid giebt es das Phenylhyd kugelförmige Krystallaggregate aus A. vom F. 156°, die in verdd wl. sind; bei der Dest. über Zn-Staub liefert die Diketoverb. *P* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1896—1902. 25/7. [14/7.] Chem. Inst

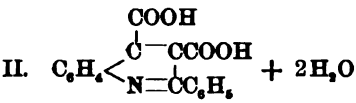
Marcel Delépine, *Pyridinbasen: Thermochemie.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 9. 613—17. 20/7. — C. 98. II. 350.) Hesse.

C. Engelhard, *Über Kondensationen der Isatinsäure zu Derivaten der Cinchoninsäure.* Im Anschluſs an die Pfitzinger'sche Synthese von Derivaten der Cinchonins. (J. pr. Ch. [2] 56. 283. — C. 97. 98. I. 102) hat Vf. folgende Verss. ausgeführt: 20 g Isatin, in 80 ccm 30%iger KOH gel., wurden mit 150 ccm A. und 30 g Dibenzylketon 8 Stunden lang am Rückfluſskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Rk. verläuft unter B. der *α-Benzyl-β-phenylcinchoninsäure*, weiſse, mikrokrystalline Nädelchen, F. 293—295°, l. in h. A., Aceton u. Eg., unl. in W., Ä., Bzl. u. Ligroin, nach folgendem Schema:



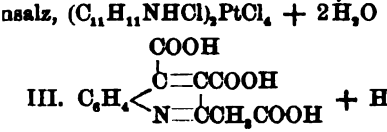
Salze der Säure. Die Säuresalze sind sehr unbeständig, mit Basen liefert dagegen die α-Benzyl-β-phenylcinchonins. sehr beständige Salze. Natriumsalz, lange, saarfeine, weiſse Nädelchen, Magnesiumsalz, weiſser, dichter Nd., Kupfersalz, flockiger, laſsgrüner Nd., Silbersalz, $C_{23}H_{16}NO_2Ag$, weiſser, flockiger Nd., etwas l. in W. Beim Erhitzen der S. mit Natronkalk, resp. über ihren F. entstand unter CO_2-Abspaltung das *α-Benzyl-β-phenylchinolin* (I.), das, rein nicht erhältlich, durch sein orangegelbes Platinsalz, $(C_{22}H_{17}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, F. 208°, l. in alkoh. HCl, identifiziert wurde. Die Kondensation von Isatins. (6 g), in h. KOH (50 ccm) gel., mit Benzoyl-

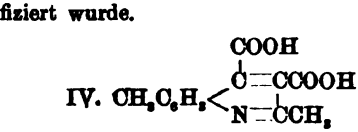




essigester (12 g) führte zur *α-Phenylchinolin-β-γ-dicarbonsäure* (II.), farblose Nädelchen, swl. in W., leichter l. in A., F. 193—194°, beim Erwärmen ll. in verdd. SS., doch bildet sie mit SS. keine Salze mehr. Silbersalz, $C_{17}H_9NO_4Ag_2$, weiſse Flocken, aus einer schwach ammoniakalischen Lsg. der S. auf Zusatz von Silbernitrat. Die bei der Kondensation von Lävulins. mit Isatins. entstehende Alkylchinolindicarbons. entsprach von den zwei möglichen Formeln:

der letzteren, war also eine *α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure*, schwach gelblich gefärbte Blättchen, sich gegen 280° bräunend (Silbersalz, $C_{13}H_9NO_4Ag_2$). Mit Natronkalk destilliert, lieferte sie das *α-β-Dimethylchinolin*, F. 67—68°, das durch sein Platinsalz, $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ identifiziert wurde.





Die Rk. zwischen Isatins. und Acetondicarbons. verlief wider Erwarten unter Abspaltung von einem Molekül CO_2 zu einer *Chinaldindicarbonsäure* (III.), schwach gelb gefärbte Nädelchen, F. 228—229°, beim Erhitzen auf 140—150° unter teilweiser Vers. sublimierend (Silbersalz, $C_{12}H_7NO_4Ag_2$, voluminöser, weiſser Nd.).

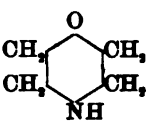
Die Darst. der *α-β*-Dimethylchinolin-*β-γ*-dicarbons. aus Isatins. und Lävulins. bestätigte die bei der Darst. von *α-β*-Dimethylcinchonins. aus Isatins. mit Methyl-

äthylketon (J. pr. Ch. [2] **56**. 314; C. **98**. I. 104) gefundene Thatsache, daſs bei der Kondensation von Isatins. mit einem den Atomkomplex RCH_2COCH_3 enthaltenden Körper nicht die Methyl-, sondern die Methylenwasserstoffatome in Rk. treten, und wird damit die Annahme bewiesen, daſs bei der Kondensation von Isatins. mit Acetessigs. die Chinaldin-β-γ-dicarbons. entsteht. Ebenso lieferte die p-Methylisatins. mit Acetessigester die *p-α-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure* (IV.), farblose, kleine Nädelchen, F. 233—234° (Silbersalz $C_{15}H_9NO_4Ag_2 + H_2O$), während Versa., die Chinolin-α-β-γ-tricarbons. durch Kondensation von Isatins. mit Oxalessigester, resp. durch Oxydation des Methyls in der Chinaldin-β-γ-dicarbons. zu Carboxyl zu erhalten, ergebnislos verliefen. (J. pr. Ch. [2] **57**. 467—84. 30/6. Organ. Lab. der Technischen Hochschule. Dresden.) ROTH.

N. Kromer, *Beitrag zur Kenntnis der Jalapinolsäure.* Bei dem Studium der aus dem Harz der sog. falschen Jalape erhältlichen Jalapinols., die bisher wenig erforscht ist, gelangte Vf. zu folgenden Ergebnissen:

Die *Jalapinolsäure*, $C_{16}H_{32}O_3$, F. 67—68°, ist eine Oxyhexadecyls. (Hexadekanols.), omer den normalen Hexadekanolss., und besitzt nach ihrem Verhalten folgende Konstitution: $\frac{CH_3}{C_2H_5}$>CHCHOHC$_{10}$H$_{20}$COOH. Silbersalz, $C_{16}H_{31}AgO_3$. Durch Neutralisation der Jalapinols. mit NH_3 und darauffolgende Fällung mit Silbersalpeter. *Jalapinolsäuremethylester*, $C_{15}H_{30}OHCO_2CH_3$, glänzende, farblose Blättchen, F. 50—51°, E. 43—42°. *Äthylester*, derbe, nadelförmige, zentimeterlange Gebilde, $C_{15}H_{30}OHCO_2C_2H_5$, F. 47—48°, E. 41—40°. Beim Erhitzen des Äthylesters mit geschmolzenem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid im Einschlufsrohr auf ca. 180° entstand die entsprechende *Acetylverb.*, $C_{15}H_{30}O(CH_3CO)CO_2C_2H_5$, hellgelbe, ölige M., unl. in W., ll. in A., Ä. und PAe., Kp_{20}. 224—225°. Jalapinols. addiert kein Brom, nimmt jedoch Brom unter Substitution auf, wobei ein flüssiges, nicht einheitliches Bromprod. entsteht. Jodwasserstoff reduziert die Oxys. zu einer *Hexadecyls.*, $C_{16}H_{32}O_2$, isomer den bisher bekannten SS. dieser Formel, F. 65—66°, E. 63—62°. Silbersalz, $C_{16}H_{31}AgO_2$, weiſser, in W. unl., lichtbeständiger Nd., aus dem Natronsalz der S. durch Doppelzers. mit Silbernitrat. Durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. wird die Jalapinols. in Methyläthylessigs., Sebacins. und in eine mit der Sebacins. vielleicht isomere *Säure*, weiſse M., F. 89—91°, ll. in A. und Ä. (Silbersalz, $C_{10}H_{16}Ag_2O_4$, weiſses, lichtbeständiges, stark elektrisches Pulver) zerlegt. (J. pr. Chem. [2] **57**. 448—66. 30/6. Chem. Lab. SAYTZEFF. Kasan.) ROTH.

Ludwig Knorr, *Beiträge zur Kenntnis der Morpholinbasen. 1. Abhandlung.* 1. *Morpholin.* Das Morpholin (s. nebenstehende Formel) ist vom Vf. durch Kondensation des Diäthanolamins gewonnen worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2081; C. **89**. II. 671). Nach der vom Vf. nunmehr verbesserten Darst. wird das Diäthanolamin mit der fünf- bis zehnfachen Menge 70%igen H_2SO_4 ca. 8 Stdn. auf 160—170° erhitzt und dann der Rohrinhalt nach vorsichtiger Übersättigung mit Alkali destilliert. Die Destillate werden in das Chlorhydrat übergeführt und aus diesem die Base frei gemacht. Das Morpholin ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl, Kp. 128—130°, sehr hygroskopisch, von piperidinähnlichem Geruch u. stark alkal. Rk. Es ist sll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Mit W. tritt starke Erwärmung ein, doch gelang es nicht, ein krystallisiertes Hydrat zu erhalten. Wss. Lsgg. greifen bei höherer Temperatur Glas stark an. Die Base ist sehr flüchtig. Salze: Hydrochlorat, $C_4H_9NO \cdot HCl$, F. 174—177°; Chloraurat, $C_4H_9NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 240°; Chloroplatinat, $(C_4H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Kurze Prismen, F. 210°. In W. sll. Pikrat, $C_4H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$, Prismen, F. 145—147°. In W. swl. Pikrolonat (vgl. Ber.



mit Konstitutionsunterss. über die schweflige S. die Alkalithiosulfate und Alkalisulfite des Kupfers, Silbers und Goldes untersucht haben, und behalten sich nähere Angaben vor. Sie stimmen Muthmann u. Stützel (vergl. S. 410) bei, dafs in den Natriumkupferthiosulfaten, Mischkrystalle isomorpher Verbb. vorliegen; ganz ähnlich steht es um die analogen Verbb. der Sulfite. Vff. beschreiben folgende *Kalium-* u. *Ammoniumkupferthiosulfate:*

1. $Cu_2S_2O_3 \cdot K_2S_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, gelb, krystallinisch.
2. $Cu_2S_2O_3 \cdot 2K_2S_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, gelbe Prismen.
3. $Cu_2S_2O_3 \cdot 2K_2S_2O_3$, weifse Nadeln.
4. $Cu_2S_2O_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, gelbe Prismen.
5. $Cu_2S_2O_3 \cdot 2(NH_4)_2S_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, weifse Nadeln.
6. $Cu_2S_2O_3 \cdot 2BaS_2O_3 + 4H_2O$, krystallinischer, weifser Nd.

Die Salze Nr. 1 und Nr. 2 sind von Rammelsberg, resp. von Muthmann und Stützel, allerdings mit etwas anderem Wassergehalt beschrieben worden, Salz Nr. 3 halten Muthmann und Stützel für eine Cupriverb. von der Zus. $K_2S_2O_3 \cdot CuS_2O_3$, doch lassen sich die Verss. der Vff. mit dieser Annahme nicht in Einklang bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1876—77. 25/7. [12/7.] Wissenschaftliches chemisches Lab. Berlin.) Roth.

Theodore William Richards u. **Benjamin Shores Merigold**, *Über die Cuprosammoniumbromide und Cuprammoniumsulfocyanate.* (Ins Deutsche übertragen von **A. Binz.**) Zweck der Arbeit war, die Kenntnis des Cuprosammoniums und seiner Verbb. zu vervollständigen, insbesondere den früher beschriebenen Cupriammoniumverbb. analoge Cuprosammoniumdoppelsalze vom Typus $Cu_2(NH_3)_2BrC_2H_3O_2$ zu gewinnen. Wenn dieses auch bisher nicht gelang, so erhielten Vff. doch vier neue einfache Cuprosammoniumverbb. und ein Cupriammoniumsulfocyanat, deren Beschreibung folgt. — 1. *Cuprosammoniumbromid*, $Cu_2Br_2 \cdot 2NH_3$. 10 g gefälltes Cuprobromid, in möglichst wenig wss. NH_3 gel., wurden mit etwa 25 ccm Essigs. versetzt; es wurde durchweg in einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet. Lange, flache Prismen, ll. in Ammoniumhydroxyd und HNO_3, an der Luft und in Berührung mit W. oxydieren sich die Krystalle, indem sie sich an der Oberfläche verändern. — 2. *Cuprosammoniumsulfocyanat*, $Cu_2(NH_3)_2(SCN)_2$. Cuprohydroxyd, in NH_3 gel., wurde mit einer konz. Lsg. von Ammoniumsulfocyanat versetzt. Weifses, krystallinisches Pulver, das sogar bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak verliert. — 3. *Tetrammoncuprosammoniumbromid*, $Cu_2Br_2(NH_3)_6$ (?). Über trockenes, fein gepulvertes Cuprobromid in einem in Eis befindlichen Kugelrohr wird trockenes Ammoniakgas hindurchgeleitet. Schwarzes, unbeständiges Pulver. — 4. *Triammonocuprosammoniumsulfocyanat*, $Cu_2(NH_3)_3(SCN)_2$. Höchst unbeständiges, schwarzes Pulver. — 5. *Diammoncupriammoniumsulfocyanat*, $Cu(SCN)_2(NH_3)_4$. Cupriammoniumbromid, dargestellt durch Behandeln von 10 g Cupribromid mit ungefähr 15 ccm starkem NH_4OH, wurde, in wenig Essigs. gel., mit einer gesättigten Lsg. von ammoniakal. Sulfocyanat versetzt. Tiefblaue, glänzende Krystalle, die an der Luft ihren Glanz unter Entweichen von NH_3 verlieren. (Z. anorg. Ch. **17**. 245—252. 30/7. [Juni.] Chem. Lab. des Harvard College. Cambridge, Mass.) Roth.

H. N. Morse und **H. B. Arbuckle**, *Das Atomgewicht des Kadmiums.* Nachdem die Vff. die von Morse und Burton (Amer. Chem. J. **10**. 311; C. **88**. 1167) ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Zinks für den von Richards u. Rogers (Z. anorg. Ch. **10**. 1; C. **95**. II. 888) konstatierten Gasgehalt des Zinkoxyds korrigiert haben (Amer. Chem. J. **20**. 195; C. **98**. I. 921) bringen sie die analoge Korrektion an der von Morse und Jones (Amer. Chem. J. **14**. 261; C. **92**. II. 448) ausgeführten Atomgewichtsbestimmung des Kadmiums an. Es wurde Kadmium in

Albumin. Das salzsaure Albumin (II) ist in W. ll. und durch A. u. Ä. fällbar, hat nach Vf. die Zus. Alb. $(HCl)_3$ und $[\alpha]_D$ —54,8°. In 0,1% HCl in eingeschm. Rohr 1¼ Stunde bei 100° erhitzt, erhält es $[\alpha]_D$ —63,5°, während die Zus. fast ungeändert bleibt. Das bromwasserstoffsaure Albumin, Alb. $(HBr)_2$, hat $[\alpha]_D$ —53°. Ebenso wie voriges erhitzt, erhält es $[\alpha]_D$ —62,4°. Der Verb. mit H_3PO_4 schreibt Vf. die Zus. $(Alb.)_2 \cdot (H_3PO_4)_5$ zu; sie hat, auf 0,2%ige Lsg. von H_3PO_4 dialysiert, $[\alpha]_D^{20}$ —52,5°. Das Albuminmolekül (II) berechnet sich zu 3358. Als Beleg dafür, daſs nur 2 Albumine im Hühnereiweiſs existieren, führt Vf. auch folgenden Vers. an. Aus Hühnereiweiſs werden direkt Derivate mit HCl, HBr, H_3PO_4 hergestellt und $[\alpha]_D$ für sie bestimmt; man erhält innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Werte, wenn man das Mittel aus den Zahlen für die entsprechenden Verbb. der beiden Komponenten nimmt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 302—10. 7/7. [11/2.] Kasan. Physiol. Univ.-Lab.) Lutz.

Wladimir Worms, *Über die Wirkung von verdünnten Lösungen der Pyrophosphorsäure auf das erste (krystallinische) Albumin des Hühnereiweiſses.* Vf. bespricht die Eigenschaften der Pyrophosphors. u. weist auf eine frühere Abhandlung zurück (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 26; C. **98**. I. 893), in der er die Verbb. der Orthophosphors. mit dem krystallisierten Albumin untersuchte. Für gegenwärtige Arbeit wurden Proben von Albumin (I) durch Dialyse auf W. von $(NH_4)_2SO_4$ gereinigt, mit Pyrophosphors. bis zur Rk. auf Tropäolin 00 versetzt und auf Lsgg. mit 0,05%, 0,2%, 0,5% $H_4P_2O_7$ dialysiert. Alle drei Lsgg. sind in ihren Eigenschaften fast identisch; $[\alpha]_D$ —26,1°. Mit A. von 95% gefällt, erhält man jedoch Präparate (*A*) von verschiedener Zus., je nach der Konzentration der angewandten Pyrophosphorsäure-lsg., u. zwar wächst mit dem Gehalt an $H_4P_2O_7$ auch der Phosphorgehalt des Prod. Vf. schlieſst daraus, daſs die Pyro-, gleich der Orthophosphors. mehrere verschiedene Verbb. mit dem krystallisierten Albumin giebt. Erhitzt man die Lsgg. von pyrophosphorsaurem Albumin im zugeschm. Rohr bei 100°, so erleiden sie wichtige Veränderungen. Aus den Eigenschaften der erhaltenen Lsgg. und der Zus. der mit A. u. Ä. daraus gefällten Prodd. (*B*) folgt Verwandlung der pyrophosphors. Verbb. in orthophosphorsaure beim Erhitzen. Dem steht entgegen, daſs die spezifische Drehung des Prod. (*B*) —67,5° beträgt, während das gleich behandelte orthophosphorsaure Albumin $[\alpha]_D$ —58,8° hat. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 310—19. 7/7. [11/2.] Kasan. Physiol. Univ.-Lab.) Lutz.

J. M. Albahary, *Über ein Spaltungsprodukt des Albumins.* Ein Gemenge von 100 g gewöhnlichem Eiweiſs mit 20 g rotem P wird mit 20 ccm W. und allmählich mit 90 g Jod verrieben. Unter beständigem Rühren wird die Paste allmählich hart, nach einigen Stunden wird sie wieder weich, und es entsteht ein Nd. und eine gelbe Fl. Der abfiltrierte Nd. wird mit A. gewaschen, in verd. KOH gel., das Filtrat mit HCl versetzt und der flockige Nd. mit W. gewaschen. Die erhaltene Verb., nach dem Trocknen bei 110° eine amorphe, rotbraune, harte, durchsichtige M., ist ll. in Alkalien. Mit NaOH wurde ein krystallinisches Salz, feine, weiſse Nadeln, F. 250 bis 270°, ll. in W., l. in A., unlösl. in Ä., erhalten. Die dem Salze entsprechende S., welche Vf. *Ovalbuminsäure* nennt, ergiebt bei der Analyse 50,02—50,51% C, 7,04—7,12% H, 17,18—17,21% N, 2,12—2,15% S und 23,09—23,64% O, hat den F. 260—270°, ist fast unl. in W. und neutralen Alkalicarbonaten, l. in Mineralss., unl. in einer 20%ig. NaCl-Lsg. Durch einige chemische Rkk. ist die Ovalbumins. dem Caseoalbumin von Gautier ähnlich. Während letzteres aber weder ein Au-, noch Na-Salz giebt, liefert eine konz. Lsg. von Ovalbumins. in HCl ein Pikrat, Pt- und Au-Salz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 121—24. [11/7.*].) Hesse.

W. Marckwald und **H. H. Frahne**, *Über Oxysulfonsäuren und Sultone.* Für die von List und Stein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1065; C. **98**. II. 331) kürzlich

Manganalaune. (Ins Deutsche übertragen von **A. Miolati.**) Nach EBELMEN (Ann. Chim. Phys. [3] **20.** 394) sollte das Titansesquioxyd unfähig sein, Alaune zu liefern, Vf. schloſs aus der Isomorphie des Titansesquioxyds mit den entsprechenden Oxyden des Chroms und des Eisens, sowie aus anderen Gründen, daſs die Darst. der Titanalaune analog der der Vanadinalaune möglich sei. Diese Annahme bestätigte sich. Somit sind in der vierten Reihe des periodischen Systems sechs benachbarte Elemente, die Alaune bilden: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, von denen eines die Grenzverbindungsform RX_4, das Vanadin die Grenzwertigkeit RX_5 besitzt. Vf. wurde durch seine Erfahrungen bei dem Vanadinsesquioxyd veranlaſst, die Cäsium- u. Rubidiumalaune darzustellen, da diese im allgemeinen schwerer l. und daher auch leichter zugänglich sind.

Cäsiumtitanalaun, $Ti_2O_3 \cdot 3SO_3 + Cs_2OSO_3 + 24H_2O$. Zu einer Lösung von Titans. in einem kleinen Überschusse verd. k. Schwefels. wird eine k. Cäsiumsulfatlsg. hinzugefügt und die Mischung elektrolysiert; am negativen Pole findet die Reduktion statt, das Titandioxyd wandelt sich in Sesquioxyd um, und nach einigen Stunden scheidet sich ein krystallinischer Nd. von *Cäsiumtitanalaun*, glänzende Krystalle, reguläres System (BARTALINI), swl. in k. W. aus. — *Rubidiumtitanalaun*, $Ti_2O_3 \cdot 3SO_3 + Rb_2O \cdot SO_3 + 24H_2O$, durchsichtige, fast rein lebhaft rote Krystalle (BARTALINI). Mit Kalium- und Ammoniumsulfat lieſsen sich die entsprechenden Titanalaune nicht krystallisiert erhalten, und empfiehlt Vf. zur Entscheidung der Frage, ob das Sulfat eines Sesquioxyds Alaune zu geben vermag, das Cäsiumsulfat als das geeignetste unter den alkal. Sulfaten.

CHRISTENSEN hat in einer Abhandlung über das Mangansesquioxyd die Existenz der entsprechenden von MITSCHERLICH entdeckten Kalium- und Ammoniumalaune angezweifelt. Der Vf. erhielt nach seiner Methode mit Cäsiumsulfat einen Alaun von der Zus. $Mn_2O_3 \cdot 3SO_3 + Cs_2OSO_3 + 24H_2O$, wodurch die Funktion des Mangansesquioxyds betreffs der B. der Alaune klargelegt ist. (Z. anorg. Ch. **17.** 354 bis 362. 30/7. Pharmaz.-chem. Lab. Florenz.) ROTH.

Organische Chemie.

Charles H. La Wall und **R. C. Pursel**, *Milchzucker.* Nach der U. S. Ph. von 1890 ist ein Zeichen für die Reinheit von Milchzucker, wenn er, auf Schwefels. gestreut, sich innerhalb 30 Min. nicht schwärzt. Vff. fanden gelegentlich der Unters. einer Probe von Milchzuckerkrystallen, daſs sie, trotzdem sie den richtigen Polarisationsgrad zeigten, der obigen Anforderung nicht entsprachen. Schuld an der Färbung war der Faden, an dem die Krystalle aufgezogen waren, denn der Grad der Färbung hing direkt von der Menge der im Milchzucker vorhandenen Fadenteilchen ab. Vff. empfehlen daher eine gewisse Vorsicht bei der Verwendung von Fäden und die Polarisation als Haupterkennungsmittel für die Reinheit von Milchzucker. (Amer. J. Pharm. **70.** 343. Juli.) ROTH.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Über die Hydrolyse des Enzianpektins.* Ebenso wie es WOHL und NISSEN bei einem Pektin aus der Zuckerrübe beobachtet haben, giebt auch das Pektin des Enzians beim Behandeln mit Salpeters. *Schleimsäure*, $HOOC \cdot [CH(OH)]_4 \cdot COOH$, und beim Erhitzen mit verd. Schwefels. auf 110° *Arabinose*, $C_5H_{10}O_5$. (J. Pharm. Chim. [6] **8.** 49—52.) STELZNER.

H. Weidel, *Über das Methylphloroglucin.* Wie FLESCH kürzlich mitgeteilt hat (Monatshefte f. Chemie **18.** 755; C. **98.** I. 666), kann man durch längeres Erhitzen von symm. Triaminobenzol mit W. auf 100° nahezu quantitativ symm. Trioxybenzol (Phloroglucin) darstellen; die gleiche Rk. hat Vf. jetzt auf Triaminoderivate von al-

HCl erhalten; Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 138°; ll. in A., Ä., Bzl.; kaum l. in W. — Chlorhydrat, $C_7H_7NSO_3 \cdot HCl$. Silberglänzende Blättchen; ll. in W.; wl. in A., Salz. — Pikrat, $C_7H_7NSO_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelber, krystallin. Nd.; schm. gegen 170° u. Zers.; zll. in A. — Das Amidobenzylsulton wird von N_2O_3 in *o-Oxydiazobenzylsulfosäure* (IV.) umgewandelt. Dicke, glasglänzende Prismen aus W.; wl. in h. A.; vereinigt sich mit Phenolen zu Azofarbstoffen, von welchen das β-Naphtolderivat in W. mit purpurroter Farbe l. ist und Wolle sehr intensiv u. leuchtend, etwa in der Nuance des Ponceau 3 R, anfärbt. Die Diazoverb. ist sehr beständig; erst bei 500 mm Überdruck entwickelt sie beim Kochen mit W. Stickstoff, wobei eine gegen den O der Luft empfindliche, ammoniakalische Ag-Lsg. reduzierende Substanz entsteht, die vermutlich eine *Dioxybenzylsulfosäure*, $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, ist. — Da beim Verschmelzen dieser S. mit KOH kein Resorcin entstand, u. die Nitrierung des Benzylsultons nur eine Nitroverb. ergab, so ist sehr wahrscheinlich, daſs die beschriebenen Derivate des Sultons sich von der Formel V ableiten.

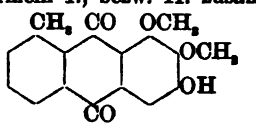
Bei der *Einw. von* $KHSO_3$ *auf Allylalkohol*, $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot OH$, in sd. wss. Lsg. erhielten Vff. nach den Angaben von Müller (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 1442. C. **74**. 213) leicht die *γ-Oxypropansulfosäure*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, neben Schwefels. u. Äthylschwefels. Daſs dieser S., deren K-Salz, $C_3H_7SO_4K$, aus 90%ig. A. in zerflieſslichen Blättchen herauskommt, die angegebene Formel u. nicht die von ihrem Entdecker ihr zuerteilte, $CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot OH$, eigen sein muſs, folgt daraus, daſs sie sich auch bei der Reduktion des *γ-Sulfonsäurepropionaldehyds*, $CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (aus Akryls. und SO_2; vgl. Rosenthal, Liebig's Ann. **233**. 15; C. **86**. 419) mit K-Amalgam bildete. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1854—65. 25/7 [Juli.] II. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

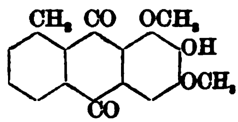
K. A. Hofmann, *Über Oxymerkabide*. Unter *Merkabiden* versteht Vf. basische Verbb., die sich von organischen Substanzen durch Substitution aller H-Atome durch Hg ableiten; Vertreter dieser neuen Körperklasse bildeten sich beim Kochen von Äthyl- und Propylalkohol, und wohl auch von Aceton, mit HgO und etwas NaOH dagegen war aus Methylalkohol kein analoges Prod. erhältlich. — *Oxyhexamerkabid des Äthans*, $C_2Hg_6O_4H_2 = C_2(Hg \cdot OH)_6 - 2H_2O = OHg_2:C(Hg \cdot OH) \cdot C(Hg \cdot OH):Hg_2O$, bildet sich beim 16-stündigen Kochen von 150 g Sprit, in welchem 10 g Na aufgelöst wurden, mit 40 g gelbem, fein zerriebenen HgO. Citronengelbes, am Licht grau werdendes Pulver; auffallend beständig gegen konz. SS., H_2S, Königsw., KCN-Lsg.; liefert beim Kochen mit Hydrazinhydrat *Äthan*; giebt bei ca. 200° unter Dunkelorangefärbung W. ab (geht in $C_2Hg_6O_3$ über?) und verpufft bei 230° mit gröſser Heftigkeit. — Das Nitrat, $C_2Hg_6O_4H_4(NO_3)_2$, entsteht beim Erwärmen der Base mit 10%iger Salpeters. Gelbstichig-weiſse, krystallinische M.; unl. in W., verd. HNO_3; zers. beim Erhitzen ohne Explosion. — Sulfat, $C_2Hg_6O_4H_4(SO_4H)_2$. Weiſses, sandiges, fein krystallinisches Pulver; unl. in W. — Das gelbe Pikrat verpufft beim Erhitzen nur wenig stärker als K-Pikrat. — Bei der Einw. von k. Salzsäure auf die Base wird das Chlorid $C_2(HgCl)_6$ gewonnen, das weiſs von Farbe ist, sich in W. u. verd. Salzs. nur wenig l. und sich beim Erhitzen unter B. eines weiſsen Sublimats zers. — Beim 1-stündigen Erhitzen mit KCN-Lsg. liefert das Oxymerkabid das Cyanid, $C_2Hg_4(CN)_2 = CN \cdot Hg \cdot C(:Hg) \cdot C(:Hg) \cdot Hg \cdot CN$ als gelbe, unl., lichtempfindliche Substanz. — Während beim Erwärmen von Acetaldehyd mit HgO und wss. NaOH fast nur Aldehydharz entstand, lieferte *Paraldehyd* unter gleichen Bedingungen geringe Mengen der Base $C_2Hg_6O_4H_2$; ebenso ergab *Propylalkohol* eine gelbe, gegen NH_3 und NaOH beständige Verb., die beim Erhitzen sehr heftig explodierte u. ein schön gelbes Cyanid lieferte. — Eine von der von Kutscherow (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 20) beschriebenen verschiedene Substanz erhielt Vf., als er *Aceton* mit wss. NaOH und gelbem HgO längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lieſs; die neue Verb., ein explosives, gelbes Pulver, ist $C_3Hg_3H_7O_3$, zusammengesetzt u. giebt

tinkonsistenz, die allmählich erstarrt, aber bei 35—40° wieder schm.; Kp_{16}. 242 bis 243°; sll. in Ä., A., etwas schwerer in Bzl.; in Lg. nur in der Siedehitze l. — *Monomethyläther*, $(CH_3)_2 \cdot C_6H(OH)_2 \cdot OCH_3$. Zu Drusen verwachsene Blättchen aus Bzl.; F. 100—101°; Kp_{21}. 188°; ll. in A. — In der Kalischmelze liefert das Dimethylphloroglucin unter Entw. von H viel Essigs. — Nebenprodd. bei der Darst. der Verb. $(CH_3)_2 \cdot C_6H(OH)_3$ waren äufserst geringe Mengen riegelroter, N-haltiger Nadeln und etwas gröfsere Quantitäten eines *Dioxyamino-m-xylols*, dessen Chlorhydrat, $(CH_3)_2 \cdot C_6H(OH)_2(NH_2) \cdot HCl$, sich aus verd. Salzs. in Nadeln abschied, die sich bald rosenrot färbten, mit $FeCl_3$ eine grünlichbraune Färbung gaben und sich durch Kochen mit W. nicht in ein Dimethyltrioxybenzol überführen liefsen; die B. letzterer Substanz ist auf eine Verunreinigung des zur Reduktion verwandten Trinitroxylols durch eine isomere Nitroverb. zurückzuführen. (Monatshefte f. Chemie **19**. 230—48. 14/7. [10/6.*] I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.) STELZNER.

H. Weidel und **F. Wenzel**, *Über das 1,3,5-Triamido-2,4,6-trimethylbenzol und das Trimethylphloroglucin*. Bei der Reduktion von nach FITTIG (LIEBIG's Ann. **141**. 134) aus Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3^{1,3,5}$, darstellbarem Trinitromesitylen erhielt LADENBURG (LIEBIG's Ann. **179**. 176; C. **74**. 674) — wohl weil er einen grofsen Überschufs von Sn verwandte — Diamidomesitylen; zum *Triamidomesitylen*, $(CH_3)_3C_6(NH_2)_3$, gelangten die Vff., als sie wie folgt arbeiteten: Zu 50 g Trinitromesitylen, welche mit 100 ccm Eg. durchfeuchtet waren, wurden in einem geräumigen Kolben 230 g Zinnspäne und 500 ccm 33%ig. Salzs. gegeben; wurde die Rk. durch gelindes Anwärmen eingeleitet, so trat bald äufserst heftige Einw. ein; nachdem die Entw. von H durch Erwärmen zu Ende geführt war, fiel beim Erkalten das $SnCl_4$-Doppelsalz des Triamidomesitylens in silberglänzenden Blättchen aus. Das Chlorhydrat der Base $(CH_3)_3C_6(NH_2 \cdot HCl)_3$ scheidet sich aus konz. wss. Lsg. beim Einleiten von HCl ebenfalls in Blättchen ab, die in konz. HCl, sowie in A. wl. sind und sich beim Erhitzen zers., ohne zu schm. — Die durch eiskalte Natronlauge in Freiheit gesetzte Base färbt sich an feuchter Luft rasch gelb; vielfach zu kugeligen Drusen verwachsene, feine Nadeln aus Xylol, F. 117—119°; ll. in h. W.; wl. in Ä., Essigester; kaum l. in Bzl., Lg.; liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die *Triacetylverbindung des Diamidooxymesitylens*, $(CH_3)_3C_6(NH \cdot COCH_3)_2 \cdot O \cdot COCH_3$ (glänzende Nadeln aus Bzl. oder Xylol, bezw. glänzende, nach v. LANG rhombische Prismen aus verd. A., F. 204—205°). Beim Kochen mit konz. Salzs. liefert die Triacetylverb. *salzsaures Diamidooxymesitylen*, $(CH_3)_3C_6(OH)(NH_2 \cdot HCl)_2$, glänzende Nadeln aus Salzs., die sich beim Erhitzen zers., ohne zu schm. — Durch 14-stündiges Kochen mit W. ist das Triamidomesitylenchlorhydrat leicht in *Trimethylphloroglucin*, $(CH_3)_3C_6(OH)_3$, überzuführen; asbestartige Nadeln aus Eg.; schwach seidenglänzende Nadeln aus Xylol, F. 184°; aus W. scheiden sich prismatische Nadeln mit 3 Mol. H_2O ab; die wss. Lsg. giebt mit wenig $FeCl_3$ eine rotviolette, bald verblassende Färbung; auf Zusatz von viel $FeCl_3$ färbt sich die Fl. braunviolett und scheidet schliefslich eine grauviolette Fällung ab, die allmählich graubraun wird; ammoniakal. Ag-Lsg. wird schon in der Kälte zu Metall reduziert; eine Fichtenspanrk. ist hier nicht erhältlich. Trimethylphloroglucin schmeckt schwach bitter und ist in Methyl- u. Äthylalkohol, sowie in Essigester ll., in Bzl., PAe. nur swl.; es ist identisch mit der schon von MARGULIES (Monatshefte f. Chemie **9**. 1046; C. **89**. I. 252) beschriebenen Substanz; in alkoh. Lsg. nimmt es Br unter B. verschiedener Körper auf, von welchen einer bei 90°, der vorwiegend entstehende erst oberhalb 250° schm.; bei der Titration verbraucht es 1 Mol. NaOH; beim Schmelzen mit KOH tritt fast gänzlicher Zerfall unter Entstehung von Essigs. und CO_2 ein. — *Triacetylverbindung*, $(CH_3)_3C_6(O \cdot COCH_3)_3$, durchsichtige, grofse, nach v. LANG monokline Krystalle, bezw. kurze Prismen aus Bzl., F. 162°; wl. in Ä., Essigester, leichter in A. — *Dikohlensäureester*,

$C_{18}H_{22}O_2\left\langle\begin{array}{l}COOCH_3\\ CO\\ CO\end{array}\right\rangle O$, farblose, atlasglänzende Blättchen, F. 47°, ll. in A. u. Ä., beim vierstündigen Erhitzen der Caperatsäure mit Essigsäureanhydrid. *Norcaperatsäure*, $C_{18}H_{32}O_2(COOH)_3 + 2H_2O$, farblose Blättchen, entwässert bei 138° schm., ll. in A. Ä., Bzl., Chlf. und Eg., entsteht aus ihrem Monomethylester, der Caperats., durch Behandlung mit konz. HJ und ist die Tricarbons. eines Körpers $C_{18}H_{36}O_2$, der, wohl eine Dihydroxylverb., von einem KW-stoff, $C_{18}H_{36}$, deriviert, der seinerseits in Beziehungen zu der Grundsubstanz für die Rangiforms., dem KW-stoffe $C_{17}H_{34}$, steht. In der auf Eichen gewachsenen Parmelia caperata isolierte Vf. noch *Capera*, $C_{36}H_{60}O_3$, kleine, weiße Prismen, zl. in Ä., Chlf., Bzl., h. A. und h. Eg., F. 243°, sehr beständig. Bei 24-stündigem Erhitzen mit 4 Tln. absolutem A. bildet sich *Dicaperinhydrat*, $C_{72}H_{122}O_7 = 2C_{36}H_{120}O_6 + H_2O$, gelatinöse, aus zarten Nadeln bestehende M., F. 227—228°. Das diesem Hydrat wahrscheinlich zu Grunde liegende *Dicaperin* erhält man, wenn man die Lsg. des Caperins in h. Bzl. rasch abdampft, worauf es sich beim Erkalten in langen, zarten Nadeln, F. 248—250°, abscheidet. Neben Caperin findet sich *Caperidin*, $C_{24}H_{40}O_2$, ll. in h. Bzl. und h. Chlf., glänzende Blättchen, F. 262°. Parmelia conspersa = Imbricaria conspersa enthält neben Usnins. geringe Mengen einer anderen *Säure*, weiße Nadeln, nach ZOPF Salazins. In Physcia stellaris fand Vf. entgegen ZOPF nur Atranorin. Vf. untersuchte weiter die sogen. „gelbe Wandflechte“ Xanthoria parietina, und ist Vf. zu der Ansicht gelangt, daß *Physciol* und *Physcianin* erst aus dem in dieser Flechte vorhandenen Atranorin entstehen. *Physcion* wird durch Erhitzen mit HJ (D. 1,7) in das entmethylierte *Protophyscion*, prächtige, grünlich metallglänzende Blättchen, F. 198°, übergeführt, das auch beim Erhitzen von Physcion mit 4 Tln. Eg. und 4 Tln. rauchender HCl im Einschmelzrohr entsteht. Bei längerer Einw. von HJ entsteht aus Protophyscion *Protophyscihydron*, $C_{15}H_{12}O_4$, identisch mit dem durch Einw. von Zinkstaub auf Protophyscion erhaltenen Körper. Ein Gemenge von Physcion ($^1/_2$ g) u. KOH (1 g) wurde im Einschmelzrohr 72 Stdn. lang mit ca. 5 ccm CH_3OH und überschüssigem CH_3J bei 50—55° stehen gelassen, das sich abscheidende rote Krystallpulver in h. Eg. gelöst, worauf beim Erkalten *α-Methylphyscion*, chromgelbe Nädelchen, F. 205°, auskrystallisierte, *β-Methylphyscion*, feurig rote, konzentrisch gruppierte Nadeln, F. 178°, ll. in A. und Ä., in Lsg. blieb. Die beiden Methylphyscione werden nach den beiden Formeln I., bezw. II. zusammengesetzt sein:

I. 

II. 

Xanthoria lychnea ergab als färbenden Bestandteil Physcion, aus Candelaria concolor gewann Vf. *Dipulvinsäure*, $C_{36}H_{22}O_9$, kleine, ziegelrote Nadeln, F. 211°, zll. in h. Eg., Bzl. und Ä., beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bildet sich *Pulvinsäureanhydrid*, $C_{18}H_{10}O_4$, schön gelbe, kleine Nadeln, F. 214°, ll. in h. Bzl., aus dem es in gelbbraunen Blättchen, F. 220°, auskrystallisiert. Sticta pulmonaria, die früher neben Usnea offizinell war, und zwar, wie Vf. in einem Citat aus SCHROEDER's Pharmacopoia universalis (1748) zeigt, bei Krankheiten der Lunge angewandt wurde, enthält *Protocetrarsäure*, $C_{30}H_{22}O_{15}$, wohl identisch mit der *Stictinsäure* von SCHNEDERMANN und KNOP (J. pr. Chem. [2] **39**. 107). In Nephromiumarten fand Vf. neben Usnins. *Nephrin*, $C_{20}H_{32} + H_2O$, zarte, weiße Nadeln, F. 168°, ll. in h. A., Ä. und Bzl., unl. in W. und KOH, nach seiner Zus. ein Diterpenhydrat. In Nephronium lusitanicum war neben Nephrin noch *Nephromin*, kleine, ockerfarbene Nadeln, ll. in A. und Ä., zl. in Bzl., wl. in PAe., F. gegen 196° unter Zers. Wahrscheinlich steht das Nephromin zu dem Physcion in derselben Beziehung, wie das

Das n-Benzoyl-α-ketobenzmorpholin, $C_{15}H_{11}O_3N$, bildet farblose Prismen, F. 93°, die von W. nicht zers. werden.

Eine Mischung von α-Äthoxybenz-p-oxazin mit Anilin erstarrt beim Stehen unter Bildung von *α-Phenylaminobenz-p-oxazin* (VIII.); farblose Prismen, F. 126°, ll. in A. Das salzs. Salz bildet farblose, vierseitige Prismen, die bei 220—223° unter Zers. schmelzen. Das Hydrojodid, $C_{14}H_{12}N_2OHJ$, bildet aus W. farblose Tafeln, F. 195—196°. Das Nitrat bildet farblose, vier- und achtseitige Tafeln, F. 147°. Das

VIII. $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2\\ |\\ N=C-NHC_6H_5\end{matrix}$ IX. $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2\\ |\\ N=C\cdot NHC_{10}H_7\end{matrix}$

Gemisch von α-Äthoxybenz-p-oxazin mit m-Chloranilin erstarrt auch bei längerem Stehen nicht. Es wurde in verd. Salzs. gelöst. Auf Zusatz von Ammoniak schied sich das *α-m-Chlorphenylaminobenz-p-oxazin*, $C_{14}H_{11}N_2OCl$, aus, das aus Bzl. in farblosen Tafeln, F. 112—114°, krystallisiert. Das salzs. Salz, $C_{14}H_{11}N_2OClHCl$, hat F. 205—207° unter Zers. Durch 18-tägige Erhitzung von α-Isopropylbenz-p-oxazin mit β-Naphtylamin in A. wurde *α-β-Naphtylaminobenz-p-oxazin* (IX.) dargest.; Blättchen (aus Bzl.), F. 154—155°. *α-Isobutylaminobenz-p-oxazin* wurde aus α-Äthoxybenz-p-oxazin und Isobutylamin als unkrystallisierbare M. erhalten; das salzs. Salz, $C_{12}H_{17}N_2OCl$, scheidet sich aus Chlf. in Flocken ab. *α-Allylaminobenz-p-oxazin*, $C_9H_6ONC\cdot NHC_3H_5$, wurde aus dem salzs. Salz durch Ammoniak als Öl abgeschieden, das schnell erstarrt und aus Lg. in farblosen Prismen, F. 63°, krystallisiert. Das salzs. Salz entsteht aus der Lsg. eines Gemisches von α-Äthoxybenz-p-oxazin mit Allylamin in Bzl. durch Fällung mit HCl-Gas; es hat die Formel $C_{11}H_{15}N_2OCl$ u. ist ll. in W. und A. (Amer. Chem. J. **20**. 555—68. Juli. New-Haven.) Bodl.

H. L. Wheeler u. **P. T. Walden**, *Die Einwirkung von Aminen auf Acylimidoester: Acylamidine.* Benzoylbenzimidoester der Formel I. bilden mit Ammoniak Verbb. des Typus II., während die Struktur III. zu erwarten wäre, wenn einfache Umsetzung der Gruppe OR mit dem Ammoniak einträte. In Wirklichkeit findet aber intermediäre Addition von Ammoniak u. nachherige Abspaltung des A. ROH statt.

I. $C_6H_5C<\begin{matrix}NCOC_6H_5\\ OR\end{matrix}$ II. $C_6H_5C<\begin{matrix}NHCOC_6H_5\\ NH\end{matrix}$ III. $C_6H_5C<\begin{matrix}NCOC_6H_5\\ NH_2\end{matrix}$

Daſs die entstehenden Verbb. die Struktur II. besitzen, folgt aus der Identität mit den nach der Methode von Pinner aus Benzonitril erhaltenen Prodd. Die Spaltung der Prodd. in Dibenzamid und Ammoniak bietet keinen Beweis für die Struktur, weil hierbei, ähnlich wie bei der B. der Verb., intermediär W. addiert wird, wobei aus Verbb. vom Typus II. oder III. das nämliche Zwischenprod. entstehen würde. In der That giebt von den zwei analog konstituierten Acylimidoestern der Benzoylbenzimidoäthylester mit W. Dibenzamid und A., der Benzoylphenylacetimidoäthylester dagegen Benzamid u. Äthylphenylacetat, weil das Zwischenprod. sich auf verschiedene Weise spaltet.

Benzoylbenzamidin, $C_{14}H_{12}N_2O$, entsteht bei Erwärmung von Benzoylbenzimidonormalpropylester in alkoh. Lsg. mit wss. Ammoniak. Die Verb. hat F. 100° und ist chemisch und krystallographisch identisch mit der aus Benzonitril durch Pinner erhaltenen Verb. Das Salz, $C_{14}H_{12}N_2OCl$, bildet farblose Prismen, F. 190°, ll. unter Hydrolyse in W. Das Chloroplatinat, $(C_{14}H_{12}N_2O\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein strohgelber Nd., F. 240°. *Benzoyläthylbenzamidin* wurde aus dem Propylester und Äthylamin in A. dargestellt; farblose Prismen aus A., F. 87—88°, identisch mit der von Lossen dargestellten Verb. Aus Benzoylbenzimidoäthylester u. Anilin in Ä. wurde *Benzoylphenylbenzamidin*, $C_{20}H_{16}N_2O$, dargestellt; schöne Rhomboeder (aus A.), F. 143°, identisch mit der von Beckmann und Sandal dargestellten Verb. Benzoylmethyl-

Kulturen von Nostoc punctiformis in einer mit passenden Mineralsubstanzen versetzten Glucoselsg. gewonnen werden. Trotzdem er im Dunkeln gezüchtet wurde war der Nostoc doch grün gefärbt. Die Unterss. der Vff. haben gezeigt, daſs das entstandene Pigment chlorophyllartiger Natur war, wie durch spektroskopische Unters. der durch Behandeln der abfiltrierten und abgesaugten Kultur mit 90%igem A. gewonnenen grünen, rot fluorescierenden Lsg. bewiesen wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 119—21. [11/7.*].) HEGER.

G. Bode, *Erwiderung auf die Abhandlung des Herrn L. Marchlewski „Zur Chemie des Chlorophylls“.* Vf. wendet sich gegen die einzelnen Punkte der Kritik, die MARCHLEWSKI (J. pr. Chem. [2] **57**. 1898; C. **98**. I. 1305) an seiner Arbeit: „Untersuchungen über das Chlorophyll“ geübt hat. So rechtfertigt Vf. den Gebrauch des Wortes „Chlorophyllan“, die von ihm der Einfachheit halber gewählte Bezeichnung „5 Chlorophyllbänder“ und kritisiert die MARCHLEWSKI'sche Methode zur Darst. von Phylloxanthin, das Vf. für ein Gemisch von Chlorophyllan und Xanthophyll, verunreinigt durch plasmatische u. andere derartige Stoffe, hält. Den Namen „Chlorophyll“ will Vf. für den hypothetischen, wahrscheinlich braunen Farbstoff reservieren, der dem Blattgrün zu Grunde liegt, und hat er nur der Kürze wegen im Verlauf seiner Arbeit „von dem grünen Farbstoff, dem Chlorophyll“, gesprochen; auch hält Vf. seine sonstigen Bemerkungen über Salze.- (Schwefels.-, Phosphors.-) Chlorophyll aufrecht. (J. pr. Chem. [2] **57**. 488—93. 30/6. [Mai.] Innsbruck.) ROTH.

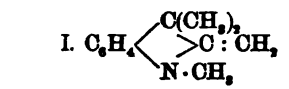
Prosper van de Kerckhof, *Über das Paraglobulin des Blutserums. Vorläufige Mitteilung.* Während das Serumalbumin nach HALLIBURTON aus drei verschiedenen Eiweiſskörpern besteht, von denen einzelne in den Blutsorten verschiedener Tierspecies fehlen, wird das Paraglobulin als einheitlich angesehen. Vf. hat das Paraglobulin aus dem Blutserum vom Rind, Schaf, Schwein und Hund teils durch Aussalzen mit Magnesiumsulfat, teils durch Halbsättigung mit Ammoniumsulfat dargestellt. Nach der fraktionierten Koagulationsmethode besteht das Paraglobulin der Säugetiere aus drei bis vier verschiedenen, die sich durch verschiedene Koagulationstemperatur und verschiedenes Drehungsvermögen unterscheiden. Die Verss., dieselben durch fraktioniertes Aussalzen zu trennen, sind im Gange. Das eine Paraglobulin ist durch Kochsalz nicht fällbar. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **35**. 562—67. Lüttich. Physiologisches Institut.) SIEGFRIED.

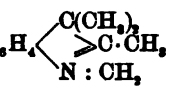
Friedrich Krüger, *Die Bestimmung des Hämoglobins im Katzenblute. Eine Bemerkung zu der gleichnamigen Mitteilung des Herrn Abderhalden.* ABDERHALDEN (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 545; C. **98**. I. 908) giebt an, daſs bisher Katzenhämoglobin noch niemals krystallinisch dargestellt und zur kolorimetr. Bestimmung des Katzenhämoglobins Hundehämoglobin verwendet worden sei. Demgegenüber weist Vf. auf die Angaben der Lehrbücher über krystallisiertes Katzenhämoglobin hin. Er selbst hat über solches berichtet (Zeitschrift für Biologie **26**. 469). Die Benutzung von Hundehämoglobin zur Bestimmung des Katzenhämoglobins sei zu verwerfen, da Katzen- und Hundehämoglobin ein sehr verschiedenes Absorptionsverhältnis haben. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 256—57. 9/7. [10/5.] Tomsk-Sibirien.) SIEGFRIED.

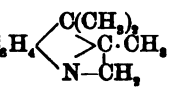
Gotthard Bulnheim, *Beiträge zur Kenntnis der Gallensäuren.* Die als Ausgangsmaterial dienende *Glykocholsäure* wurde aus Rindsgalle dargestellt, indem von dieser je 100 ccm mit etwa 10 ccm Ä. u. 4 ccm konz. Salza. vermischt u. anhaltend geschüttelt wurde. Nach 15—20 Minuten krystallisiert die Glykochols. aus, die abgesaugt und mit W. chlorfrei gewaschen, aus h. W. und schlieſslich aus verd. Essigs. umkrystallisiert wurde. Es wurden so 1,5—2% der angewandten Galle an Glykochols. erhalten. Durch Zers. der Glykochols. (50 g) durch 16-stündiges Kochen mit 200 g Ätzbaryt und 6 l W. und Ausfällen mit verd. Essigs. wurde die Chols. anfangs in

welches mit Jodmethyl bei 100° ein bei 180° schm. Jodmethylat liefert. Wird das Jodmethylat, $C_{13}H_{16}NCH_3 \cdot CH_2J$, mit heifser KOH zers., so entsteht das flüssige Hydroxyd, $C_{13}H_{16}NCH_3 \cdot CH_2OH$, dessen Goldsalz bei 144—146°, dessen Pikrat bei 159—160° schm. Wird dagegen mit kalter KOH zers., so entsteht das feste Hydroxyd, $C_{13}H_{16}NCH_3 \cdot CH_2OH$, Prismen aus A. oder Ä., F. 73—74°, welches leicht in die flüssige Verb. übergeht, dessen Pikrat bei 129—130°, dessen Chloraurat bei 164 bis 165° schm. Beide Verbb. stehen vielleicht in dem durch die Formeln VI. und VII. angedeuteten Verhältnis zu einander. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7**. I. 358—61. 19/6. Bologna. Univ.-Lab. f. allgem. Ch.) FROMM.

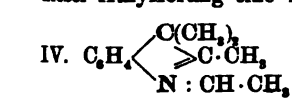
G. Plancher und **D. Bettinelli**, *Über die Konstitution der Basen, welche sich aus Indolen durch Einwirkung von Jodalkylen bilden* (vgl. S. 297). Dem sog. *Trimethyldihydrochinolin* kommt nach Vf. Formel I. zu; BRUNNER hat auch Formel II. diskutiert, Formel III. wäre gleichfalls möglich.

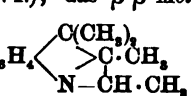


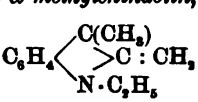




Wäre Formel II. oder III. richtig, so müfste dem sogen. Tetramethyldihydrochinolin, das durch Methylierung der Trimethylverb. entsteht, eine der Formeln IV. oder V. zukommen. Dieselbe Formel IV. oder V. müfste dann dem Produkt zukommen, welches durch Äthylierung von *β-β-α*-Trimethylindolenin entsteht, da dies analog Verb. I. gebildet ist; demnach müfste dann das Prod. der Äthylierung identisch sein mit dem sog. Tetramethyldihydrochinolin. Vff. zeigen indessen, dafs bei dieser Äthylierung eine neue Base (VI.), das *β-β-Methyl-n-äthyl-α-methylenindolin*,







entsteht, deren Jodhydrat bei 219°, deren Pikrat bei 125°, deren Benzoat bei 140° schm., und welche daher nicht mit dem sogen. Tetramethyldihydrochinolin identisch ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7**. 367—72. 19/6.) FROMM.

K. Slawinski, *Zur Konstitution der Terpene und verwandter Verbindungen. XIX. Über Pinolglykole.* Der Pinolglykol aus Dibrompinol hat dieselbe Strukturformel wie das durch Oxydation mit $KMnO_4$ aus Pinol erhaltene, ist von ihm aber durch Cistransisomerie unterschieden. Die letztere Verb. ist krystallinisch, ll. in W., A., Ä., Eg., wl. in Lg. F. aus W. 128—129°, aus Essigäther 126—127°. Die höher schmelzenden Krystalle sind monokline Tafeln, die niedriger schmelzenden rhombische Prismen (WULFF). Sublimierbar in dünnen Blättchen vom F. 128,5—129,5°. Destillierbar unter gewöhnlichem Druck. Kp. 281—282°. Der *Essigester der Verb.*, $C_{10}H_{16}O(CH_3COO)_2$, wird durch Erhitzen mit Essigsäurenhydrid erhalten. Dichter Sirup, D^{20}_{20}. 1,1360; Kp_{17}. 165—167°. Optisch inaktiv, wl. in W. Bei der Verseifung wird das aus Ausgangsglykol, Fp. 128—129°, erhalten. Mit isocyansaurem Phenyl in geschlossener Röhre erhitzt, giebt es ein Gemisch von Mono- und Diuretan, F. 151—154°. — Zum Vergleich wurde aus Silberacetat, Eg. und Dibrompinol der *Essigester* hergestellt, $C_{10}H_{16}O(CH_3COO)_2$; F. 97°; $Kp_{8,5}$. 151—152°. Beim Verseifen entsteht daraus Pinolglykol von WALLACH, F. 123—124°. Die FF. u. KpKp. der beschriebenen Verbb. ergeben zusammengestellt:

Pinolglykol aus Pinol (WAGNER)	F. 128,5—129°;	Kp_{12}.	157—158°.
„ „ Dibrompinol (WALLACH) . . .	F. 123—124°;	Kp_{12}.	158—159°.
Essigester „ Pinoglykol (WAGNER)	fl.	$Kp_{10,5}$.	154—155°.
„ „ „ (WALLACH) . . .	F. 97°;	$Kp_{8,5}$.	151—152°.

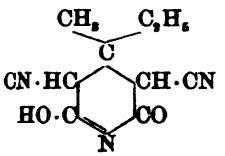
durch fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat aus dem Verdauungsgemische getrennt: 1. Protoalbumose, welche die Rk. von MOLISCH u. die Schwefelrk. nur ganz schwach gab. — 2. Deuteroalbumose, die durch Sättigen mit Kochsalz in salpetersaurer Lsg. vollkommen ausgeschieden, aber nicht gefällt wird durch Salpeters. oder Kochsalz allin, verd. Kupfersulfat, unvollkommen durch Essigs. und Ferrocyankalium. Sie giebt die Schwefel- u. MOLISCH'sche Rk. schwach, die MILLON'sche stark. — 3. Eine zweite Deuteroalbumose, die sich in Globuliten aus Lsgg., die mit Ammonsulfat gesättigt werden, abscheidet. Sie giebt die Rk. von MOLISCH sehr stark. — 4. Eine Albumose, die sowohl durch mit Ammonsulfat gesättigtes Ammoniak als Schwefels. bei einem bestimmten Alkaleszenz-, bezw. Säuregrade vollkommen ausfällt. Sie gibt in kochsalzgesättigter Lsg. mit Salpeters. eine kaum erkennbare Trübung, die wohl auf die Ggw. von Spuren anderer Albumosen zurückzuführen ist, sehr deutliche Rkn von MILLON, MOLISCH und ADAMKIEWICZ. — 5. Peptone, die sich durch Jodjodkalium in zwei Fraktionen fällen lassen, von denen die eine in A. unl., die andere l. ist. Die erstere Fraktion, durch wiederholtes Waschen und Fällen mit A. u. Ausschütteln mit Ä. jodfrei gemacht, besitzt eine schwach rötliche Farbe u. fluoresciert in wss. Lsg. grünlich. Sie ist nicht fällbar durch verd. Kupfersulfat, Salpeters., Salpeters. und Kochsalz, Essigs. u. Ferrocyankalium, aber durch Jodquecksilberkalium, Trichloressigs., Gerbs. Die Fällungen sind in der Hitze und im Überschusse der Fällungsmittel l. und scheiden sich beim Erkalten wieder aus. Gerbs. löst im Überschusse nicht. Sie enthält keinen bleischwärzenden Schwefel, giebt schwach die Rk von MILLON, nicht die von ADAMKIEWICZ, sehr intensiv die von MOLISCH und die Xanthoproteïn- und Biuretrk. Die alkohollösliche Fraktion giebt sehr schwach die MILLON'sche und MOLISCH'sche Rk., stark die Xanthoproteïn- und Biuretrk. und enthält keinen bleischwärzenden Schwefel. Gegen Alkaloidreagenzien verhält sie sich wie die alkoholunlösliche Fraktion.

II. Serumalbumin. Krystallisiertes Serumalbumin wird schneller verdaut als Eieralbumin. Das kleisterartige Acidalbumin scheidet sich hier auch bei Ggw. von Ammonsulfat nur in sehr geringen Mengen aus. Durch fraktionierte Fällung wurden erhalten: 1. Protoalbumose. Sie fällt durch verd. Kupfersulfat, Kochsalz, Salpeters. enthält viel bleischwärzenden Schwefel, giebt schwache MOLISCH'sche Rk. — 2. Eine Albumose, die eine Mittelstellung zwischen primären und Deuteroalbumosen einnimmt. Sie wird nicht gefällt durch Salpeters., verd. Kupfersulfat, unvollkommen durch Essigs. und Ferrocyankalium, reichlich durch Sättigen mit Kochsalz. Sie giebt beim Kochen mit alkohol. Bleilsg. reichlich Schwefelblei, die MOLISCH'sche Rk. nur sehr schwach. — 3. Deuteroalbumose, die sehr viel bleischwärzenden Schwefel enthält. Sie giebt die Furfurolrkk. nur sehr schwach, wird vollständig durch Jodquecksilberkalium u. Gerbs., unvollkommen durch Trichloressigs. gefällt. — 4. Eine Albumose, die durch salzgesättigte S. u. Ammoniak fällbar ist. Sie wird durch Kochsalz in saurer Lsg. und durch Ferrocyankalium und Essigs. gefällt, giebt eine sehr starke Rk. mit alkal. Bleilsg., die MILLON'sche Rk., eine kaum erkennbare Rk. mit α-Naphtol u. Schwefels. Jodquecksilberkalium u. Gerbs. fällen Ndd., die sich im Überschusse — bei Gerbs. nur zum Teil — u. in der Hitze l. Trichloressigs. fällt nicht. — 5. Peptone, durch Jodjodkalium in einen alkoholunlöslichen u. alkohollöslichen Teil trennbar. Der erstere enthält nur noch Spuren bleischwärzenden Schwefels, giebt die MOLISCH'sche Rk. sehr deutlich. Er ist durch die Alkaloidreagenzien mit Ausnahme von Trichloressigs. fällbar. Der alkohollösliche Teil enthält keinen bleischwärzenden Schwefel, giebt schwache Rk. mit α-Naphtol und Schwefels., deutliche MILLON'sche Rk., wird nicht durch die Alkaloidreagenzien mit Ausnahme von Gerbs. gefällt.

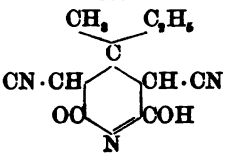
III. Serumglobulin. Die wss. Lsg. von Globulin, durch fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat aus Pferdeserum dargestellt und krystallisiert, giebt bei einem Zusatz von Salzs. bis zum Gehalte von 0,5% eine milchige Trübung u. bei der Digestion

von Äthan und kann daher mit Vorteil zur Darst. von reinem Äthan verwendet werden. Bromwasser führt die Verb. in das Dibromid III. über, welches kurze

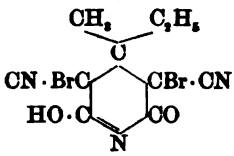
I.



II.



III.



Prismen aus W. darstellt, sich bei 175—185° zers. u. dabei alles Brom verliert, um in eine neue, noch nicht näher untersuchte Verb., F. 210°, überzugehen. (Atti R. Accad. Torino **33**. 19/6.; Sep. v. Vf. Turin. Univ.) FROMM.

Maximilian Popper, *Zur Kenntnis des Oroselons und Peucedanins.* Nach WAGNER (J. pr. Chem. **61**. 503; **62**. 275) soll das aus der Wurzel von Imperatoria Ostruthium isolierte *Imperatorin* mit dem *Peucedanin* aus Peucedanum officinale identisch sein; dem ist jedoch nicht so, denn HLASIWETZ und WEIDEL (LIEBIG's Ann. **174**. 67; C. **74**. 772) haben bereits darauf aufmerksam gemacht, daſs Imperatorin bei der Behandlung mit KOH Angelikas. abspaltet, Peucedanin dagegen nicht, und Vf. hat jetzt gefunden, daſs sogen. Peucedanin aus Imperatoriawurzeln bei der Behandlung mit Salzs. kein Oroselon liefert, was das Peucedanin aus Peucedanum mit Leichtigkeit thut. — Vf. hat aus Wurzeln von Peucedanum officinale, deren pharmakologische Unters. von HOCKAUF ausgeführt wurde, nach der Methode von HEUT (LIEBIG's Ann. **176**. 71; C. **75**. 260) Peucedanin sich selbst hergestellt; durch k. absol. Ä. gelang ihm die Zerlegung des Rohprodukt in gelblichweiſse, glänzende Nadeln vom F. 105° u. dem Kp_{17}. 276—281° u. in spitze, sechsseitige, glasglänzende, nach v. LANG anscheinend hexagonale Prismen, die unscharf bei 85—93° schmelzen. Erstere Substanz stimmte in ihren Eigenschaften mit dem Peucedanin überein, gab jedoch auf die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ stimmende Analysenzahlen, während dem Peucedanin die homologe Formel $C_{16}H_{16}O_4$ zukommt; durch das Verhalten gegen Salzs., die Bestimmung des Molekulargewichtes und den Nachweis, daſs nur eine OCH_3-Gruppe vorhanden ist, hat Vf. die Verbindung vom F. 105° als *Oroselonmonomethyläther*, $C_{14}H_{11}O_3(OCH_3)$, charakterisiert. — Das durch die Spaltung mit Salzsäure erhaltene *Oroselon*, $C_{14}H_{12}O_4$, gab, wie schon HLASIWETZ und WEIDEL beobachtet haben, nur eine Monoacetylverb. — Die bei 85—93° schm. Substanz ergab bei der Analyse auf die Formel des Oroselondimethyläthers (Peucedanin), $C_{14}H_{10}O_3(OCH_3)_2$, stimmende Werte, doch zeigte die OCH_3-Bestimmung, daſs ein Gemisch des Mono- und Dimethyläthers vorlag. (Monatshefte f. Chemie **19**. 268—79. 14/7. [10/6.*] I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.) STELZNER.

Hugo Schrötter, *Beiträge zur Kenntnis der Albumosen* (IV. Mitteilung; vergl. Monatshefte f. Chemie **14**. 612; **16**. 609; **17**. 199; C. **94**. I. 45; **95**. II. 679; **96**. I. 1280). Wie Vf. bereits mitgeteilt hat, enthält das *Pepton „Witte"* eine schwefelreichere und eine schwefelärmere Albumose, die in Form ihrer Chlorhydrate abgeschieden wurden; eine Trennung dieser beiden Substanzen war weder durch deren Salze, noch durch die Acetyl- oder Benzoylderivate erreichbar. Läſst man auf das in W. gel. Pepton Witte aus $NaNO_2$ durch Zutropfen von verd. Schwefels. entwickelte salpetrige S. einwirken, so liefert die schwefelreichere Albumose eine aus A. krystallinisch ausfallende *Säure*, $C_{108}H_{146}N_{28}O_{42}S$ (?), die in W. unl. ist, sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien l., keine Biuretrk. zeigt, im übrigen aber der von MALY (Monatshefte für Chemie **6**. 107; **9**. 255; **10**. 26; C. **85**. 362; **88**. 1005; **89**. I. 474) beschriebenen *Oxyprotsulfosäure* sehr ähnlich ist. Von dem von H. SCHIFF

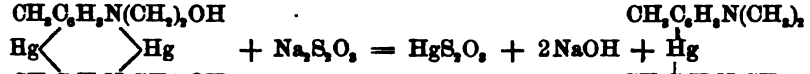
Harn werden $^1/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert, unter Zusatz von Kieselguhr mit Essigs. angesäuert und geschüttelt. Der Nd. wird abfiltriert, mit ca. 4%iger Natronlauge behandelt, der abfiltrierte gelöste Teil durch Essigs. wieder ausgeschieden und noch zweimal durch Lösen in Natronlauge u. Fällen mit Essigs. gereinigt. Der Körper war stets phosphorhaltig, wurde aus der Lsg. in 1%ig. Salz durch Ammoniak gefällt, gab die Biuretrk. koagulierte aber nicht in der Hitze. Nur das aus eitrigen Harnen dargestellte Histon koagulierte. Das Nucleohiston hat mit den Albumosen nur die Salpetersäurerk. gemeinsam, wird aber im Gegensatz zu den Albumosen von Salzs., Schwefels., verd. Essigs. und Chlorbarium gefällt. — Zum Nachweise des Nucleohistons im Harne werden 50—100 ccm des eiweifsfreien Harnes mit 4%iger Essigs. schwach angesäuert und mit 10%iger Lsg. von Chlorbarium, bis keine Trübung mehr entsteht, versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde wird der Nd. filtriert und 3—4 Stdn. mit 1%iger Salzs. digeriert. Die Fl. wird mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht u. filtriert. Ein Teil des Filtrates wird zur Biuretrk. verwendet, ein anderer mit Salzs. angesäuert u. mit Ammoniak tropfenweise versetzt. Bei Ggw. von Nucleohiston tritt eine Trübung ein. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 236—41. 9/7. [25/4.] Wien. Chem.-mkr. Lab. von MAX und ADOLF JOLLES.) SIEGFRIED.

L. Jolly, *Untersuchungen über den Harnphosphor.* Nach den Verss. von LIPINE und AUBERT (1884) existiert im Harn eine geringe Menge unvollständig oxydierten Phosphors. Der Gehalt an solchem Phosphor soll bei gewissen nervösen Zuständen vergröfsert sein. Vf. folgert aus seinen Harnunterss., dafs der durch die gewöhnliche Phosphorsäurebestimmungsmethode nicht ermittelte Harnphosphor, weder unvollständig oxydierter Phosphor, noch Phosphorglycerinsäure, sondern Phosphors. ist, welche an Metallbasen gebunden ist und aufserdem in inniger Verb. mit stickstoffhaltigen Substanzen steht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 118—19. [11/7.]) HESSE.

J. T. Halsey, *Über die Vorstufen des Harnstoffs.* Nachdem HOFMEISTER (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**. 426; C. **96**. II. 389) gezeigt hat, dafs aus verschiedenen stickstoffhaltigen und stickstofffreien Substanzen durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat bei Ggw. von Ammoniak Harnstoff entsteht, sollte nach den Vorstufen des Harnstoffes gesucht werden. Als solche wurde bei Glykokoll, Asparagins., Leucin, Leim und Eiweifs, Oxamins., zum Teil in beträchtlicher Menge gefunden, bei der Oxydation von Glykokoll aufserdem Formamid. Bei wiederholten Verss. liefs sich nicht eine B. von Cyans. aus Oxamins., Formamid und Glykokoll nachweisen, so dafs eine solche intermediäre B. bei der Entstehung des Harnstoffes nicht anzunehmen ist. — Ebenso lieferten stickstofffreie Substanzen, Glykols., Milchs., Äpfels., Weins., Pyrogallol und Aceton, bei der Oxydation in ammoniakalischer Lsg. Oxamins. und Formamid. Auch hier wurde nicht die B. von Blaus. oder Cyans beobachtet, ferner nicht das Auftreten von Aldehyden. — Während das Auftreten von Oxamins. stets bei solchen Substanzen, die Harnstoff liefern, beobachtet wurde, giebt es befremdender Weise auch solche Substanzen, die zwar Oxamins., aber keinen Harnstoff bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geben. Da Oxamins. selbst nur sehr wenig Harnstoff liefert, ist diese nicht als Vorstufe des Harnstoffes anzusehen, sondern es ist anzunehmen, dafs andere unbekannte Körper solche Zwischenglieder sind u. Oxamins. u. Formamid bei der B. dieser Substanzen nur als Nebenprodd. auftreten.

SCHWARZ (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 60; **98**. I. 951) hat nachgewiesen, dafs der Hund subkutan injiziertes oder verfüttertes oxaminsaures Salz fast nicht zersetzt, sondern gröfstenteils unverändert im Harne ausscheidet. Deshalb kann die Oxamins. nicht als normale Vorstufe des Harnstoffes gelten. Zur Prüfung derselben Frage hat Vf. Äthyloxamin verfüttert, in der Voraussetzung, dafs diese wenigstens

Lsg. von Natriumhyposulfit auf das oben erwähnte 3-Quecksilberditoluilen-4-tetramethylmerkuridiammoniumhydrat nach folgendem Schema:



Die Konstitution des 3-Quecksilberdimethyl-p-toluidins bewies Vf. durch seine Synthese aus dem 3-*Bromdimethyl-p-toluidin*, das mit 2 g Essigäther und 290 g 1½%ig. Natriumamalgam während 48 Stunden am Rückflußkühler bei 120—125° erhitzt wurde.

II. *Organische Quecksilberverbindungen des p-Toluidins.* In diesen ist das zweiwertige Radikal enthalten, das als *3-Quecksilberditoluilen-4-merkuridiammonium* bezeichnet werden kann. Sein *Hydrat*, gelbliche Blätter, F. 212—213°, zeigt stark alkal. Rk. *Acetat*, $C_{18}H_{22}N_2O_4Hg_2$, Blättchen, F. 184°, unl. in W., ll. in A., Ä. und Bzl. *Chlorid*, $C_{14}H_{16}N_2Hg_2Cl_2$, prismatische Krystalle, F. 170°, unl. in W., sl. in A. Die von Klein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 743) beschriebene Verb. ist offenbar eine Vereinigung dieses Chlorids mit dem p-Toluidinchlorhydrat, und zwar in dem Verhältnis von $C_{14}H_{16}N_2Hg_2Cl_2 + 2C_7H_7NH_2HCl$. — *3-Quecksilber-p-toluidin*, $C_{14}H_{16}N_2Hg$, Blättchen, F. 156°. Aus dem entsprechenden 3-Brom-p-toluidin diese Verb. darzustellen, gelang nicht, doch ergiebt sich ihre Konstitution aus der analogen B. des 3-Quecksilberdimethyl-p-toluidins. (Z. anorg. Ch. **17**. 276—83. 30/7. [März.] Univ. Parma.) Roth.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Em. Bourquelot u. **H. Hérissey**, *Über das Vorkommen eines auf Pektin einwirkenden löslichen Fermentes in gekeimter Gerste.* Das zu den Verss. benutzte Pektin wurde durch Digestion von Gentianapulver, welches vorher mit 80%igem sd. A. erschöpft war, mit W. bei 110° im Autoklaven gewonnen. Dieses Pektin wurde mit Lagg. verschiedener Fermente behandelt. Nur die Diastaselsg. gekeimter Gerste wirkte auf das Pektin ein, wobei reduzierende Substanzen gebildet wurden. Vff. folgern aus ihren Verss., daß die gekeimte Gerste neben Amylase u. Trehalase noch ein speziell auf Gentianapektin wirkendes Ferment enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 191—94. [18/4.*].) Hesse.

Gustav Korff, *Einfluß des Sauerstoffs auf Gärung, Gärungsenergie und Vermehrungsvermögen verschiedener Heferassen unter verschiedenen Ernährungsbedingungen.* (Forts. zu S. 441.) Bevor Vf. zu den Schlußfolgerungen übergeht, die sich aus seinen Verss. ergeben, stellt er noch einige gärungsphysiolog. Begriffe fest. Die Gesamtarbeit der Hefe setzt sich zusammen aus dem „Gärvermögen", d. h. dem Vermögen, Zucker und andere Nährstoffe zu spalten, u. dem „Vermehrungsvermögen", d. h. neue Zellen hervorzubringen. Unter „Vermehrungsenergie" ist die Vermehrung zu verstehen, welche die Zellen innerhalb der ersten 4 Tage erfahren, während mit „Vermehrungsvermögen" der Befund der Anzahl Zellen nach vollendeter Gärung, also nach 14 Tagen, bezeichnet wird. „Gärungsenergie" bedeutet die Menge Zucker, welche die Hefe nach 4 Tagen zers. hatte, während das „Gärvermögen" diejenige Zuckermenge angiebt, welche die Hefe nach beendeter Gärung zerlegt hatte.

Für die versuchten Hefen ist die „Vermehrungsenergie" bei mäßiger Luftzufuhr derjenigen ohne Luftzufuhr annähernd gleich gefunden worden, das „Vermehrungsvermögen" im ersteren Falle etwas größer. O-Zufuhr vermehrt die „Vermehrungsenergie", sowie das „Vermehrungsvermögen" wesentlich. Entzug von O-, bezw. H reduziert beides erheblich. O-Zufuhr vermindert „Gärungsenergie u. -vermögen";

Albert Brion, *Über die Oxydation der stereoisomeren Weinsäuren im tierischen Organismus.* POHL (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**. 111; C. **96**. II. 388) hat gefunden, dafs die Weins. nur zum Teil im Hunde- und Kaninchenorganismus oxydiert wird, während solche Verbb., bei deren Oxydation im Organismus möglicherweise Weins. entsteht, wie Erythrit, Bernsteins. und Äpfels., vollständig verbrannt werden. Die Verss. des Vf.'s, zu denen ein Hund verwendet wurde, sollten feststellen, wie die isomeren Weinss. sich im Organismus verhalten. Sie ergaben, dafs fast vollständig die l. Weins. und Mesoweins., am wenigstens die Traubens. oxydiert wird. Da die Traubens. in geringerem Grade oxydiert wird, als ihre Komponenten, kann sie im tierischen Organismus in diese nur zum Teil zerfallen. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 283—95. 9/7. [12/5.] Strafsburg. Physiologisch-chemisches Inst.) SIEGFRIED.

A. Kossel und **A. Mathews**, *Zur Kenntnis der Trypsinwirkung.* Die Eigenschaften der Protoaminlsgg. wurden durch Pepsinsalzs. nicht verändert, so dafs anzunehmen ist, dafs Protamin der Pepsinwirkung widersteht. Hingegen wirkte Trypsin energisch ein unter B. von Histidin, Arginin u. Lysin. Aufserdem wurde ein Silbersalz von der Zus. $C_{18}H_{35}N_7O_5 \cdot 4HNO_3 + 2AgNO_3$, erhalten. Ebenso wie die Polysaccharide durch Enzyme in Hexosen gespalten werden, zerfällt das Protamin durch das Trypsin in Hexonbasen. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 190—94. 9/7.) SIEGFRIED.

Norbert Kienzl, *Über die Ausnutzung einiger Nahrungsfette im Darmkanal des Menschen.* Es wurde die Ausnutzung von Kuhbutter, Butterschmalz, Schweineschmalz, Oleomargarin, Margarinschmalz u. Margarinbutter an einer 78 kg schweren Versuchsperson untersucht. Dabei wurden Eiweifs und Kohlehydrate in normalen Verhältnissen gegessen. Die Unters. des Kotes ergab, dafs von 200 g Margarinefett täglich 95,64%, von 100 g Butter und 140 g Schweineschmalz 97,07%, von 130 g Butter u. 70 g Butterschmalz 96,65% verdaut u. resorbiert wurden. (Österreichische Chemiker-Zeitung **1**. 198—202. Garnisonsspital. Nr. 1. A. IV. Abt.) SIEGFRIED.

Francesco Rolla, *Verhalten und Absorption der Verbindungen von Quecksilbersalzen im Magen.* Vf. glaubt, dafs Quecksilberverbb. im Magen zuerst in unlösliche Peptonate verwandelt werden, welche durch die HCl des Magens l. und resorbierbar gemacht werden sollen. (Boll. Chim. Farm. **37**. 422—23. 15/7. [Februar.] Alessandria.) FROMM.

Agrikulturchemie.

A. Mitscherlich, *Beurteilung der physikalischen Eigenschaften des Ackerbodens mit Hilfe seiner Benetzungswärme.* Vf. unterwarf eine Reihe von Bodenarten der mechanisch-chemischen Bodenanalyse und bestimmte ihre Benetzungswärme, d. h. die Wärme, welche die Böden bei ihrer Benetzung mit W. entwickelten. Es war zu entscheiden, ob diese durch ein physikalisches Mafs mefsbare Benetzungswärme einen direkten Vergleich der Bodenarten untereinander in bezug auf ihren physikalischen Wert zuläfst. Die Resultate der Unterss. sind die folgenden: Die Benetzungswärme giebt nur die „Bodenenergie" wieder. Sie hängt u. a. von der Form und Gröfse der Oberfläche u. von den spezifischen Adhäsionskonstanten der einzelnen Bodenteilchen ab. Sie ist nicht durch Hygroskopizität zu ersetzen. Sie wird den Zersetzungsstadien des Humus und der einzelnen Thonarten gerecht. Die bisherige mechanisch-chemische Analyse und die Schlämmmethode sind unzureichend; denn die Benetzungswärmen der Bestandteile, in welche die mechanische Analyse den Boden zerlegt, schwanken innerhalb bedeutender Grenzen, so u. a. beim Thon um ca. 1000%. Die Bestimmung der Benetzungswärme erfordert weit weniger Arbeit und Mühe, als die der anderen physikalischen Bodenanalysen, und läfst sich in durchaus exakter Weise ausführen. Sie steht auch mit der Klasseneinteilung der Praxis und insofern auch

Zymasevorrat in den Zellen zu erklären sei. Dieser Vorrat wird in gewissem Grade von dem N-Gehalt abhängig sein, und dieser ist nach HAYDUCK maſsgebend für die Gärkraft der Hefe. Bestimmungen des N-Gehaltes bestätigten, daſs Gärkraft und N-Gehalt der Hefen korrespondierten, und daſs mit dem N-Gehalt Gärkraft und Zymasewirkung wuchsen. Wie es nach den Verss. HAYDUCK's gelungen ist, Hefe durch passende Ernährung in einen eiweiſsreichen oder eiweiſsarmen Zustand zu versetzen, so wird es auch möglich sein, durch passende Behandlung Hefe zur Aufspeicherung von Zymase zu bringen. Daſs hierbei auch die Art der N-Ernährung von Einfluſs ist, wird neuerdings durch noch im Gange befindliche Verss. sicher. (Wchschr. Brauerei **15**. 877—78. 22/7. Lab. Vers.- u. Lehranst. für Brauerei. Berlin.)

PROSKAUER.

Alfred Jörgensen, *Über die Veredelung der Hefe.* Nach früheren Unterss., die unter Leitung des Vf.'s ausgeführt worden waren, hat sich die im praktischen Brauereibetriebe verwendete, von einer einzigen Zelle abstammende Hefe als ein Gemisch verschiedener Varietäten herausgestellt. HANSEN hat aus einer Zelle entwickelte Kulturen in der Brauerei Untergärung durchgeführt, Vf. hat es versucht, dasselbe Prinzip auch für die Obergärung zu verwerten. Das erstere Prinzip wird allgemein als richtig, das letztere als nicht verwendbar angesehen. Vf. bleibt dabei, daſs eine aus einer einzigen Zelle entwickelte Hefe die ganze Arbeit, sowohl Haupt- als Nachgärung durchzuführen vermag. Die von mehreren verschiedenen Arten zusammengesetzten u. verwendeten Mischungen von Oberhefe fungieren beim Gebrauche gar nicht als Mischungen, indem eine Art die Übermacht bekommt und schnell die vorherrschende wird. Neuerdings ist es dem Vf. gelungen, einen neuen Beweis aus der Brauereipraxis für seine Ansicht zu erbringen. Hier handelte es sich um eine Hefe, die zwei Typen enthielt, welche sich bei der Entw. wesentlich verschieden stellten. Diese beiden Typen *A* u. *B* wurden zu Massenkulturen entwickelt, welche in sachverständiger Weise in den Betrieb eingeführt wurden, um jede für sich im Groſsen, in der nämlichen Weise, wie früher die Mischung, verwendet zu werden. *A* war im stande, die Gärungen in zufriedenstellender Weise und mit dem gleichen Resultat, wie die früher benutzte Mischung, durchzuführen, während *B* ganz unbrauchbar war.

Eingehendere Unterss. haben dargethan, daſs immer wieder Mischungen verschiedener Varietäten entstehen, wenn man die Einzellenkultur in die Praxis einführt. Daher ist es ganz überflüssig, sich mit dem Problem der Darst. künstlicher Mischungen zu beschäftigen. Während des Kampfes bei der Anpassung an die gegebenen Verhältnisse werden die Zellen in natürlicher Weise verschiedene Eigenschaften annehmen, und es hat sich ergeben, daſs es für einige dieser Zellen möglich ist, neu erworbene Eigenschaften eine Zeitlang zu bewahren. Die Umbildung einer Hefenmasse unter günstigen Verhältnissen kann derselben diejenigen Eigenschaften der Art verschaffen und erhöhen, auf welche man besonders Wert legt, also die Hefe „veredeln." Dies bezieht sich nicht nur auf die Gärung und Klärung nach der Hauptgärung, sondern auch auf die aromagebenden Eigenschaften der Hefe. (Z. ges. Brauw. **21**. 379—82. Gärungsphysiol. Lab. Kopenhagen.)

PROSKAUER.

William P. Mason, *Ein neuer Bakterienzähler.* Zum Verständnis des App., der es sowohl ermöglicht, die Schale gegen die linierte Platte festzustellen, und so ein doppeltes Zählen gleicher Kolonien vermeidet, als auch die Verwendung einer „MIGUEL"-Flasche gestattet, muſs auf die Abbildung im Orginal verwiesen werden. Der App. ist bei EIMER und AMEND, 211 Third Avenue, New-York City, erhältlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 507—8. Juli. 15/3.)

POSNER.

Campbell Mc Clure, *Über einen in der Milch gefundenen Bacillus.* Vf. beschreibt die morphologischen und biologischen Eigenschaften eines diphtherieähnlichen

Pflanzen durchaus unschädlichen Weise zugeführt. Eine Reihe von Versuchsresultaten, welche, in einer Tabelle zusammengestellt, von den Vff. mitgeteilt werden, legen dar, wie die Diffusion ziemlich regelmäfsig fortschreitet. Die Schnelligkeit ist der Anzahl der Metallpapierhüllen proportional. Man ist also im stande, die Diffusion so zu regeln, dafs sie innerhalb 14 Tagen oder innerhalb 3 Monaten verlaufen kann. Auch wechselt die Diffusionszeit mit dem Gehalt der Tabletten an Kaolin etc. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 651—55. 20/7.) HESSE.

A. Sempolowski, *Düngungsversuche mit Phosphorit- und Thomasphosphatmehl.* Vf. stellte im Felde auf durch Holzkästen von 1 qm Gröfse abgeschlossenen Parzellen Düngungsverss. mit Phosphoritmehl und Thomasschlackenmehl an, und zwar auf lehmigem Sandboden und auf Moorboden. Als Versuchspflanze diente HEINE's verbesserte Chevaliergerste. Die sämtlichen Parzellen erhielten eine Düngung mit Kainit und die Parzellen mit lehmigem Sand eine solche mit gebranntem Kalk und Chilesalpeter. Die Verss. ergaben, dafs das aus nicht krystallisierten Phosphoriten hergestellte Phosphoritmehl bei rationeller Anwendung in entsprechender Weise den Ernteertrag erhöhen kann. Das Thomasschlackenmehl ergab zwar auf Moorboden einen höheren Ertrag, jedoch erwiesen sich die Phosphorite auch wirksam. Ein abschliefsendes Urteil über die rentable Verwendung der Phosphorite will Vf. erst auf Grund eingehender Feldverss. in den verschiedenen Gegenden nach einheitlichem Plan abgeben. (Ztschr. landw. Vers.-Wes. Österr. **1**. 267—76. Sobieszyn. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Jos. Hanamann, *Düngungsversuche zu Gerste.* Die in Metallgefäfsen ausgeführten Verss. bezweckten, einen Beitrag zu liefern zur Lösung der Frage, zu welchem Zeitpunkt zweckentsprechend die Thomasphosphatdüngung erfolgt. Vf. kommt zu dem Schlufs, dafs die Frühjahrsdüngung mit Thomasschlacke zu Sommerungen nur bei Sandböden und lehmigen Sandböden oder Moorböden zu empfehlen ist, nicht aber bei Lehm- oder Thonböden, und zwar in einer Menge, welche doppelt so grofs sein mufs, als die Phosphorsäuregabe im Superphosphat. (Ztschr. landw. Vers.-Wes. Österr. **1**. 277—85. Lobositz. Fürstl. Schwarzenberg'sche Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Alexandro Hébert und **G. Truffaut**, *Über die Anwendung von Dünger in der Gartenkultur.* Vff. berichten über Düngungsverss. mit Dracoena Bruanti und legen die Wichtigkeit der Anwendung eines der Zus. der betreffenden Pflanze entsprechenden Düngers für die Erzielung einer gröfseren Ausbeute dar. Aus den in der Arbeit mitgeteilten Analysen über die Zus. einer nicht behandelten u. einer mit 25 g eines Gemenges von KNO_3, NH_4Cl, Ammoniumphosphat, Magnesium- und Eisensulfat behandelten Dracoena Bruanti geht hervor, dafs die prozentische Zus. der behandelten u. nicht behandelten Pflanzen identisch ist, mit Ausnahme des Gehaltes an Schwefel, Thonerde u. Natron. Der Einfluſs des Düngers war ein deutlich sichtbarer, die behandelten Pflanzen waren stärker u. grüner, als die nicht behandelten. Der Marktwert der ersteren war doppelt so groſs, als der der letzteren. Die Assimilation war also bezüglich des relativen Wertes nicht verändert, dagegen bezüglich des absol. Wertes verdoppelt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1831—34. [20/6.*]; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 644—51. 20/7.) HESSE.

H. Wislicenus, *Resistenz der Fichte gegen saure Rauchgase bei ruhender und bei thätiger Assimilation.* Vf. baute sich für seine Verss. ein in freier Lage befindliches, dem Licht hinreichend Zugang gewährendes Glashaus von 6800 l Inhalt, in welchem die Nacht- und Tagverss., bezw. Winter- u. Sommerverss. angestellt wurden. Die Rauchgase wurden durch Verbrennen einer Lsg. von CS_2 in A. erzeugt. Vf. fand, dafs die Fichte gegen chronische Rauchbelästigungen bei Nacht ebenso wie im

Nr. 34; C. **97**. II. 671) vom Organismus resorbiert wird und als solches oder in seinen Abbauprodd. zur Ausscheidung gelangt. Orthoform ist p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylester u. giebt demnach eine Anzahl von Rkk., die für die Amidophenolgruppen charakteristisch sind. Chlorkalk erzeugt in seiner wss. Lsg. violette Färbung, in stärkerer Konzentration einen Nd., der zuerst violett, dann gelbbraun bis braun ist; CrO_3 liefert eine schwarzrote Färbung, $FeCl_3$ zuerst eine violette, dann rotbraune Färbung. Ebenso läfst sich durch Überführung in Diazo- oder Azoverb. der Nachweis der Verb. führen. Im Harn befindliches Orthoform läfst sich namentlich mit der CrO_3-Rk. nach Entfärben der Fl. mit Tierkohle feststellen. Orthoform und Orthoformharn liefern auch die von JOLLES für den Nachweis des Paramidons angegebene Rk. mit alkoh. Jodlsg. Orthoformgaben veranlafsten eine beträchtliche Vermehrung der Ätherschwefelss. im Harn; wahrscheinlich verläfst das Amidophenol mit H_2SO_4 gepaart den Organismus. Orthoform, per os verabreicht, erscheint zum Teil im Harn wieder, und zwar sehr schnell, woraus zu schliefsen ist, dafs es bereits im Magen resorbiert wird. Die Verb. wirkt ferner fäulniswidrig, da Lsgg. von Eiweifs beim Stehen bei Ggw. von Orthoform weder Phenole, noch Indol enthielten. Harn, in dem die Verb. sich befindet, kann tagelang stehen, ohne sich ammoniakal. zu zers. (Dtsch. med. Wchschr. **24**. Nr. 26. 405—7. Berlin. I. Med. Univ.-Klinik.)
PROSKAUER.

O. Voges und **B. Proskauer**, *Beiträge zur Ernährungsphysiologie und zur Differenzialdiagnose der Bakterien der hämorrhagischen Septikämie.* Die verschiedenen hämorrhagischen Septikämiebacillen vermögen alle auf sonst schwefelfreien Nährböden aus schwefelhaltigen Handelspeptonsorten, wie namentlich aus dem Peptonum WITTE, Schwefelwasserstoff und dessen Derivate zu entwickeln; bei Ggw. von Ammonsulfat trat auch in peptonfreien Nährlsgg. die Schwefelwasserstoffrk. ein. Die Indolbildung fand nur auf peptonhaltigen Nährsubstraten statt, und zwar bei der Mehrzahl von Arten der Septikämiebacillen. Die Quantität des erzeugten Indols schwankte nach der verwendeten Peptonsorte. So erwies sich das Peptonum e carne von KOENIG sehr geeignet für die Peptonabspaltung, am wenigsten das Drüsenpepton von KÜHNE und Caseïnnatron. Eine Reduktion von Nitraten zu Nitriten konnte bei einzelnen Arten zwar hin und wieder beobachtet werden, jedoch war dieselbe in allen Fällen nur äufserst gering. Die Bacillen der Schweinepest zerlegten, unter B. von CO_2 und H_2 und Erzeugung von S., wahrscheinlich Butters., Traubenzucker, Mannose, Lävulose, Rohrzucker, Milchzucker, Raffinose, Dextrin, Stärke, Glycerin, Adonit, Dulcit und Mannit, diejenigen der Hogcholera vergärten von den ebengenannten Verbb. Traubenzucker, Lävulose, Maltose, Dextrin, Glycerin, Dulcit und Mannit und die Bakterien der Swine plague nur Traubenzucker. Alle übrigen geprüften Bakterienarten brachten keine Gärung unter Gasentw. hervor. Zu erwähnen ist noch, dafs bei der Vergärung der genannten Verbb. durch Schweinepestbacillen ein in alkal. Lsg. auftretender, fluoreszierender Farbstoff erzeugt wird, der etwa nicht als Prod. der Einw. des Alkalis auf die Zuckerart anzusehen ist. Die keine Gärung erzeugenden Septikämiebacillen vermögen das Nährsubstrat nicht sauer zu machen, wie die gärungsfähigen Bacillen. Durch ihr Verhalten gegen Kohlehydrate läfst sich eine Diagnose einzelner Gruppen der Septikämiebakterien bewerkstelligen. (Z. Hyg. **28**. 20—32. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.)
PROSKAUER.

Julius Pohl, *Über Synthesenhemmung durch Diamine.* I. Toxikologisches über Diamine. Das Äthylendiamin ruft bei 1,5 kg schweren Kaninchen in Dosen von 1 g subkutan injiziert anfangs keine Symptome hervor. Gröfsere Gaben (2 g) bewirkten nach mehreren Stunden Anfälle klonischer Krämpfe, dann centrale motorische Lähmungen der Extremitäten. Bei einem 2,5 kg schweren Hunde bewirkte intravenöse Injektion von 1 g Äthylendiamin allmählich zunehmende Blutdrucksenkung,

Apparate oder auch Natronkalk-, bezw. Bariumhydroxydröhren zur Absorption der Kohlens. verwendet. Jedenfalls zeigen die Versuche, daſs das Einschalten des mit Schwefels. gefüllten Kaliapparates keinen Vorteil bietet, indem der durch die äuſsere Kondensation bedingte Fehler eventuell gröſser ist, als der vom Verlust an Feuchtigkeit herrührende. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 528—34. Juli. [2/6.] Philadelphia. Lab. of the Keystone Saw Works.) POSNER.

A. G. Woodman, *Eine Methode zur Bestimmung von organischer Substanz in Wasser*. Der gewöhnlichen Bestimmungsmethode organischer Substanz mit Kaliumpermanganat haften zwei Fehler an: 1. sind die erhaltenen Resultate nur relativ u. geben nicht die absolute Menge kohlenstoffhaltiger Verbb.; 2. sind die relativen Resultate nur dann von Wert, wenn die verschiedenen auf diese Weise verglichenen organischen Verbb. in ihrer Zusammensetzung praktisch identisch sind. Verschiedene Arten von organischen Verbb. kann man dadurch unterscheiden, daſs man einmal mit Kaliumpermanganat und einmal mit Chroms. oxydiert und das Verhältnis der so in beiden Fällen für Sauerstoffverbrauch erhaltenen Zahlen zu einander in Betracht zieht. Diese von BARNES angegebene Methode modifiziert der Vf. Mit Permanganat titriert man nach KUBEL's Methode in heiſser, saurer Lsg., kocht genau 5 Min., läſst 1 Min. erkalten, setzt Oxals. hinzu und dann wieder Permanganat bis zur Rosafärbung. Zur Titration mit Chroms. benutzt man eine Lsg. von 6,2 g Kaliumdichromat und 50 ccm kons. Schwefels. zu 1 l und eine Lsg. von 18 g krystallisiertem Eisenvitriol u. 100 ccm Schwefels. zu $^1/_2$ l W. Man erhitzt mit der Chromsäurelsg. eine Stunde im sd. Wasserbade, setzt dann 10 ccm Eisenlsg. zu, gieſst in $^1/_2$ l k. W. und titriert mit $^1/_{100}$ N.-Permanganat. Es muſs zugleich immer ein blinder Vers. mit W. gemacht werden, das frei von organischer Substanz ist. Hat man für beide Titrationen die gleiche Permanganatlsg. angewandt, so können die verbrauchten Kubikzentimeter direkt in Proportion zu einander gesetzt werden als „Sauerstoffverhältnis“. Es zeigt sich, daſs dies Verhältnis bei mit Abwässern verunreinigtem W. stets unterhalb 0,6, bei moorigem W. dagegen höher liegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 497—501. Juli. [20/4.] Massachusetts Institute of Technology.) POSNER.

André Job, *Maſsanalyse in alkalischer Lösung mit einem Ferroreduktor*. Das Natriumpyrophosphat hat die Eigenschaft, verschiedene Ferrosalze zu lösen, ohne sich zu färben, und auch nach der Oxydation mit Jod oder $KMnO_4$ bleibt die Fl. farblos. Die Lösung wirkt energisch reduzierend auf FEHLING'sche Lsg., Gold- und Silbersalze ein. Da die Lsg. sehr leicht oxydierbar ist, bereitet man sich für jede Operation das nötige Quantum derselben. Hierzu nimmt man eine bestimmte Menge einer titrierten, ammoniakalischen Ferrosulfatlsg., deren Titer sich nur sehr langsam ändert, und schüttet sie in einen Überschuſs von Natriumpyrosulfat. Dann wird das zu oxydierende Prod. zugesetzt u. der Rest des Reduktors mittels Jod bestimmt. — Das Natriumpyrosulfat liefert auch ein sehr empfindliches Reagens auf Eisen. Es l. sehr leicht Eisensulfid. Enthält eine Lsg. Spuren von Eisen, so genügt es, einige Tropfen der Lsg. in Natriumpyrosulfat zu geben und einige Blasen H_2S einzuleiten. Die Lsg. wird dann durch das entstehende Eisensulfid grün. Das Reagens ist ebenso empfindlich wie Kaliumsulfocyanat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 59—60. [4/7.] Chem. Lab. der Ecole Normale supérieure.) HESSE.

Ed. Ackermann, *Über die Prüfung der Milch auf Nitrate*. Vf. hat gefunden, daſs reine Milch keine Nitratrk. giebt. Die Ggw. von Nitraten in der Milch hat ihren Grund im Zusatz von nitrathaltigem W. Zur Unters. wurde die MÖSLINGER'sche Methode mit einigen Modifikationen angewendet: 10 ccm Milch werden in einem Reagensglas mit 2 Tropfen 20%ig. $CaCl_2$-Lsg. durchgeschüttelt, dann in ein auf 50° erwärmtes Wasserbad gestellt und noch 10 Minuten lang im sd. Wasserbade erhitzt.

Von dem erhaltenen klaren Serum läßt man alsdann $^1/_2$ ccm tropfenweise in 2 ccm auf einem Uhrglase befindliche Diphenylaminlsg. fallen, ohne zu mischen. Bei Ggw. von Nitraten entsteht dann innerhalb einiger Minuten ein blauer Ring, bei Abwesenheit derselben ein bräunlicher Fleck. Die Diphenylaminlsg. stellt man dar durch Auflösen von 0,02 Diphenylamin in 20 ccm verd. H_2SO_4 (1 + 3) und Auffüllen auf 100 ccm mit reiner N-freier konz. H_2SO_4. Die Probe ist sehr empfindlich und wird schon durch sehr wenig nitrathaltiges W. (z. B. durch das in manchen Gegenden gebräuchliche Zugeben des zum Ausspülen der Eimer benutzten W. zur Milch) hervorgerufen, so daß bei Beurteilung einer Fälschung hiernach große Vorsicht geboten ist. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 285—87. 9/7. Genf. Kantonales Lab.) v. Soden.

J. Cavalier, *Maßanalyse eines Gemenges saurer Phosphorsäureester mit Phosphorsäure.* Ein Gemenge von Phosphors. mit den beiden Estern PO_4RH_2 und PO_4R_2H desselben Alkohols (Äthyl-, Methyl- oder Allylalkohol) kann volumetrisch analysiert werden, auf Grund folgender Thatsachen: 1. Der saure Diester R_2HPO_4 reagiert gegen Methylorange und Phenolphtaleïn sauer. Nach Zusatz von 1 Mol. Alkali regiert er gegen diese Indikatoren neutral. — 2. Der saure Monoester RH_2PO_4 wird bei Zusatz von 1 Mol. Alkali neutral gegen Methylorange, bei Zusatz eines zweiten Mol. gegen Phenolphtaleïn. Das auf diesem Wege entstehende neutrale Ba-Salz ist l. in W. — 3. Phosphors. wirkt gegen die Farbstoffe in gleicher Weise wie der wenige Ester. Zur Titration müssen die von Joly (C. r. d. l'Acad. des sciences **94**. 529 u. **102**. 316) angegebenen Bedingungen eingehalten werden.

Hat man ein Gemenge der drei SS. R_2HPO_4, RH_2PO_4 u. H_3PO_4, so setzt man in der Kälte titrierte Barytlsg. zu. Der Umschlag von Methylorange zeigt die Menge der gesamten drei SS. an. Dann wird die Titration in der Wärme bis zum Umschlag des Phenolphtaleïns fortgesetzt, wodurch die Menge der beiden mehrbasischen SS. angegeben wird. Die S. R_2HPO_4 befindet sich dann als Ba-Salz in Lsg., die Phosphors. ist in Form des unl., kryst. Dibariumsalzes vorhanden, welches abfiltriert wird. Der Nd. und die Fl. werden mit titrierter HCl versetzt, bis man klare, gegen Methylorange sauer reagierende Lsgg. erhält. In beiden Lsgg. wird die mehrbasische S. durch Bestimmung derjenigen Menge Alkali, welche zum Übergang von der Neutralität gegen Methylorange bis zur Neutralität gegen Phenolphtaleïn notwendig ist, ermittelt. Zur Kontrolle muß die Summe der beiden so getrennt gefundenen Mengen gleich der Gesamtmenge der mehrbasischen SS. sein, welche bei der ersten Titrierung gefunden wurde. Eine Änderung der Zus. der Fll. durch Verseifung der sauren Ester findet bei dem Verf. nicht statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 60—61. [4/7*.].) Hesse.

Henri Lasne, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure.* Vf. teilt die Befürchtungen von Vignon (Seite 132), daß die Fällungen sehr phosphorsäurearmer Lsgg. nicht vollständig seien, nicht. Wenn die Fällung nicht sofort erfolgt, so genügt es, die Fl. nach dem Umrühren über Nacht stehen zu lassen. Dann ist die gesamte Phosphors. ausgefällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 62—64. [4/7*.].) Hesse.

Léo. Vignon, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure.* Vf. giebt die Richtigkeit der Darlegungen von Lasne (vorst. Referat) zu u. hält nur aufrecht, daß in der Schnelligkeit der Ausfällung der gesamten Phosphors. Unterschiede stattfinden, je nachdem die S. in größeren oder kleineren Mengen vorhanden ist. Zur Beschleunigung der Analyse kann das vom Vf. angegebene Verf. der getrennten Best. von Vorteil sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 191. [18/7*.].) Hesse.

G. Morpurgo u. Alfred Brunner, *Über die Anwendung der mikrobiologischen Reaktion zum Nachweise des Arsens in Teerfarbstoffen.* Vff. empfehlen zum Nachweise von sehr geringen Mengen von Arsen das Verf. von Gosio (Rivista d'igiene e sanità

publ. Turin 1892) in folgender Ausführung: Eine Kartoffelschnitte wird in einen cylindrischem Glase mittels eines dünnen Glasstabes befestigt, so daſs man sie herausziehen kann. Die Röhre wird dann mit der Schnitte sterilisiert und letztere mit Penicillium brevicaule geimpft. Nach 48 Stunden bei 35° hat sich die Kultur üppig entwickelt. In eine zweite Röhre werden 5 g des zu untersuchenden Farbstoffes mit 2 g Weinstein gemischt gebracht, mit W. zu einem Brei verrieben und sterilisiert. Die Kultur des Penicilliums wird dann in die Farbstoffröhre gebracht, so daſs die Kartoffel das Farbstoffgemisch berührt. Bei Ggw. von Arsen entwickelt sich im Brutofen ein mehr oder weniger intensiver Knoblauchgeruch. Bei 0,001% Arsens. tritt derselbe nach 24 Stunden, bei 0,01% nach 4 Stunden auf. An Empfindlichkeit ist diese Probe der MARSH'schen überlegen. Andere Schimmelpilze, als der genannte, geben die Rk. teils undeutlich, teils gar nicht. (Österr. Chem.-Ztg. **1**. 167—69. 1/7. Triest.) MEYER.

George Auchy, *Notiz über Drown's Methode zur Siliciumbestimmung im Stahl.* Bei der Siliciumbestimmungsmethode von DROWN werden stets zu niedrige Werte gefunden, weil die sich ausscheidenden Eisensalze gelatinöse Kiesels. umschlieſsen und so deren Dehydratation verhindern. Man kann diesen Fehler vermeiden, wenn man, anstatt mit Salpeters. und Schwefels., mit Königswasser und Schwefels. schnell eindampft, indem dann die Eisensalze sich erst ganz zuletzt ausscheiden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 547—49. Juli. [24/5.] Philadelphia. Lab. of the Keystone Saw Works.) POSNER.

G. Romijn, *Zur mikrochemischen Auffindung des Magnesiums.* Vf. empfiehlt den Zusatz von Citronens. bei dem mikrochemischen Nachweis des Mg als Ammoniummagnesiumphosphat. Man fügt zu 1 Tropfen der zu untersuchenden Lsg. nicht zu wenig Citronens. in Pulverform, übersättigt die Mischung mit NH_3 u. dampft über freier Flamme zur Trockene ein. Den Rückstand löst man in verd. NH_3 (1 : 10) und bringt ein Körnchen Dinatriumphosphat in die Fl., worauf nach einigen Sekunden die Krystallisation beginnt. Bei jeder Verdünnung erscheinen die von BEHRENS erwähnten, hemimorphen Krystalle und mit diesen andere, von höchst charakteristischer, nebenstehender Form (Fig. 26). Die Anwesenheit von Metallen der Eisengruppe hindert die Rk. nicht, nur die Ggw. von viel Zn stört den mikrochemischen Nachweis des Mg. (Z. anal. Ch. **37**. 300—1. 6/7.) DÜSTERBEHN.

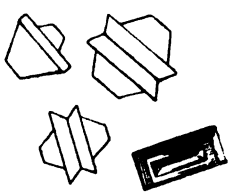


Fig. 26.

F. S. Havens, *Trennung von Aluminium durch Salzsäure.* Vf. suchte die für die Trennung des Al von Eisenoxyd u. Beryllerde erprobte Methode (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **4**. 111; C. **97**. I. 263) zu verallgemeinern. Es ergab sich, daſs Al u. Zn mit groſser Genauigkeit durch Salzsäuregas in wss. ätherhaltiger Lsg. voneinander getrennt werden können. Ebenso befriedigende Resultate wurden bei der Trennung des Al von Cu, Hg und Bi erreicht. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **6**. 45—48.) HAZARD.

Harry Brearley, *Trennungen mit Alkalichromaten.* Aus einer neutralisierten, d. h. mit Ferrihydroxyd gesättigten Lsg. von Ferrichlorid wird das Eisen vollständig schon durch wenig Kaliumchromat gefällt, und der Nd. ist in Essigs. unl. Um Thonerde aus einer ähnlichen Lsg. in Aluminiumchlorid auch nur teilweise zu fällen, ist eine weit gröſsere Menge Kaliumchromat nötig; der Nd. l. sich leicht in Essigs. Trotzdem gelingt es nicht, Eisen von Thonerde durch Kaliumchromat zu trennen, weil, wenn beide Metalle in der Lsg. vorhanden sind, das Eisen schwerer fällt und

das Aluminium immer mitgerissen wird. Es l. sich Ferrihydrat in Aluminiumchlorid und Aluminiumhydrat in Ferrichlorid. Daher rührt es, dafs die Fällbarkeit der Verbb. beider Metalle eine andere ist, wenn beide vereint, als wenn sie getrennt sind. Dagegen gelingt es sehr gut, das Eisen vom Nickel durch Fällung mit Kaliumchromat zu trennen, und diese Fällung hat zuweilen Vorteile vor der Acetattrennung. Das Nickelchromat wird auch beim Erhitzen nur in sehr geringer Menge gefällt und ist in Essigs. all. Das Eisenchromat ist darin ganz unl. Die Fällung erfolgt ebenso wie durch Acetat. Auch die Trennung des Eisens vom Kupfer durch Chromat ist besser als die Trennung durch Acetat. (Chem. News **78**. 14—16. 8/7. Totley bei Sheffield.) BODLÄNDER.

Paul Lehnkering, *Über Gehaltsbestimmungen von Eisen- und Manganerzen.* Handelt es sich um die Eisenbestimmung in Erzen, die u. a. organische Subst., unl. Schwefelverbb., unl. Oxyde und Silikate, Titan-, Arsen- und Kupferverbb. enthalten, so können bei der Analyse derselben nach den üblichen, abgekürzten Verf. Schwierigkeiten entstehen. Die 3 gebräuchlichsten Methoden der Titration, mit $SnCl_2$, mit $KMnO_4$ in der durch Zn reduzierten schwefelsauren Lsg., u. in der nach REINHARDT vorbereiteten Lsg. geben, vorausgesetzt, dafs der Titer genau bestimmt, nur dann gleich scharfe Resultate, wenn alles im Erz befindliche Fe sich in geeigneter Form in Lsg. befindet, und kein anderer Körper, als Fe, die Titerlsg. beeinflussen kann. Ist sämtliches Fe in geeigneter Form in Lsg. gebracht, was nur völlig gelingt, wenn man den nach dem Digerieren des Erzes mit HCl von der D. 1,19 — bei den Zinnchlorürmethoden unter Zusatz einer konz. $SnCl_2$-Lsg. im Überschufs — verbleibenden Rückstand mit kohlens. Natronkali schm. und die salzs. Schmelzlsg. mit der Hauptlsg. vereinigt, so sind noch folgende Punkte zu beobachten. Arsenhaltige Lsgg. dürfen nur nach dem Entfernen des As, kupferhaltige Lsgg. ohne Entfernung des Cu nur nach der Zinkmethode, titanhaltige Lsgg. aber nie nach der Zinkmethode titriert werden. Vorhandene Nitroverbb., entstanden durch Verwendung von Salpeter zur Oxydation von Schwefelkies beim Schmelzen des Rückstandes beeinflussen alle 3, organische Substanzen die Zink- und REINHARDT'sche Methode.

Bei allenfalls nötig werdenden Schiedsanalysen schlägt Vf. folgendes Verf. vor: In etwa 5 g des äufserst fein zerriebenen u. zur Entfernung der Feuchtigkeit 1 Stde. bei 100° getrockneten Erzes wird durch ½stündiges Glühen in einem Porzellantiegel über einer Bunsenflamme die organische Substanz zerstört und der Tiegelinhalt in einem Erlenmeyerkölbchen von ca. 350 g Inhalt mit 60 ccm HCl von der D. 1,19 4 Stunden lang auf dem Wasserbade digeriert. Die M. wird alsdann zur Trockne gedampft, mit HCl wieder aufgenommen, mit 100 ccm h. W. verd., filtriert und der Rückstand mit HCl und h. W. ausgewaschen. Der Rückstand wird jetzt nach dem Veraschen des Filters im Platintiegel durch Schmelzen mit 5 g kohlens. Kalinatron und etwas Salpeter aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze in HCl gel. und die Lsg. unter Zusatz von etwas H_2SO_4 zur Trockne gedampft, der Rückstand mit verd. HCl wieder aufgenommen, die Fl. filtriert und im Filtrat das Fe durch NH_3 gefällt. Der mit h. W. gut ausgewaschene Nd. wird auf dem Filter in h., verd. HCl gel. und die Lsg. mit der Hauptlsg. des Erzes vereinigt. In den vereinigten Lsgg., die sämtliches Fe enthalten und frei von Nitraten sind, wird etwa vorhandenes As und Cu durch H_2S ausgefällt, im Filtrat der H_2S durch Kochen entfernt u. die Fl. mit $KClO_3$ oxydiert. Die vom überschüssigen Cl befreite u. auf 15° abgekühlte Lsg. wird auf 500 ccm aufgefüllt und unter Ausschlufs der Zinkmethode in ihr das Fe titrimetrisch bestimmt.

Die Manganbestimmungen auf titrimetrischem Wege, insbesondere das VOLHARD-WOLFF'sche und das HAMPE'sche Verf., hält Vf. für nicht ganz einwandsfrei u. empfiehlt deshalb die gewichtsanalytische Bestimmung als Schwefelmangan. Das

Aufschliefsen des unl. Rückstandes ist auch hier unumgänglich notwendig. Das Trocknen der Manganerze erfolgt zweckmäfsig bei 120°.

Da bei der **Kieselsäurebestimmung** aufser auf unl. Sulfate, auch auf Titans. Rücksicht zu nehmen ist, so digeriert Vf. 1 g trockenes Erz mit 15 ccm HCl von der D. 1,19, dampft die M. unter Zusatz von etwas H_2SO_4 zur Trockne, erhitzt den Rückstand ½ Std. lang auf 150°, nimmt ihn mit verd. HCl wieder auf, filtriert und glüht. Der Glührückstand wird dann mit 3 g sauren, schwefels. Kalis aufgeschlossen und der erkalteten Schmelze die Titanverbb. durch k. W. entzogen. Auf dem Filter bleiben nach dem Auswaschen erst mit k. W., dann mit h., verd. HCl Kiesels. und unl. Sulfate zurück, die geglüht und mit Flufss. und H_2SO_4 im Platintiegel behandelt werden. (Z. öffentl. Ch. **4**. 459—64. 8/7. [2/6.] Duisburg.) Düstern.

F. A. Gooch und **M. Austin**, *Über den Oxydationszustand des Mangans beim Ausfällen nach dem Chloratverfahren.* (Z. anorg. Ch. **17**. 253—63. — C. **98**. I. 1203.) Arendt.

F. A. Gooch und **M. Austin**, *Die Bestimmung des Mangans als Sulfat und als Oxyd.* (Z. anorg. Ch. **17**. 264—71. — C. **98**. I. 1150.) Arendt.

M. Austin, *Über die Bestimmung von Mangan als Carbonat.* (Z. anorg. Ch. 17. 272—76. — C. **98**. II. 65.) Arendt.

Allen P. Ford u. **J. M. Bregowsky**, *Gebrauch der Fluorwasserstoffsäure bei der Bestimmung von Mangan in Eisen und in Erzen.* Der Gebrauch der Fluorwasserstoffs. für die Best. von Mangan in siliciumreichen Eisen ist nicht neu, doch erforderte deren Anwendung in der früheren Form ein zeitraubendes Eindampfen. Man verfährt nach den Verss. des Vf.'s praktisch folgendermafsen: Das Eisen wird gelöst und das Mangan wie gewöhnlich mit Kaliumchlorat gefällt, dann setzt man je nach der vorhandenen Siliciummenge mehr oder weniger Fluorwasserstoffs. hinzu und kocht einige Minuten bis zur Verjagung derselben. Zur Sicherheit setzt man dann noch einmal Kaliumchlorat zu. Auf diese Weise wird zugleich der Graphitkohlenstoff fast vollständig oxydiert, weil die ihn sonst einhüllende Kiesels. entfernt ist. Bei der Untersuchung von Erzen wird durch den Zusatz der Fluorwasserstoffs zugleich bewirkt, dafs die Fällung des Mangandioxyds sofort eine vollkommene ist u. nicht, wie sonst, wiederholt zu werden braucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 504—6. Juli. 13/5.) Posner.

W. E. Garrigues, *Die Bestimmung von Blei in Legierungen.* Man kann das Blei aus neutraler oder essigsaurer Lsg. als Chromat fällen, wobei zugleich Kupferchromat mit niederfällt. Da letzteres leicht in Ammoniak l. ist, Bleichromat von diesem aber nicht angegriffen wird, so kann man hierauf eine Trennung des Bleies von den anderen Metallen gründen. Man setzt zu der salpetersauren Lsg. des Bleies und Kupfers Kaliumbichromat und einen bedeutenden Überschufs von Ammoniak. Man erhitzt, bis die obere Fl. klar ist, u. filtriert durch einen Gooch'schen Tiegel. Hat man Blei von Zinn zu trennen, so oxydiert man den nach den gewöhnlichen Sulfat- oder Chromatmethoden erhaltenen Nd. mit Salpeters., setzt starke Schwefels. zu und verdampft bis zum Verrauchen. Auf diese Weise wird die Metazinns. vollkommen gelöst. Man versetzt dann mit W_1 und filtriert das Bleisulfat ab. Macht man das Filtrat ammoniakalisch und darauf wieder schwach schwefelsauer, so fällt das Zinnoxyd als voluminöser weifser Nd. und wird filtriert und geglüht. Ist Antimon in bedeutender Menge zugegen, so fällt es mit dem Zinn und Blei. (Journ. (Americ. Chem. Soc. **20**. 508—10. Juli. [21/4.] Pittsburg. Duquesne. Chem. Laboratory.) Posner.

Percy H. Walker, *Einige weitere Anwendungen des Wasserstoffsuperoxyds in der quantitativen Analyse. Trennung von Titan und Eisen.* Fügt man einen grofsen

Von den übrigen Elementen erreicht die Menge keines im Durchschnitt 0,01%. Wie wichtig unter Umständen die vollständige Analyse sein kann, geht daraus hervor, dafs nur dadurch Ba und Sr als ständig in eruptiven Gesteinen und krystallinischen Schiefern vorhanden nachgewiesen worden sind, und zwar war Ba stets überwiegend. Sehr wichtig für den Gesteinsanalytiker ist das Kapitel über die angewandten Methoden, weil darin zum Teil eigene Unterss. mitgeteilt werden. Bei der Bestimmung von Nephelin neben Olivin ist die von PIRSSON vorgeschlagene Methode der Behandlung mit 2½%iger Salpeters. nicht immer zuverlässig, weil auch manche Olivinarten dabei zersetzt werden. In diesen Fällen zeigt ein grofser Fe-Gehalt des aufgeschlossenen Anteils an, dafs auch Olivin aufgeschlossen wurde. Zur Bestimmung der l. Kiesels. eignet sich die Extraktion durch Natronlauge mit 10% Na_2O besser als die Extraktion mit Natriumcarbonatlsg. Von einzelnen Mineralien wurden analysiert: Albit, Anorthoklas, Augit, Bronzit, Cancrinit, Diallag, Diopsid, Eisenspat, Eläolith, Enstatit, Granat, Genthit, Hornblende, Ilmenit, Kaolin, Lepidomelan, Magnetit, Mikroklin, Muskovit, Nephelin, Olivin, Orthoklas, Ottrelith, Serpentin, Sodalith, Troilit. (Bulletin of the U. St. Geol. Survey Nr. 148. 1897; Jahrb. f. Mineral. **1898**. I. 477—78. Ref. BODLÄNDER.) HAZARD.

E. Cohen, *Über das Meteoreisen von Cincinnati, Vereinigte Staaten.* Durch Ätzen treten parallele wulstförmige Erhöhungen hervor neben einschnittartigen Vertiefungen, während ein anderer Teil des Eisens alsdann ein deutlich körniges Gefüge zeigt. Vf. vermochte die Natur der Wülste nicht mit Sicherheit zu deuten, hält aber dafür, dafs feine Troilitlamellen sie bedingen. Von accessorischen Gemengteilen liefs sich nur Schreibersit erkennen. SJÖSTRÖM's Analyse 1. der Gesamtm. führt nach Abzug des Phosphornikeleisens und Troilits auf die Zus. 2. des reinen Nickeleisens und die mineralische Zus. aus 99,54 Nickeleisen, 0,32 Phosphornickeleisen und 0,14 Troilit. Königswasser löst das Eisen vollständig, Chrom fehlt. $D^{14,9}$. 7,6895, danach für das Nickeleisen 7,6982. Spezifischer Magnetismus per Gramm 0,44. Im allgemeinen ist das Eisen als nickelarmer Ataxit zu bezeichnen.

	Fe	Ni	Co	Cu	P	S	Summe
1.	94,47	5,43	0,68	0,01	0,05	0,05	100,69
2.	93,98	5,34	0,67	0,01	—	—	100,00

(Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1898**. 428—30. 12/7. Greifswald.) HAZARD

Analytische Chemie.

M. Engels, *Die elektrolytische Trennung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.* Eine quantitative Trennung des Eisens vom Mangan gelingt nur nach folgendem Verf.: Die zu elektrolysierende Fl. befindet sich in der als Kathode dienenden Platinschale; in ein daneben stehendes Glasgefäfs mit sehr verd. Schwefels. taucht ein als Anode dienendes Platinblech. In die Fl. eines jeden der beiden Gefäfse taucht ein Schenkel eines umgekehrten, durch Ansaugen gefüllten U-Rohres, welches die Kommunikation zwischen den beiden Gefäfsen vermittelt. Man schickt nun 12 Stunden lang einen Strom von 0,4—0,8 Ampère bei 40—60 Volt durch den App. u. läfst gleichzeitig, um die B. von Übermangans. zu vermeiden, H durch das Anodengefäfs streichen. Das auf dem Anodenblech sich abscheidende Mangansuperoxyd wird stündlich herausgenommen, gewaschen und in w. Oxals. gelöst. So erhält man schliefslich zwei Lgg., von denen die eine das Mangan, die andere das Eisen enthält. — Die Trennung des Eisens von Aluminium erfolgt, auch bei Ggw. von Phosphors., am besten in einer mit genau der zur B. des Doppelsalzes nötigen Menge Seignettesalz versetzten und mit Soda schwach alkal. gemachten Lg. mit einem

100 ccm Schwefelsäure (1 : 4), und durch weiteren Zusatz von 500 ccm 66grädiger Schwefels. Zu 2 ccm dieser Lsg. in einem Porzellanschälchen werden 6 Tropfen des verdächtigen Weines vorsichtig zufliefsen gelassen, worauf, falls obige Entfärbung vorliegt, ein sehr deutlicher blauer Kreis entsteht.

Von entfärbten Rotweinen erhielten einige die Färbung nach Zusatz von Sala zurück, andere, die völlig entfärbt waren, wurden dadurch nicht wieder rot. Alle diese Weine gaben die Diphenylaminrk. Natürliche Weifsweine verhielten sich zu Diphenylamin indifferent. Der oxydierende Körper aus der Kohle, der die Schwefelsäurediphenylaminlsg. blau färbt, giebt auch mit Ferrosalzen, Brucin u. Indigolsg. die für Nitrate charakteristischen Rkk.; Vf. hält aber das Zustandekommen dieser Rkk. nicht als eine Wirkung etwa aus der Kohle extrahierter Nitrate; er will die Natur dieses Körpers noch feststellen. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 9—11. 1/7.) PROSKAUER.

Cayaux, *Nachweis von Rohrzucker in Milch.* Vf. benutzt die für den Nachweis von Rohrzucker im Milchzucker vorgeschlagene Resorcinprobe. 10 ccm Milch werden mit 0,1 g Resorcin und 1 ccm HCl gemischt und ca. 5 Min. lang gekocht, worauf bei Ggw. von Rohrzucker eine Rosafärbung eintritt. Man kann auf diese Weise auch die in gewissen Gegenden von Niederl.-Indien gebräuchliche Verfälschung der Milch mit Cocosnufsmilch (welche durch Kneten des geraspelten festen Sameneiweifses der Nüsse mit wenig W. dargestellt wird und geringe Mengen Rohrzucker enthält), nachweisen. (Pharm. Centr.-H. **39**. 503—4. 14/7. Padang, Niederl.-Indien.) v. SODEN.

A. A. Bonnema, *Über den Nachweis von Dextrin, Gelatine und Gummi in Albumen Ovi siccum.* Polemik gegen K. DIETERICH (vgl. S. 396) ohne neue Vers. (Pharm. Centr.-H. **39**. 505—6. 14/7. Apeldoorn.) v. SODEN.

J. C. Huxley Brooks, *Nachweis von Wasser in Chloroform und Äther.* Wenn man zu einer Lsg. von 1 g Bleinitrat in 10 ccm W. so viel gesättigte Jodkaliumlsg. zusetzt, bis der entstandene Nd. eben wieder gel. ist, so scheidet sich nach einigen Minuten das *Doppeljodid*, $PbJ_2 \cdot 2KJ$, aus. Dasselbe wird durch rasches Abgiefsen der überstehenden Lsg. und Waschen mit 10 ccm absol. A. (zum Lösen des überschüss. KJ) gereinigt und bildet so weifse, seidenglänzende, sehr hygroskopische Krystalle, welche über $CaCl_2$ aufzubewahren sind und die Eigenschaft haben, sich mit den geringsten Mengen Feuchtigkeit gelb zu färben. Aus diesem Grunde bilden sie ein sehr empfindliches Reagens, Spuren von W. in Chlf. und Ä. nachzuweisen. (Pharm. Centr.-H. **39**. 509. 14/7.) v. SODEN.

Georg Gregor, *Beitrag zur quantitativen Methoxylbestimmung.* Vf. empfiehlt, für die Ausführung der ZEISEL'schen Methoxylbest. die alkoh. Silbernitratlsg. in den Vorlagen mit Salpeters. anzusäuern. Hierdurch wird das Alkyljodid rascher zerlegt, und das ausgeschiedene Jodsilber läfst sich durch Behandlung mit W. leichter von mitgefälltem Silbernitrat befreien. Die unliebsame Reduktion von Silbernitrat in der ersten Vorlage, die nach Verss. des Vf's. nur von dem amorphen Phospor herrührt, wird vermieden, wenn man den GEISSLER'schen Apparat mit einer Lsg. von je 1 Tl. Kaliumcarbonat und arseniger S. in 10 Tln. W. beschickt. Die arsenige S. bindet etwa mitgerissenes Jod, während die Jodwasserstoffs. unter Freiwerden von unschädlicher Kohlens. gebunden wird. Der App. mufs nach jedem Vers. neu gefüllt werden, weil sich arsenige S. abscheidet, doch wird die Reduktion absolut vermieden. Schliefslich kann man viel Zeit ersparen, wenn man in den Vorlagen $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlsg. (17 g $AgNO_3$ in 30 ccm W. und mit abs. A. zu 1 l verd., eingestellt auf Rhodankaliumlsg.) verwendet und die gewichtsanalytische Jodsilberbestimmung durch die ebenso exakte VOLHARD'sche Titriermethode ersetzt. (Monatshefte f. Chemie **19**. 116 bis 121. 30/4. [31/3*.] Czernowitz. Lab. der Univ.) POSNER.

Leo Schwarz, *Volumetrische Bestimmung nitrierter Phenolderivate.* Selbst

schwache SS. setzen sich mit einer Lsg. von Jodkalium und Kaliumjodat nach folgender Gleichung um:

$$KJO_3 + 5KJ + 6H\text{—Säurerest} = 6K\text{—Säurerest} + 3H_2O + 6J.$$

Diese Umsetzung wäre als Säurebestimmungsmethode von praktischer Bedeutung, wenn dadurch die Acidität gefärbter Lsgg. bestimmt werden könnte, in denen bei der üblichen Titration mit Normallaugen und Indikator der Sättigungspunkt nicht erkennbar ist. Vf. stellt dahingehend Vers. mit nitrierten Phenolen an und gelangt zu folgendem Resultat. Die nitrierten Phenole scheiden aus einem Gemenge von Kaliumjodid und Kaliumjodat quantitativ Jod ab, und sind namentlich die Tri- und Tetranitroderivate ohne genaue Berücksichtigung der Dauer der Einw. leicht zu bestimmen, während Dinitroderivate bei zu langem Erhitzen Jod substituieren, u. aus demselben Grunde Mononitroderivate überhaupt nicht bestimmt werden können. Das Jod wurde von den untersuchten Substanzen nicht sofort abgeschieden, sondern der zu bestimmende gelöste saure Körper mufste im Rohr oder besser in einer Druckflasche nach Zusatz von Jodkalium in grofsem, und Kaliumjodat in geringem Überschufs im Wasserbad erhitzt werden. Um zuverlässige Resultate zu geben, mufs das Jod in der Fl. vollkommen gelöst sein. Dasselbe wird mit Natriumthiosulfat und Stärkekleister bestimmt. Die Titration mufs gleich nach dem Öffnen des Gefäfses vorgenommen werden, weil die Kohlens. der Luft ebenfalls Jod ausscheidet. Aus dem gleichen Grunde ist es nicht zweckmäfsig, eine Lsg. der genannten Salze vorrätig zu halten. Äthylalkohol ist zu vermeiden, weil sich derselbe bei der erhöhten Temperatur und unter Druck leicht mit freiem Jod umsetzt. Tribromphenol und Tetrabromfluoresceïn (Eosin) sind für die jodometrische Bestimmung nicht geeignet. Es wurden untersucht: Pikrins., 2,4-Dinitrophenol, Trinitroresorcin, (Styphnins.), 2,4-Dinitro-α-naphtol, Trinitro-α-naphtol, 3,5-Dinitrokresol, 2,6-Dinitrothymol, 2,5,6-Trinitrothymol, Dinitrofluoresceïn, Tetranitrofluoresceïn, 3,5-Dinitrosalicyls. u. p-Nitrophenoxylessigs. (Monatshefte f. Chemie **19**. 139—53. 15/6. [31/3*.] Wien. Chem. Lab. von Ed. Lippmann an d. Univ.) Posner.

Sambuc, *Analyse der Weine. — Bestimmung des Weinsteins.* Bei gegipsten Weinen läfst das von Berthelot und Fleurieu (J. Pharm. Chim. [4] **5**. 177) angegebene Verf. zur Bestimmung des Weinsteins im Stiche, zumal wenn sich im Weine Kaliumdisulfat vorfindet. In diesem Falle kann man in dem mit A. und Ä. erzeugten W. nicht acidimetrisch den Weinstein bestimmen, sondern mufs entweder die Schwefels. gewichtsanalytisch feststellen u. dann mit Alkali titrieren, oder man kann den Nd. calcinieren, um das Ditartrat in K_2CO_3 umzuwandeln, und dann mit Alkali zurückmessen. Ist der calcinierte Rückstand neutral, so besteht es nur aus K_2SO_4.

Vf. hält es für das beste, die wss. Lsg. des Nd., wenn in demselben eine Mischung von Disulfat u. Ditartrat vorliegt, zu teilen, in der einen Hälfte die Gesamtacidität zu bestimmen und in der anderen Hälfte entweder die Schwefels. als $BaSO_4$ zu ermitteln oder sie einzudampfen, zu glühen und mit der Lsg. dieses Rückstandes eine alkalimetrische Bestimmung vorzunehmen, wodurch man die Menge des Kaliumcarbonats, das aus dem Tartrat entstanden ist, erfährt. Es kann vorkommen, dafs das Verhältnis von Disulfat und Ditartrat genau äquivalent ist; dann würde der Glührückstand neutral reagieren. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 5—7. 1/7.) Proskauer.

Bordas, Joulin und de Raczkowski, *Die Bestimmung der Bernsteinsäure in Gegenwart von Weinsäure und Milchsäure.* Man fällt aus neutraler Lsg. mit Silbernitrat, filtriert u. wäscht, bis das Waschwasser keine Rk. mit Kaliumchromat giebt. Dann ist die gesamte Bernsteins. als Silbersalz, frei von Tartrat u. Laktat auf dem Filter. Man spült vom Filter, versetzt mit überschüssiger gemessener Chlornatriumlsg. und titriert mit Silbernitrat zurück. (J. Pharm. Chim. [6] **7**. Nr. 9; Chem. News **78**. 18—19. 8/7.) Bodländer.

H. M. Gordin u. **A. B. Prescott**, *Eine volumetrische Bestimmung des Opiums.* Die Opiumalkaloide werden durch Ammoniak in Freiheit gesetzt, dann wird Narkotin, Papaverin, Codeïn und Thebaïn durch Ausschütteln mit Chlf. entfernt. Durch Ausschütteln mit Aceton wird nun das Morphin gelöst. Das Aceton wird abgedampft, der Rückstand zur Reinigung mit Kalkwasser gelöst. Die filtrierte Lsg. wird mit Salzs. angesäuert und schliefslich hierin das Morphin durch Titration als Perjodid bestimmt, wie dies früher für Atropin angegeben worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 334; C. **98**. II. 114). Man gebraucht einen Überschufs von Jod-Jodkaliumlsg., weil in diesem das Perjodid, $C_{17}H_{19}NO_3HJ \cdot J_2$ unlöslich ist, schüttelt, bis die Fl. klar ist, und bestimmt in einem aliquoten Teil den Überschufs an Jod mit Natriumthiosulfat. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlsg. entspricht 0,0094793 g Morphin. (Pharmaceutical Archives **1**. 121—26. Juni. [16/6] Michigan. Univ.) POSNER.

Chester B. Curtis, *Analyse von wässerigem Alkohol.* Statt des von TUCHSCHMIDT und FOLLENIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 583) zur Gehaltsbestimmung von A. vorgeschlagenen Schwefelkohlenstoffes verwendet der Vf. Toluol. Man vermischt 10 ccm des A. mit 1 ccm W. und setzt aus einer Bürette so lange Toluol zu, bis eben eine bleibende Trübung eintritt. Wenn man bei 0° arbeitet, braucht man für A. von:

85	86	87	88	89	90	91	92	93 %
3,40	3,58	3,90	4,25	4,70	5,20	5,80	6,55	7,50 ccm

94	95	96	97	98	99	100 %
8,70	10,60	12,90	15,75	19,40	23,70	28,00 ccm

Toluol. Die Methode ist um so genauer, je konzentrierter der A. ist. Die Temperatur mufs gut konstant erhalten werden. (The Journ. of Physical Chem. **2**. 371 bis 375. Juni. Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Heinrich Brunner und **Heinrich Leins**, *Über die Trennung und quantitative Bestimmung des Caffeïns und Theobromins.* Die Verfasser zeigen, dafs die von verschiedenen Forschern angegebenen Methoden, aus der Kolanufs die beiden Alkaloide zu extrahieren, zu differierenden Resultaten führen, und schlagen daher folgenden Weg zur Trennung und Bestimmung der Alkaloide vor. Die pulverisierte Droge (Kaffee, Kola, Kakao, Maté etc.) wird $^1/_2$ Stde. lang mit 500 ccm W. unter Ersetzen des verdunstenden W. gekocht u. darauf mit kleinen Portionen frisch gefällten Bleihydroxyds bis zur völligen Entfärbung der Fl. versetzt. Man kocht noch $^1/_4$ Stunde, filtriert, zieht den Rückstand zweimal mit 500 ccm W. aus, konz. die Fl. bis auf $^1/_2$ l u. leitet in die sd. Fl. CO_2 ein, bis das Blei völlig gefällt ist. Nach dem Filtrieren mischt man die Fl. mit ausgewaschenem und geglühtem Quarzsand und dampft auf dem Wasserbade ein. Nunmehr wird der Rückstand im SOXHLET'schen Apparat 6—8 Stunden lang mit Ä. extrahiert; man entfernt letzteren, zieht den Rückstand dreimal mit 50 ccm W. aus, läfst erkalten auf 50°; filtriert, verdampft die Fl. bis zur Krystallisation und trocknet bei 80°. Man erhält so ein völlig weifses, aschefreies Prod. Um darin die genannten Alkaloide zu trennen, l. man die Subst. in h. W., setzt Silbernitrat und Ammoniak (2—3 ccm) hinzu, um den Nd. wieder zu lösen, erwärmt in einer Porzellanschale unter Fernhalten des Lichtes und Staubes bis zur völligen Beseitigung des Ammoniaks, läfst auf 30° erkalten, filtriert, wäscht das gefällte Theobrominsilber aus, trocknet es bei 100° auf gewogenem Filter und wägt es. Den Theobromingehalt berechnet man aus der Formel $C_7H_7AgN_4O_2$. Behufs Silberbestimmung kann man den Nd. auch glühen. — Das vom Theobrominsilbernd. erhaltene Filtrat wird mit Kochsalz versetzt, filtriert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet; aus dem Rückstand läfst sich das Caffeïn mittels Ä. extrahieren, bei 100° trocknen u. wägen. — Die Menge des in Unters. genommenen Materials hat keinen grofsen Einfluſs auf die Genauigkeit der Resultate. Vff. empfehlen, 10 g anzuwenden.

Rudolf Hefelmann und **Winny Schmitz-Dumont**, *Zur Untersuchung stärkereicher Handelsdextrine.* Nach kurzer Besprechung der bei der Handelsanalyse der Dextrine üblichen Bestimmungen empfehlen Vff. folgendermafsen zu verfahren: 1. Ermittelung der Trockensubstanz. Man wägt 2 g Dextrin in eine mit Glasstab u. ausgeglühtem Sand beschickte kleine Porzellanschale ein, l. das Dextrin in wenig W., verdampft unter Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne u. trocknet den Rückstand 4 Stdn. bei 105°. — 2. Asche. 5 g werden vorsichtig verascht. — 3. Lösliches u. Unlösliches. 5 g Dextrin werden im 250 ccm-Kolben in k. W. gelöst und bis zur Marke aufgefüllt; 100 ccm davon pipettiert man in ein 110 ccm-Kölbchen, giebt 7 ccm Ä. DAB. hinzu, verkorkt das Kölbchen u. schüttelt gut um. Die Stärke ballt sich als flockiger Nd. zusammen, während alles Dextrin gel. bleibt. Nach kurzem Stehen filtriert man durch ein bedecktes Faltenfilter ab, dampft 50 ccm Filtrat (entsprechend 0,945 g Dextrin), wie unter 1. beschrieben, ein. Die Gewichtszunahme des Sandschälchens ergiebt das Lösliche (Dextrin, Zucker u. ll. Salze), das Unlösliche ergiebt sich aus der Differenz des Löslichen und der Trockensubstanz. — 4. Zucker. 25 ccm der Ätherwasserlsg. werden nach Allihn behandelt, das ausgeschiedene Kupferoxydul durch Filtrieren im Goochtiegel gesammelt und nach Hefelmann durch einfaches Glühen über dem Teclu-Brenner in Kupferoxyd (berechnet auf Maltose) übergeführt. — 5. Dextrin wird aus der Differenz der ll. Bestandteile und des Zuckers, eventuell unter Berücksichtigung der Asche des l. Teiles, berechnet.

Die angegebene Methode hat sich seit $^3/_4$ Jahren auch in der Betriebskontrolle einer Dextrinfabrik bewährt. Vff. geben zum Schlufs als Beispiel für die Zus. stärkereicher Dextrine die Analysen von zwei primaweifsen Dextrinen. (Ztschr. f. öffentl. Chemie **4**. 448—50. 24/6. Öffentl. chem. Lab. Hefelmann. Dresden.) Roth.

N. Gorber u. **M. M. Craandyk**, *Die Acidbutyrometrie, angewendet auf Rahm, Butter und Käse.* III. *Die Käsefettbestimmung* (vgl. **98**. I. 534. 1244). Zum Vergleiche wurde ein gewichtsanalytisches Verf. herangezogen, das E. Schulze für die Fettbestimmung in Käse angegeben hat. Die Probeentnahme für die Analyse ist verschieden je nach der Käsesorte. Von angeschnittenen Käsen nimmt man einen Querschnitt von der ganzen Fläche inkl. eines Teils der Kruste; ganze Käse werden angebohrt, der Krustenteil wird dann aber abgeschnitten u. damit wieder das Bohrloch verschlossen. Alle störenden Nebenbestandteile, wie Farbstoffe, Gewürzteilchen, Pilze sind möglichst zu beseitigen. Alsdann zerreibt man 20—100 g in einem Mörser aufs feinste, wägt 20—100 g in kleinen Mörsern ab, stellt die Proben 15—30 Min. bei höchstens 60° in den Trockenschrank und dann sofort unter einen Vakuumexsikkator mit $CaCl_2$. Jedesmal nach dem Öffnen des Exsikkators wurde die zusammenklebende oder bröcklige Masse nochmals verrieben. Das Trocknen dauerte 2—3 Tage. Es ist nicht nötig, bis auf die letzten Spuren W. zu trocknen, sondern man zieht erst den gröfsten Teil des Fettes aus u. wiederholt das Trocknen in vacuo. Vff. trockneten 3—6-mal im Vakuum, zogen dann im Extraktor 4—6 Stdn. mit Ä. aus und liefsen die Käse darauf über Nacht im Ä. stehen. Am nächsten Morgen wurde dann noch einige Zeit extrahiert und dann erst die Käsem. aufs neue in den Mörser gethan und bis zu Pulver zerrieben (was sehr mühsam ist); dieses kurz bei 100° getrocknet, dann ca. 12 Stdn. ins Vakuum gestellt und darauf abermals 4 bis 6 Stdn. extrahiert. Es ist ratsam, das Käsepulver auch bei der zweiten Extraktion zweimal 24 Stdn. in Ä. stehen zu lassen. Das Trocknen des extrahierten Käsefettes geschah in kleinen Zwischenräumen von 20 zu 20 Minuten. In den meisten Fällen bleibt das Gewicht nach 4—5-maligem Trocknen während 20 Minuten konstant.

Die Fettbestimmung im Butyrometer bietet Schwierigkeiten. Der Käse wird mittels Spatels ziemlich fest in das Gerber'sche Becherchen hineingedrückt u.

Zinkoxyd gesättigter Lagg. von Zinkchlorid angeblich Ausbeuten an Kathodenzink erhalten wurden, welche den durch das FARADAY'sche Gesetz geforderten Betrag bei weitem übersteigen. Vff. haben diese Angaben nachgeprüft, ohne sie bestätigen zu können. Die quantitativen Ergebnisse ihrer Verss. stehen vielmehr mit dem FARADAY'schen Gesetz durchaus im Einklang; im Falle man unlösliche Anoden anwendet, wird sogar die abgeschiedene Zinkmenge, infolge von Nebenvorgängen, unter die theoretische herabgedrückt. Hierbei ist zu bemerken, daſs die Bedingungen, unter denen ASHCROFT gearbeitet hat, im Detail nicht bekannt sind. — Aus den Resultaten der vorliegenden Abhandlung ergiebt sich nun in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Unterss. von KILIANI, NAHNSEN, MYLIUS und FROMM u. PERTSCH über die Entstehung des Zinkschwammes folgendes: „der Zinkschwamm entsteht in neutraler oder schwach basischer Zinksulfat- oder Zinkchloridlsg., wenn neben den Zinkionen Wasserstoffionen in solcher Menge entladen werden, daſs durch die Konzentration der daher an der Kathode zurückbleibenden Hydroxylionen das Löslichkeitsprod. von basischem Zinksalz oder von Zinkhydrat überschritten wird. Scheiden sich diese Verbb. neben metallischem Zink an der Kathode aus, so stören sie dessen Krystallisation und bewirken Schwammbildung.“ Vff. zeigen, wie alle bisher beobachteten Thatsachen mit dieser Auffassung im Einklang stehen. Vermieden wird die Entstehung von Hydroxylionen durch dauernde Sauerhaltung des Elektrolyten u. gleichmäſsige, genügende Bewegung desselben. Wenn trotzdem Schwammbildung auftritt, so liegt das an lokalen Störungen an der Kathode, welche die Erfüllung dieser beiden Haupterfordernisse erschweren oder unmöglich machen. Vff. führen schlieſslich aus, wie im Einklang mit dieser Auffassung, von der Natur des Zinkschlammes, neutrale Oxydationsmittel, in neutraler Zinklösung, je nachdem sie entweder durch ihre Bethätigung zur Erhöhung der Konzentration der Hydroxylionen an der Kathode beitragen oder umgekehrt derselben entgegenwirken, die Schwammbildung begünstigen oder verhindern. Zu der ersteren Klasse von Oxydationsmitteln gehören Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrat; zu der letzteren die Halogene und, wie Vff. gefunden haben, das Ammoniumpersulfat. (Z. f. Elektrochemie **5**. 1[f] bis 23. 7/7. [3/6.] Dresden. Anorgan. Chem. Lab. d. K. Techn. Hochsch.) MEYER.

W. Witter, *Der Peletan-Clerici-Prozeſs.* Vf. macht Mitteilungen über Verss., welche im Staatshüttenlaboratorium in Hamburg mit dem Apparat von PELETAN-CLERICI zur *Verarbeitung von Golderzen* ausgeführt worden sind, und welche die Brauchbarkeit desselben erwiesen haben, wenn auch die Überlegenheit dieses Prozesses in technischer und ökonomischer Beziehung noch dahin gestellt bleiben muſs. (Z. f. Elektrochemie **5**. 23—24. [7/7.] [27/6.] Hamburg.) MEYER.

M. Mansfeld, *Die Beurteilung von Cognak.* Vf. legt bei der Beurteilung der Frage, ob ein Cognak echt, d. h. reines Weindestillat, oder ob er verschnitten, oder ob er ein reines Kunstprod. ist, den gröſsten Wert auf die Bestimmung der Nebenbestandteile (Verunreinigungen) nämlich: Freie S., Aldehyd, Furfurol, höhere Alkohole u. Ester. Aus einer Reihe von Bestimmungen, die mit selbstbereitetem Cognak vorgenommen wurden, geht besonders die wichtige Rolle hervor, welche die „höheren Alkohole“ in den echten Cognaks spielen. Vier Proben enthielten an den genannten Bestandteilen in Summa 0,5859; 0,7026; 0,9342; 0,4327 g in 100 ccm. Darin waren enthalten:

Säuren	15,41	16,36	9,58	4,39%
Aldehyd	5,91	5,63	1,11	3,42 „
Furfurol	0,24	0,10	0,01	0,11 „
Höhere Alkohole . .	44,20	51,94	52,69	64,27 „
Ester	34,24	25,97	36,59	27,81 „

Verhältnis der höheren Alkohole zu den Estern:

1,28 2,0 1,44 2,3.

Die höheren Alkohole werden nach dem Röse'schen Chloroformausschüttelungsverf. bestimmt u. als Amylalkohol berechnet. Für die Charakteristik eines Cognaks ergeben sich folgende Gesichtspunkte: 1. Sämtliche Verunreinigungen sind im normalen Verhältnis vorhanden, das Destillat besitzt Cognakgeruch: Echtes Weindestillat. — 2. Sämtliche Bestandteile, mit Ausnahme des Alkoholgehaltes, sind erniedrigt, die Verhältnisse untereinander jedoch ungeändert, das Destillat besitzt schwachen Cognakgeruch: Verschnitt mit reinem verd. Sprit. — 3. Sämtliche Verunreinigungen sind vorhanden, vielleicht teilweise erhöht, das Destillat besitzt jedoch nicht Cognakgeruch, sondern riecht fuselig: Verschnitt mit unreinem Sprit. — 4. Die chemische Zus. ist verändert. Furfurol u. höhere Alkohole sind erniedrigt oder fehlen ganz, der Gehalt an Estern ist bedeutend erhöht: Kunstprod., hergestellt aus Sprit u. Essenzen, welche meist gröfsere Mengen von Önanthäther enthalten. (Österr. Chemiker-Ztg. 1. 166 bis 167. 1/7.) Meyer.

M. Glasenapp, *Über die Wirkungsweise der Holzkohle bei der Reinigung des Spiritus.* (Schluſs zu S. 258.) Aus den gewonnenen Untersuchungsergebnissen läſst sich für die Theorie u. Praxis der Filtration von Branntwein über Holzkohle sagen, daſs dieselbe chemisch wirkt, indem sie einen kleinen Teil des A. und der Fuselöle durch den von ihr absorbierten Luftsauerstoff zunächst in Aldehyde, bezw. Ketone und diese in Fettss. verwandelt. Letztere bilden mit den Alkoholen zum Teil Ester, die durch ihren Geruch und Geschmack verfeinernd auf das Filtrat wirken und im wesentlichen das Bouquet des filtrierten Branntweines darstellen, das den unangenehmen Geschmack und Geruch des unverändert in das Filtrat übergegangenen weit gröfseren Anteiles der Fuselöle mildert und zum Teil verdeckt. Der Aldehydgehalt des filtrierten Branntweines ist nur unerheblich gröfser, als der des unfiltrierten, wenn letzterer aldehydarm ist; bei aldehydreicherem Rohbranntwein bewirkt die Filtration eine Verminderung des Aldehydgehaltes. Es liegt deshalb keine Veranlassung vor, die chemische Wirkung der Filtration der Branntweine über Kohle als eine ungünstige zu bezeichnen. Im Gegenteil ist sie infolge der B. feiner Geruchs- und Geschmacksstoffe eine durchaus günstige. — Der durch Ausdämpfen der unwirksam gewordenen Kohle erhaltene Branntwein unterscheidet sich von dem ursprünglichen Rohbranntwein nur durch seinen gröfseren Gehalt an Estern und Aldehyden, während der Gehalt an Fuselölen nahezu der gleiche ist oder nur unwesentlich vermehrt erscheint.

Die Kohle wirkt nicht oder nur sehr wenig absorbierend auf die Fuselöle des Rohbranntweines, dagegen mehr auf diejenigen Prodd., welche sie selbst durch Oxydation erzeugt hat. Daher kann man nicht von einer „Entfuselung" des Branntweines durch die Kohle sprechen; es handelt sich vielmehr um eine durch chemische Einw. verursachte Geschmacksverbesserung. Es ist zweckwidrig, die Kohle vor der Filtration des Branntweins durch Ausdämpfen zu entlüften, vielmehr soll man sie nach jedesmaliger Regeneration, insbesondere mit überhitztem Wasserdampf, aktionsfähiger machen, indem man einen Strom trockener Luft durch sie hindurchführt. Es wäre zu versuchen, die Oxydationsvorgänge, bezw. die B. der Ester bei erhöhter Temperatur vorzunehmen, wobei dieselben voraussichtlich energischer verlaufen werden. — Bei der auf die Filtration folgenden Rektifikation des Branntweines werden die bei jener gebildeten Bouquetstoffe bis auf ganz geringe Reste wieder ausgeschieden und gehen teils in den Vorlauf, teils in das Fuselöl über. Unterwirft man den filtrierten u. rektifizierten Branntwein einer zweiten Filtration über Kohle, so beruht die erzielte Verfeinerung wiederum auf Esterbildung, also auf einer chemischen Thätigkeit der Kohle, da hier die absorbierende gegenstandslos ist. Hierdurch

würden sich Geschmacksnuancen erzielen lassen, die der reinste Feinsprit zu liefern nicht vermag.

Es dürfte überhaupt fraglich sein, ob es in Rücksicht auf den feinen Geschmack des Prod. ratsam ist, in den Fällen, wo eine zweite Filtration des Branntweines beabsichtigt wird, hierzu den reinsten, von höheren Alkoholen völlig freien Sprit zu verwenden. Auch könnte die erste Filtration ganz wegfallen und durch eine auf die Rektifikation folgende Filtration ersetzt werden, was in Rufsland zum Teil üblich ist. Wie für das Bier, giebt es für die Qualität der rektifizierten und darauf über Kohle filtrierten Sprite oder Branntweine keinen objektiven Mafsstab. Nur der subjektive des Geschmackes entscheidet. Der bestrektifizierte Sprit, als Branntwein über Kohle filtriert, kann nach dem RÖSE'schen Verf. eine Steighöhe liefern, die ihn als Rohspiritus qualifiziert. Es ist aussichtslos, die feinsten Spritsorten nur durch Rektifikation des Rohspiritus erzeugen zu wollen, weil hier die B. der Bouquetstoffe ausgeschlossen ist, es müfste denn sein, dafs der Rohspiritus bereits Ester enthält. Von der Beobachtung ausgehend, dafs der rektifizierte und zum zweitenmal über Kohle filtrierte Branntwein ganz geringe Mengen Aldehyd und Alkalicarbonat enthält, hat man dies für die wesentliche Wirkung der Filtration gehalten u. vorgeschlagen, die feinsten Branntweinsorten aus bestem Feinsprit unter Zusatz entsprechender Mengen der beiden Stoffe herzustellen. Es handelt sich hier aber nur um einen Vorgang sekundärer Natur, und kann daher der Vorschlag zu keinem brauchbaren Resultat führen. (Z. angew. Ch. **1898**. 665—72. 19/7. Chem.-techn. Lab. Polytechn. Riga.)

PROSKAUER.

Karl Windisch, *Über die Zusammensetzung der Trinkbranntweine.* IV. Mitlg. *5. Die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines* (vgl. C. **92**. I. 893; II. 601; **95**. I. 859). Die vorliegende Abhandlung bringt Litteraturzusammenstellungen über die chem. Zus. der Zwetschen u. anderer Pflaumenarten, ferner eine Beschreibung der Darst. des Zwetschenbranntweines, unter Berücksichtigung früherer Unterss., über die Vergärung von Zwetschen- u. anderen Pflaumenmaischen, und die Ergebnisse der in grofsem Mafsstabe ausgeführten Unterss. des Vf.'s über die Zus. des Zwetschenbranntweines u. des sogen. „Zwetschenbranntweinspätbrandes". Ein anderes Kapitel beschäftigt sich mit der Unters. des Zwetschenbranntweines im Kleinen u. führt zunächst die Ergebnisse früherer Unterss. an. Die Beobachtungen des Vf. erstrecken sich u. a. ausführlich auf den Gehalt an Blaus. und die Form, in der diese vorhanden ist. Jeder echte Zwetschenbranntwein mufs unter normalen Umständen Blaus. enthalten. Diese ist indessen nur z. Tl. im freien Zustande darin enthalten, z. Tl. aber im gebundenen Zustande, so dafs sie die direkten Blausäurerkk. nicht mehr giebt. Hier liegen die Verhältnisse ähnlich, wie beim Kirschbranntweine (Arbb. Kais. Ges.-A. II. 359; **95**. I. 859). Zum Nachweis der gebundenen Blaus. im Zwetschenbranntweine mufs diese durch Behandeln des letzteren mit Natronlauge frei gemacht werden. Der Gehalt des Zwetschenbranntweines an Benzaldehydcyanhydrin ist sehr gering. Vf. giebt ein Verf. zum Nachweis des letzteren an. Das Benzaldehydcyanhydrin zers. sich in stark verd. Lsg. allmählich in Benzaldehyd u. Blaus., bei längerem Kochen ist die Zers. vollständig, bei niedriger Temperatur nur eine teilweise. Bei der Dest. findet die Zers. in seine Komponenten vollständig statt. Letztere beiden können sich wieder beim Zusammentreffen auch in stark verd. Lsg. langsam in der Kälte vereinigen. Bei den Steinobstbranntweinen kommt auch das Acetaldehydcyanhydrin in Betracht.

Des weiteren wird über Unterss. über die Vergärung verschiedener Pflaumenarten gesprochen, und die Ergebnisse derselben werden tabellarisch wiedergegeben. Vf. berichtet im Anschlufs daran über den Borsäuregehalt der Pflaumen u. Kirschen und über den Ursprung der Blaus. im Zwetschenbranntweine. Im Fruchtfleische der Pflaumen sind nach Vf. die Elemente der Blaus. enthalten. Jeder echte, durch Ver-

Paracelsus. — **Sudhoff, K.**, Versuch einer Kritik der Echtheit der Paracelsischen Schriften. Teil II: Paracelsushandschriften, gesammelt u. besprochen. 1. Hälfte. Berlin 1898. gr. 8. Mark 12.

Rosenbusch H., Elemente der Gesteinslehre. Handbuch für Studierende. Stuttgart 1898. gr. 8. VI und 546 SS. mit 2 Tafeln und 93 Abbildungen. Mark 20.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. Band III. Heft 5: **Rot, W.**, Justus v. Liebig; ein Gedankblatt zu seinem 25-jährigen Todestage, 18. April 1898. Stuttgart 1898. gr. 8. 165 bis 200 SS. Mark 1.

Schroeder, J. v., Gerberei-Chemie. Sammlung von Aufsätzen, veröffentlicht in der Deutschen Gerberei-Zeitung 1886—1895. Berlin 1898. gr. 8. VIII und 672 SS. mit 1 Bildnis. Mark 7,50.

Schoop, P., Handbuch der elektrischen Akkumulatoren. Stuttgart 1898. gr. 8. X u. 514 SS. mit 193 Abbildungen. Mark 12.

Seyffart, J., Kesselhaus und Kalkofenkontrolle. Genaue Anweisung zur Handhabung der Hempel'schen Apparate bei Untersuchung der Rauchgase und der Kalkofengase, sowie zur Ausführung kalorimetrischer Heizwertbestimmungen, nebst einigen Kapiteln über Verbrennungswärme, theoretischen und praktischen Heizeffekt. Mit Vorwort von W. Hempel. Magdeburg 1898. 8 mit 23 Abbildungen. Leinenband. Mark 5.

Speyers, C. L., Text-Book of Physical Chemistry. New-York 1898. 8. Mark 9,50.

Vaubel, W., Stereochemische Forschungen. Teil 1: Der Benzolkern. München 1898. gr. 8. Mark 3.

Wahlburg, V., Die Schleif-, Polier- u. Putzmittel für Metalle aller Art, Glas, Holz, Edelsteine, Horn etc., ihr Vorkommen, ihre Eigenschaften, Herstellung u. Verwendung. Zweite, vollständig umgearbeitete Auflage. Wien 1898. 8. 400 SS. mit 97 Abbildungen. Mark 4,50.

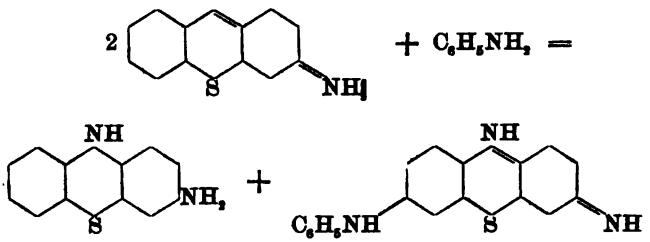
Walter, F., Ausgewählte Kapitel aus dem Gebiete der chemischen Technologie, nebst einem Abrisse aus der Eisen- und Metallhüttenkunde. Wien 1898. gr. 8. 544 SS. mit 390 Abbildungen. Mark 9.

Weinschenk, E., Der Graphit, seine wichtigsten Vorkommnisse u. seine Bedeutung. Hamburg 1898. 8. Mark 0,75.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Farbstoffe. F. Kehrmann & W. Schaposchnikoff, Genf, *Verfahren zur Darstellung methylenblauartiger Farbstoffe.* Das von Bernthsen (Liebig's Annalen 230. 103) beschriebene Imidothiodiphenylimid reagiert mit aufserordentlicher Leichtigkeit schon in der Kälte mit primären, sekundären und tertiären Aminbasen unter Bildung alkylierter Thionine nach folgender Gleichung:



Statt vom Imidothiodiphenylimid selbst auszugehen, kann man mit dem gleichen Resultate dessen Leukobase, das p-Amidothiodiphenylamin (Liebig's Annalen 230, 101), bei Gegenwart des betreffenden Amins oxydieren. Während primäre und sekundäre

ein, bei welchem das gebildete Indigoweifsnatrium zugleich mit dem Alkali die Stromleitung übernimmt, wodurch Indigoblau abgeschieden u. die Küpe wieder in ihr Anfangsstadium übergeführt wird. Vf. folgert aus seinen Verss., dafs in der Zinkstaubküpe der Farbstoff nicht durch den Wasserstoff, sondern durch das Metall als solches umgesetzt wird. Für die praktische Ausführung der elektrolytischen Indigoküpe wird man, nach dem Vorgange von GOPPELSROEDER, bei der kathodischen Küpe bleiben, bei der man durch Anwendung eines Diaphragmas die Zerstörung der Küpe durch Stromleitung vermeiden kann; anstatt aber Wasserstoff an der Kathode zu entwickeln, wird man besser Zink am negativen Pole abscheiden und als Elektrolyten Zinkoxydnatrium verwenden. (Z. f. Elektrochemie 5. 5—9. 7/7. Zürich. Elektrochem. Lab. des Polytechnikums.) MEYER.

Maurice Prud'homme, *Über die Wollfärberei und die Konstitution dieser Faser.* SCHÜTZENBERGER giebt (Dict. WURTZ, 2. Supl. S. 129) eine komplizierte Konstitutionsformel für das Albumin, welche unter anderen mehrere CO_2H-Gruppen, mehrere Imidgruppen und zweimal die Gruppe $-N-C_nH_{2n}-CO$ enthält, dagegen keine NH_2-Gruppe. Vf. nimmt an, dafs der dem Albumin chemisch nahe verwandten Wollfaser eine ähnliche Konstitution zuzuschreiben sei, und führt aus, dafs eine Reihe von Rkk. der Wollfaser damit gut im Einklang stehen. Zunächst die bekannte Fähigkeit der Wolle, sowohl basische, wie saure Farbstoffe zu fixieren. Durch Behandeln mit SO_2 wird die Verwandtschaft der Wolle zu basischen Farbstoffen erhöht, zu sauren dagegen vermindert. Dies könnte dadurch geschehen, dafs die Gruppe:

$$-N-C_nH_{2n}-CO \quad \text{in} \quad -N-C_nH_{2n}-C<^{OH}_{SO_2H}$$

verwandelt wird. Durch nachfolgende Behandlung mit H_2O_2 entsteht daraus vielleicht $-N(SO_2H)C_nH_{2n}COOH$ oder $-NH-C_nH_{2n}COOH$. Dies äufsert sich in gröfserer Verwandtschaft zu basischen, sowohl wie sauren Farbstoffen. Wird die Wolle jetzt noch mit Alkalien behandelt, so wächst die Verwandtschaft zu basischen Farbstoffen, die zu sauren nimmt ab. Vielleicht findet dabei Abspaltung einer organischen S. statt unter B. einer NH_2-Gruppe in der Wollfaser. Die Einw. von SS. oder Alkalien, welche offenbar eine Wasseraufnahme bewirkt, erhöht die Aufnahmefähigkeit für saure wie basische Farbstoffe. Ebenso wirken H_2O_2 oder unterchlorigsaure Salze. Der Schwefel ist in der Faser chemisch gebunden enthalten. Durch Behandeln mit Basen entstehen Schwefelmetalle, aber auch durch häufige Wiederholung dieser Operation wird nicht aller Schwefel eliminiert. Nach SCHÜTZENBERGER's Formel sollten vier CO_2H-Gruppen in der Wolle vorhanden sein, nach der Menge der absorbierbaren basischen Farbstoffe müssen es jedoch bedeutend weniger sein, oder man müfste annehmen, dafs die Verb. mit dem Farbstoffe nur auf der Oberfläche stattfinde. Amidogruppen scheinen nicht vorhanden zu sein, denn eine Behandlung mit Formaldehyd und SO_2, welche dieselben sonst in stark sauren Gruppen verwandelt, erhöhen nicht, wie dann zu erwarten wäre, die Verwandtschaft der Wolle zu basischen Farbstoffen. Die Beobachtung von RICHARD (Mon. scient. **1888**. 1379), dafs Wolle nach dem Behandeln mit HNO_2 im stande ist, mit Phenolen sich zu Farbstoffen zu kombinieren, welche er für Analoga der Azofarbstoffe hielt, liefse sich auch so erklären, dafs die vorhandenen Imidgruppen Nitrosamine bilden, welche mit den Phenolen reagieren. (Mon. scient. [4] **12**. II. 467—71. Juli.) MUHLERT.

E. Ehrmann und **E. Suais**, *Fortschritte in der Farbenindustrie in den Jahren 1896 und 1897.* (Forts. und Schlufs zu **98**. I. 1215.) V. Azofarbstoffe. Eine zur Erzeugung substantiver Farbstoffe verwendbare Base ist die der Aktiengesellsch. für Anilinfabrik. patentierte (DRP. 97105) Amidophenylbenzidinsulfos., welche aus

1 Mol. eines Aldehydderivates durch die gemischten Leukokörper aus 1 Mol. eines benzylierten und 1 Mol. eines nicht benzylierten m-Amidophenols und 1 Mol. eines Aldehydderivates ersetzen, ohne daſs dabei ein wesentlich anderes Resultat erhalten würde. (Patentbl. **19**. 364. DRP. 97015. 20./2. 97.)

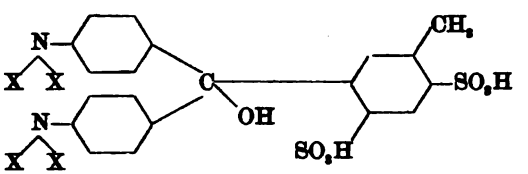
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen aus Amidophenylbenzidinsulfosäure und deren Homologen.* Die Prodd., welche bei der Einw. von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure auf Benzidin, Tolidin, Dianisidin etc. und durch nachfolgende Reduktion der Nitrogruppe entstehen und die nebenstehende allgemeine Zus. (I.) haben, ergeben bei ihrer Tetrazotierung und Kombination mit den üblichen Komponenten eine Reihe wertvoller Farbstoffe vom allgemeinen Typus II, wobei X und Y sowohl Amine, Phenole, Amidophenole als auch Azokörper sein können.

I. $D<^{NH-C_6H_3-NH_2}_{NH_2\ SO_3H}$ (D=Diphenyl etc.)

II. $D<^{NH-C_6H_3-N=N-X}_{N=N-Y}$ (SO_3H)

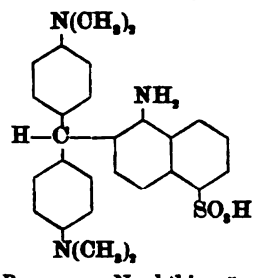
Diese Farbstoffe leiten sich von der p-Amidophenylbenzidin-o-sulfosäure ab und erzeugen auf der ungebeizten Baumwolle je nach der Beschaffenheit der angewendeten Komponenten die verschiedenartigsten Nüancen. Es werden sowohl einfache und gemischte Disazo-, als auch Polyazofarbstoffe hergestellt. (Patentbl. **19**. 380. DRP. 97105. 10/5. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Disulfosäuren der Malachitgrünreihe.* Bei der Kuppelung von Diamidobenzhydrolen mit den Amidosulfosäuren der Benzolreihe, welche in Metastellung zur Amidogruppe eine Sulfogruppe enthalten, entstehen Triphenylmethanderivate, die eine Sulfogruppe in Orthostellung zum Methankohlenstoff enthalten. Ersetzt man nun in diesen die Amidogruppe nach dem Verf. des Patentes 95830 (vergl. C. **98**. I. 813) durch die Sulfogruppe, so erhält man bei der darauffolgenden Oxydation prächtig grünstichich blaue Farbstoffe der Malachitgrünreihe mit zwei Sulfogruppen. Dieselben sind wegen ihrer grünblauen bis blauen Nüance, ihrer Alkaliechtheit und ihres Egalisierungsvermögens wegen sehr wertvoll; derselben kommt nachstehende Konstitution zu:



(Patentbl. **19**. 380. DRP. 97106. 18/12. 96.)

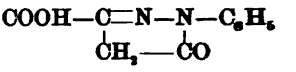
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Diphenylnaphtylmethanreihe.* Ersetzt man in den durch Kondensation der alkylierten Diamidobenzhydrole mit den Sulfosäuren der Naphtylamine erhältlichen Leukoverbb. die Amidogruppe nach dem Verfahren des Patentes 95830 durch die Sulfingruppe und oxydiert die so erhaltenen Sulfinsulfosäuren, so erhält man wertvolle Farbstoffdisulfosäuren. Besonders wertvolle Farbstoffe liefern diejenigen Leukoverbb., in denen die Amidogruppe des Naphtalinkerns in Orthostellung zum Methankohlenstoff sich befindet. Derartige Leukoverbb. erhält man, wenn man die Hydrole mit denjenigen Sulfosäuren des α-Naphtylamins kondensiert, die auch bei der Kuppelung mit den Diazoverbb. die Azogruppe in Orthostellung aufnehmen. Es sind dies

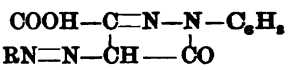


z. B. α_1-α_2-Naphthionsäure; ferner α_1-α_2-β_4-Naphtylamindisulfosäure, α_1-α_2-Naphthionsäure, α_1-α_2-β_4-Naphtylamindisulfosäure. Die erhaltenen Farbstoffe erzeugen auf Wolle im sauren Bade echte grünblaue Töne. Dem aus Tetramethyl-

VII. Verschiedene Farbstoffe. Durch Kondensation von Oxalacetessigester mit Phenylhydrazin entsteht ein *Pyrazolon* (II.), welches sich mit Diazoverbb. zu Azofarbstoffen (III.) vereinigt (Badische Anilin- u. Sodafabrik). Neue braune Beizen-

I.

II. 

III. 

farbstoffe erhält dieselbe Fabrik durch Kondensation von Benzoïn mit aromatischen Oxycarbonss. Gelbe bis braune Farbstoffe entstehen durch Einw. von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Dinaphtochinonoxyd (WICHELHAUS 91606). Durch Erhitzen von Methylal mit as-Methylphenylhydrazin wurde ein grüner, basischer Farbstoff dargestellt (GOLDSCHMIDT 92470). Indigo wurde erhalten aus der Phenylamidomalons., indem dieselbe zunächst durch wasserentziehende Mittel in Indoxyls übergeführt wurde. Neue Farbstoffe unbekannter Konstitution entstehen, wenn man p-Nitrotoluolsulfos. bei Ggw. von Resorcin, Benzidin, Naphtol etc. mit wss. Alkalien behandelt (CLAYTON). Rote und blaue Farbstoffe erhielt die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation durch Erhitzen von Cörulignon mit verschiedenen Aminen (94503). Dinitronaphtalin mit alkal. Reduktionsmitteln bei Gegenwart von Sulfiten behandelt, liefert blaue Beizenfarbstoffe (Badische Anilin- und Sodafabrik 88236, 92471, 92472, 92538). Braune bis schwarze, dem *Vidalschwarz* ähnliche Farbstoffe wurden durch Behandeln einer grofsen Reihe aromatischer Verbb. der Benzol-, Naphtalin- u. Anthracenreihe mit Schwefel und Na_2S dargestellt. (Mon. scient. [4] **12**. II. 472 bis 482. Juli.) MUHLERT.

Street, *Vervollkommnung der Explosivkörper*. Durch Mischen von Chloraten mit Auflösungen von aromatischen Nitrokörpern (Nitrobenzol, Nitronaphtalin, Nitrophenol, Pikrins. etc.) in vegetalischen oder animalischen Ölen werden Explosivkörper erhalten, welche ohne Gefahr auch bei relativ hoher Temperatur gehandhabt werden können, und dabei doch eine hohe Explosionskraft besitzen. Die Nitrokörper, oder besser noch ein Gemisch von zwei Nitrokörpern, werden, wenn nötig, bei 100° und darüber z. B. in Ricinusöl gel., wobei leicht gegen 50% Nitroverbb. dem Öl einverleibt werden können, dann wird auch wieder bei 100° mit Natrium- oder Kaliumchlorat gemischt und erkalten gelassen. Hierbei gesteht die Mischung zu einer völlig harten M., in der jedes Körnchen des Chlorats von einer Krystallisation von Nitrokörpern umgeben ist. Statt Nitrokörpern können auch Azoverbb. genommen werden. Löst man in dem Öl gleichzeitig Schwefel auf, so erhält man Explosivstoffe von niedrigerer Explosionstemperatur. (Mon. scient. [4] **12**. II. 495—99. Juli.) MUHLERT.

L. Holaň, *Der neue Sprengstoff „Promethee"*. Dieser von TH. JEWLER erfundene Sprengstoff besteht aus einem festen u. einem fl. Stoff. Die feste Substanz ist eine Mischung von 56% $KClO_3$, 20% MnO_2, 24% FeO_3 oder 76% $KClO_3$ u. 24% FeO_3 oder 80% $KClO_3$ u. 20% MnO_2. Der fl. Stoff besteht aus wechselnden Mengen von Petroleum, Terpentinöl und Bittermandelöl (z. B. P. 50%, T. 40%, B. 10%), welche gemischt in Metallflaschen aufbewahrt werden. Die Patronen, deren Hülsen aus porösem Papier angefertigt sind, werden mit dem fein gepulverten festen Stoffgemisch gefüllt u. erst vor dem Gebrauch in das Ölgemisch eingetaucht. Nach 10—15 Min. ist die erforderliche Menge Öl eingesaugt (750 g feste Substanz saugen ca. 250 g Öl auf), und der so hergestellte Sprengstoff, welcher angezündet ruhig mit leuchtender Flamme unter starker Gasentw. verbrennt, kann nun durch einen Schlag zwischen

zwei Stahlplatten oder eine Sprengkapsel zur Explosion gebracht werden. Seine Wirkung soll der des Dynamits gleichkommen. (Revue Technique; Österr. Z. Berg-Hütt. **46**. 453—54. 23/7.) V. SODEN.

Patente.

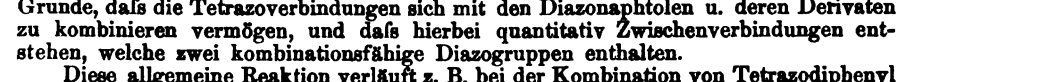
Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Photographie. **Jakob Meyer**, Köln a. Rh., *Verfahren um beim photographischen Dreifarbendruck die Farbenfilter mit den Druckfarben in Einklang zu bringen.* Um den Übelstand zu beseitigen, dafs man beim Photographieren nach dem Prinzip des Dreifarbenverfahrens, Strahlenfilter aus organischen Farbstoffen, beim Drucken aber Mineralfarben besitzen mufs, werden nach dem patentierten Verfahren auch die Strahlenfilter aus diesen Mineralfarben hergestellt, indem man ebene Flächen mit ihnen bestreicht u. das von diesen Flächen reflektierte Licht u. nicht, wie bisher, das durch transparente Filter hindurchgehende Licht zu den Einzelaufnahmen verwendet. (Patentbl. **19**. 370. DRP. 97247. 20/5. 97.)

Organ. Verbindungen, verschiedene. **Kalle & Co.** Biebrich a. Rh. *Verfahren zur Darstellung von Guaethol.* Wird in dem Verfahren des Patentes Nr. 95339 das dort verwendete o-Anisidin durch das o-Phenetidin ersetzt und die Diazolösung des o-Phenetidins in der dort für das Diazoanisol angegebenen Weise bei 135—140° mit Schwefelsäure zersetzt, so destilliert direkt reines Guaethol vom Schmelzp. 28—29° und vom Siedep. etwa 217°, von dem ein synthetisches Verfahren bisher noch nicht bekannt geworden ist. (Patentbl. **19**. 376. DRP. 97012. 6/4. 1897. Zus.-Pat. zu 95339. 16/12. 96; vergl. C. **98**. I. 542.)

Martin Lange, Amsterdam. *Verfahren zur Darstellung von Zwischenprodukten mit zwei kombinationsfähigen Diazogruppen.* Der Erfindung liegt die Beobachtung zu Grunde, dafs die Tetrazoverbindungen sich mit den Diazonaphtolen u. deren Derivaten zu kombinieren vermögen, und dafs hierbei quantitativ Zwischenverbindungen entstehen, welche zwei kombinationsfähige Diazogruppen enthalten.

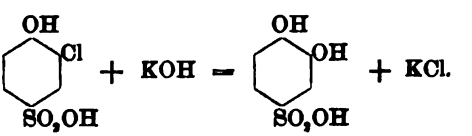
Diese allgemeine Reaktion verläuft z. B. bei der Kombination von Tetrazodiphenyl und γ-Diazonaphtolsulfosäure nach der Gleichung:



Die Herstellung geschieht in der Weise, dafs man in die alkalische Lösung einer Tetrazoverbindung allmählich das gleiche Molekül eines Diazonaphtols oder eines Derivates eines solchen einträgt und bis zum Schlufs alkalisch hält.

Alle diese so darstellbaren Zwischenverbindungen (blaue Niederschläge) sind wertvolle Vorprodukte für die Erzeugung von Azofarbstoffen durch weitere Kuppelung derselben mit den bekannten Komponenten. (Patentbl. **19**. 376. DRP. 97098. 27/5. 96.)

Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon. *Verfahren zur Darstellung von Pyrocatechin-p-sulfosäure aus m-Halogenphenol-p-sulfosäuren durch Alkalischmelze.* Zur Herstellung der Pyrocatechin-p-sulfosäure wird das Natronsalz der m-Halogenphenolsulfosäure mit $^1/_2$ oder 1 mal dem gleichen Gewicht von kaustischem Natron in wässeriger Lösung versetzt. Das Ganze wird gut vermischt und offen oder unter Druck während 8 bis 10 Stunden auf über 250° erhitzt:



Man löst die Schmelze in Wasser, neutralisiert mit einer Mineralsäure, am besten mit Schwefelsäure von 30%, die in geringem Überschufs zugesetzt wird. Man verdunstet die wässerige Lösung bis zur Sirupkonsistenz, läfst erkalten und entfernt so durch Krystallisation das Natriumsulfat; die Krystalle werden abfiltriert und mit kaltem Wasser bis zur Entfärbung gewaschen. Die so erhaltene wässerige Lösung von Pyrocatechinsulfosäure liefert beim Erhitzen mit Mineralsäuren sehr reines Pyrokatechin. (Patentbl. **19**. 376. DRP. 97099. 16/7. 96.)

Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chemical Works, Manchester. *Verfahren zur Darstellung von Halogensubstitutionsprodukten des Benzidins.* In der Patentschrift Nr. 94410 ist die Darstellung einer dichlorierten Base aus Benzidin beschrieben. Im weiteren Verlauf dieser Arbeiten wurde gefunden, dafs sich solche Chlorderivate auch vom Tolidin gewinnen lassen, und ferner, dafs man auf analoge Weise auch zu dibromierten Paradiaminen gelangen kann.

Des weiteren hat sich gezeigt, dafs man zu ähnlichen oder identischen Körpern gelangt, wenn man, anstatt nascierendes Chlor oder Brom auf die acetylierten Basen einwirken zu lassen, längere Zeit einen Strom freien Chlors oder Broms durch die in Wasser oder Salzlösungen fein suspendierten acetylierten Paradiamine leitet.

Die nach diesen Verfahren gewonnenen Halogenderivate des Bezidins sind wesentlich verschieden von den in den Ber. der Deutsch. chem. Ges. 1881. 82–86 beschriebenen Produkten, welche durch Einwirkung freien Chlors, bezw. Broms auf Benzidin oder seine Salze in Gegenwart oder Abwesenheit überschüssiger Halogenwasserstoffsäure gewonnen werden, und die zur Darstellung von direkten Baumwollfarbstoffen vollständig unbrauchbar sind.

Die technischen Effekte, die durch das neue Verfahren erzielt werden, sind im allgemeinen dieselben wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes. Besonders sei hier nur erwähnt, dafs auffallenderweise die Nüancen der aus Dibrombenzidin gewonnenen Baumwollfarbstoffe kaum merklich blauer sind als diejenigen aus der dichlorierten Base; ferner, dafs die Tetrazofarbstoffe aus Dichlor-, bezw. Dibromtolidin mit Naphtylaminsulfosäuren viel gelbstichiger rot färben als diejenigen aus der entsprechenden halogenierten Benzidinbase, ja als die aus Benzidin und Tolidin selbst. — Das nach vorliegendem Verfahren gewonnene *Dibrombenzidin* färbt sich beim längeren Liegen an der Luft stark dunkel; unl. in Wasser, ll. in Alkohol u. Benzol; F. 103–104°. Die salzsauren und schwefelsauren Salze (gelbe krystall. Pulver) sind ll. in heifsem Wasser. Das *Dichlortolidin* (weifses krystall. Pulver) verhält sich ebenso; das Zwischenprodukt *Dichlordiacettolidin* ist ein schwach gelb gefärbtes krystall. Pulver, F. ca. 290°. (Patentbl. **19**. 376. DRP. 97101. 20/3. 97. — Zus.-Pat. zu 94410. 20/11. 96.; vergl. C. **98**. I. 295.)

Ludwig Knorr, Jena. *Verfahren zur Abscheidung von reinen trocknen Alkoholbasen (Hydraminen) durch fraktionierte Destillation ihrer Lösungen.* Hydramine entstehen nach den bekannten grundlegenden Arbeiten von A. Wurtz (Liebig's Ann. **114**. 51; **121**. 228) bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Halbester der Glykole oder auf Oxyde der α-Glykole.

So reagiert z. B. das Äthylenoxyd mit dem Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung von Mono-, Di- und Trioxäthylamin:

$$\begin{matrix}CH_2\cdot OH\\ CH_2\cdot NH_2\end{matrix}\qquad \begin{matrix}HO\cdot CH_2\cdot CH_2\\ HO\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH, \qquad \begin{matrix}HO\cdot CH_2\cdot CH_2\\ HO\cdot CH_2\cdot CH_2\\ HO\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!N.$$

Es gelingt nicht, die Basen aus ihren Salzen oder aus konzentrierten wässerigen Lösungen durch Ätzalkalien abzuscheiden wegen ihrer enormen Löslichkeit in Wasser. Ebensowenig lassen sich die Basen solchen alkalischen Lösungen durch Äther entziehen, in dem sie nahezu unlöslich sind. Beim Destillieren solcher alkalischer Lösungen läfst sich nur die primäre Base in Form einer mehr oder weniger verdünnten Lösung gewinnen, während die höher siedenden Basen, die sekundäre und tertiäre, bei weiterer Steigerung der Temperatur Zersetzung erleiden. Es ist deshalb die Meinung verbreitet, dafs die Hydramine nicht unzersetzt destillierbar seien. — Es wurde nun gefunden, dafs diese Ansicht irrtümlich ist, dafs vielmehr alle drei Oxäthylaminbasen in reinem Zustande unzersetzt destilliert werden können, und dafs ihre Trennung durch fraktionierte Dest. mühelos ausgeführt werden kann, da die Siedepunkte der drei Basen

u. Trichtergrößen; durch das Eigengewicht des aufgesetzten Trichters wird der Ring zusammengedrückt und bildet nach dem Verbinden mit der Luftpumpe einen unbedingt dichten Verschluß. Die Elastizität des Ringes paßt sich selbst unregelmäßig geformten Trichtern an, auch erleichtert die Ringvorrichtung das Herausnehmen und Umwechseln der Trichter, wie andererseits bei gefälligerer Form der Rauminhalt des Kolbens und seine Stabilität vergrößert wird. Das Absaugrohr ist erheblich verkürzt und ausgezogen worden, und hat es sich als praktisch erwiesen, die meist unnötige Länge der Trichterhälse auf ca. 4 cm zu reduzieren. (Pharm. Centr.-H. **39**. 550 bis 551. 28/7. Dresden.) ROTH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hans Jahn, *Über galvanische Polarisation.* Bei Fortführung der früheren Unters. (Z. physik. Ch. **18**. 399; C. **96**. I. 145) stellte hich heraus, daß der Energieverlust, den die Batterie bei der Zers. eines Metallsalzes erleidet, von dem Grade der Platinierung der Anode sehr abhängig ist. Es mußten deshalb die kalorimetrischen Messungen der von einer Batterie während der Elektrolyse eines Salzes abgegebenen Energiemengen unter Benutzung gut platinierter Anoden wiederholt werden. Es ergaben sich die folgenden Werte der Polarisationen bei 0° und 40°, p_0, p_{40}, und der an der Kathode u. an der Anode lokalisierten Wärmetönungen w_k u. w_a bei 20°.

	p_0 Volt	p_{40} Volt	w_k cal.	w_a cal.
$CuSO_4$	1,57	1,42	— 10,07	+ 21,84
$ZnSO_4$	2,62	2,48	— 10,17	+ 20,06
$CdSO_4$	2,33	2,18	— 8,77	+ 21,13
$Cu(NO_3)_2$	1,56	1,42	— 10,07	+ 25,43
$Pb(NO_3)_2$	2,03	1,89	— 2,43	+ 23,51
$Ag_2(NO_3)_2$	1,10	0,99	+ 2,35	+ 28,17

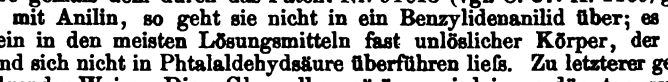
Von den bei der Zers. eines mg-Moleküls Kupfersulfat verbrauchten 67,77 cal. entfallen 56 cal. auf den chemischen Energiegewinn, während 11,77 cal. an den Elektroden lokalisiert werden. Da w_k = 10,07 cal. an der Berührungstelle von Kupfer und Kupfersulfat verbraucht werden, werden 11,77 — (— 10,07) = 21,84 cal. (w_a), an der Anode entwickelt. Analoge Bedeutung haben die anderen für w_a und w_k angegebenen Werte. Die Werte für w_a sind vielleicht bei allen Salzen gleich. Der Temperaturkoeffizient der Polarisation ist für alle Salze nahe gleich 0,0035. Die anodische Polarisation beträgt für die sechs Salze 2,03—2,10 Volt und ist für alle nahezu gleich. Bei der Elektrolyse von verd. Schwefels. ergab sich die Polarisation bei 0° zu 2,017 Volt und bei 40° zu 1,8688 Volt, der Wärmeverlust beträgt 17,35 u. 15,88 cal. Die Polarisation steigt sehr erheblich mit steigender Stromintensität. In verd. Lgg. der Sauerstoffsäuren ist die Polarisation von dem Dissociationszustand der SS. unabhängig, solange man mit so schwachen Strömen arbeitet, daß die Konvektion der Wasserstoffionen vernachlässigt werden kann. Dieser Schluß wurde durch Versuche mit Phosphors. bestätigt. Daß die Konzentration des in den Elektroden gelösten Gases den Wert der Polarisation sehr beeinflußt, ergab sich aus Verss. über die Polarisation in verd. Schwefels. bei Anwendung einer Quecksilberkathode. Sie beträgt 2,7920 Volt, während sie bei Anwendung einer platinierten Elektrode 2,0170 Volt beträgt. Dieser hohe Wert der Polarisation bei Anwendung einer Quecksilberkathode wurde durch kalorimetrische Messungen bestätigt. In den Lgg. der Sulfate aller Alkalimetalle muß die Polarisation gleich groß sein, wenn die an der Kathode entstandene Base gleich stark ist. Dieser Schluß wurde durch Verss. mit Natrium-

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. *Verfahren zur Darstellung von Additionsprodukten aus Jodoform und quaternären Schwefelbasen oder deren Salzen.* Das Jodoform ist befähigt, mit quaternären Schwefelverbindungen, insbesondere mit Sulfoniumbasen und deren Salzen unter Bildung von Additionsprodukten zu reagieren, die vermöge ihres gleichzeitigen Gehaltes an Schwefel und Jodoform von therapeutischer Bedeutung sind. Das Jodoform tritt in der Weise in Reaktion, daſs sich stets ein Molekül Jodoform an ein quaternäres Schwefelatom anlagert. Die genannten quaternären Schwefelverbindungen entstehen durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Sulfide, Disulfide und verwandte Verbindungen (wie z. B. Merkaptole). Die Additionsprodukte gewinnt man mit Leichtigkeit, wenn man die Komponenten unter Zusatz geringer Mengen eines Lösungsmittels mit einander verreibt oder ihre Lösungen mit einander vermischt; man kann auch das Jodoform mit oder ohne Zuhilfenahme eines Lösungsmittels mit den Sulfiden oder verwandten Schwefelverbindungen vermischen und Halogenalkyle in molekularem Verhältnis zusetzen.

Die neuen Produkte bilden sämtlich hell- bis dunkelgelbe, gut krystallisierende Verbb., die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich sind, durch kaltes Wasser nicht, durch heiſses Wasser, Säuren und Alkalien allmählich in ihre Komponenten zerlegt werden. — *Jodoformtriäthylsulfoniumjodid*, aus Jodoform und Triäthylsulfoniumjodid gebildet, krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die nach Farbe und Aussehen dem Jodoform täuschend ähnlich sind, F. 142°. — *Jodoformtriäthylsulfoniumhydroxyd* krystallisiert in glänzenden Blättchen, F. 125°; mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure wird hieraus das *Jodoformtriäthylsulfoniumchlorid* (F. 96°), bezw. *-bromid* (weiſsgelbe, prismatische Säulen, F. 124°) gewonnen. — *Jodoformtrimethylsulfoniumjodid* krystallisiert in hellgelben Nadeln, F. 162°. — *Jodoformdimethyläthylsulfoniumjodid* schmilzt bei 136°; das entsprechende *Bromid* bei 125°. — Die *Jodoformverbindung des Jodäthyläthyldisulfids* (I.) bildet harte Täfelchen, F. 123°. — Die *Jodoformverbindung des Jodäthyldiäthylsulfidmethans* (II.

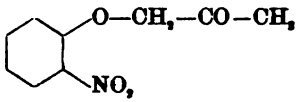
schmilzt bei 125° und entsteht aus Jodoform u. dem Einwirkungsprod. von Jodäthyl auf das durch Kondensation von Merkaptan und Formaldehyd mittels Salzsäure erhaltene *Diäthylsulfidmethan*, $CH_2(S—C_2H_5)_2$ (Kp. 180—185°). — Die *Jodoformverbindung des Jodäthylallylsulfids* schmilzt bei 98°, des *Äthylsulfidisopropyljodids* bei 129°, des *Jodmethylmerkaptols* bei 130° und des *Jodmethylperbrommethyltrisulfids* (Ber. Deutsch. chem. Ges. **15**. 275) bei 120°. (Pbl. **19**. 377. DRP. 97207. 2/2. 97.)

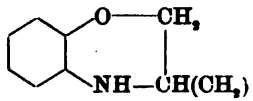
Société chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon. *Verfahren zur Darstellung von o-Phtalaldehydsäure.* Behandelt man o-Glyoxylbenzoësäure gemäſs dem durch das Patent Nr. 94018 (vgl. C. **97**. II. 1166) geschützten Verfahren mit Anilin, so geht sie nicht in ein Benzylidenanilid über; es bildet sich vielmehr ein in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslicher Körper, der über 250° schmilzt und sich nicht in Phtalaldehydsäure überführen lieſs. Zu letzterer gelangt man aber in folgender Weise. Die o-Glyoxylbenzoësäure wird in verdünnter wss. Lsg. mit Anilin behandelt und das entstandene Anilinsalz (I.), ein wasserlöslicher Körper von



F. 165, entweder direkt oder nach Überführung in die freie Säure im Vakuum geschmolzen oder bei gewöhnlichem Druck mit einem geeigneten Lösungsmittel (Toluol, Xylol) erwärmt. Das erhaltene Produkt schmilzt bei 174° und ist identisch mit der von Racine (Liebig's Ann. **239**. 89) beschriebenen *Anilidobenzyliden-o-carbonsäure* (II.); es geht durch Kochen mit einer Mineralsäure in die o-Phtalaldehydsäure (F. 87 bis 88°) über. (Patentbl. **19**. 377. DRP. 97241. 18/4. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. *Verfahren zur Darstellung eines Methylphenmorpholins.* o-Nitrophenolalkali wird mit gleicher Gewichtsmenge Chloraceton in Gegenwart eines indifferenten Verdünnungsmittels (Aceton) oder auch ohne ein solches im geschlossenen Gefäfs 1 bis 2 Stunden auf etwa 100° erwärmt; es entsteht *o-Nitrophenacetol* (I.), welches bei 69° schmilzt und in heifsem

I. 

II. 

Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich ist. Wird diese Verb. reduziert, so gelangt man zum *Methylphenmorpholin* (II.), einer Verb., die wegen ihrer narkotischen Wirkung wertvoll ist. Die Base ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl, das unter dem Druck von 24 mm bei 150—152° siedet. Das salzsaure Salz bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche grofse Krystalle. Die *Acetylverbindung* der Base bildet, aus Alkohol krystallisiert, derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 87° liegt. (Patentbl. **19**. 378. DRP. 97242. 7/7. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. *Verfahren zur Darstellung von p-Amidoantipyrin.* Nach dem Patent Nr. 92990 gelangt man aus p-Acetylamidopyrazolon auf einem Umweg zu p-Acetylamidoantipyrin und zu p-Amidoantipyrin selbst, indem man in das p-Acetylamidopyrazolon eine Acetylgruppe einführt, dann alkyliert und schliefslich die beiden Säureradikale eliminiert. Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, dafs man das Sauerstoffatom des Acetylamidophenylmethylpyrazolons vor der Alkylierung durch die Acetylgruppe bindet.

Es wurde nunmehr gefunden, dafs jene Festlegung des Pyrazolonsauerstoffatoms für den Zweck der Alkylierung auch durch ein anderes Radikal, nämlich durch die Carboxäthylgruppe, bewerkstelligt werden kann, und dafs man daher in dem Verfahren des Patents Nr. 92990 das Acetylderivat des Acetylamidophenylmethylpyrazolons durch das entsprechende Carboxäthylderivat, das *p-Acetamidophenylmethyloxcarboxäthylpyrazol (1-p-Acetamidophenyl-3-methylpyrazol-5-äthylcarbonat)* ersetzen kann. Letztere Verb. wird erhalten durch Einwirkenlassen von Chlorameisenäther auf eine Lsg. des Acetylamidopyrazolons in verdünnter Natronlauge; sie bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, blafsgebliche Nadeln oder Blättchen, die bei 105° unter Zersetzung schmelzen. (Patentbl. **19**. 392. DRP. 97332. 11/6. 95. — Zus.-Pat. zu 92990. 25/12. 94; vergl. C. **97**. II. 968.)

Alfred Einhorn, München. *Verfahren zur Darstellung von m-Amido-p-oxybenzoësäureestern.* Die Ester der p-Oxy-m-amidobenzoësäure besitzen die Eigenschaft, lokale Schmerzunempfindlichkeit hervorzurufen und dabei reizlos zu wirken. Durch diese Eigenschaft versprechen jene Verbb., wertvolle Medikamente zu werden. Diese Ester konnten bisher noch nicht dargestellt werden. Bei den Versuchen zur Synthese von Tyrosin hat BARTH (Zeitschrift für Chemie **1866**. 648) die Reduktion eines Nitroproduktes von p-Oxybenzoësäureäthylester ausgeführt; er erhielt ein salzsaures Salz und versuchte, aus ihm den erwarteten Ester abzuscheiden. »Die Darstellung des freien amido-p-oxybenzoësauren Äthyls scheiterte aber an seiner grofsen Zersetzlichkeit.« Da nach den neueren Beobachtungen die Abscheidung des Oxyamidoesters aus seinen Salzen keiner Schwierigkeit begegnet — der freie Ester ist beständig und krystallisiert leicht, — so darf man annehmen, dafs das von BARTH dargestellte salzsaure Salz des vermeintlichen Oxyamidoesters eine andere Verb. war, und dafs vermutlich auch die von ihm der Reduktion unterworfene Nitroverbindung nicht Mononitrooxybenzoësäureester gewesen ist.

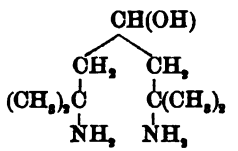
Die *Ester der 1·2·4-Oxyamidobenzoësäure* werden in der üblichen Weise durch Esterifizieren der Säure mit Alkohol und Salzsäure hergestellt. — Der *Methylester* krystallisiert aus Wasser in Form von Nadeln, deren F. bei 142° liegt. Er ist ll. in h. W., Ä. und A., weniger l. in Bzl. oder Lg. Das Chlorhydrat des Esters ist in W. sehr leicht, in Salzsäure schwer löslich. — Der *Äthylester* zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der Methylester; er schmilzt bei 100 bis 101°. (Patentbl. **19**. 392. DRP. 97333. 27/11. 96.)

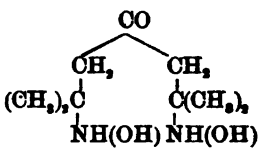
Alfred Einhorn, München. *Verfahren zur Darstellung von m-Amido-p-oxybenzoësäureestern.* Die Ester der p-Oxy-m-amidobenzoësäure, deren Herstellung aus p-Oxy-m-amidobenzoësäure in der Patentschrift Nr. 97333 (vgl. vorstehend) beschrieben ist, lassen sich auch durch Reduktion der p-Oxy-m-nitrobenzoësäureester darstellen.

Durch die Reduktion der letzt genannten Ester gelangt man zu den Salzen der Amidoester, und aus diesen lassen sich durch Verbindungen, welche jenen Salzen die S. entziehen, wie Alkalien, Carbonate, Ammoniak oder Acetate, die beständigen und gut krystallisierenden freien Amidoester abscheiden. Die vergeblichen Versuche BARTH's (Zeitschr. f. Chem. **1866**, 648), den freien Amidoester aus der von ihm durch Reduktion des nitro-p-oxybenzoësauren Äthyls erhaltenen salzsauren Verb. abzuscheiden, sind darauf zurückzuführen, daſs in jener Verb. nicht das salzsaure Salz des Amidoesters, sondern der Amidosäure vorlag, denn die Zersetzlichkeit und die Rotfärbung durch Eisenchlorid, die BARTH für die freie Verb., bezw. deren Chlorhydrat angiebt, sind die Eigenschaften der Amidosäure, bezw. deren Chlorhydrat, während der freie Ester eine beständige gut charakterisierte Verb. ist und als Chlorhydrat mit Eisenchlorid eine vorübergehende Violettfärbung zeigt. — Aus dem bei 75 bis 76° schm. *1·2·4-Oxynitrobenzoësäureäthylester* (dargestellt durch Esterifizierung der 1·2·4-Oxynitrobenzoës.) wurde der bei 100—101° schm. *Amidoäthylester* u. aus dem bei 70—71° schm. *1·2·4-Oxynitrobenzoësäuremethylester* der bei 142° schm. *Amidomethylester* erhalten. (Patentbl. **19**. 392. DRP. 97334. 26/1. 97.)

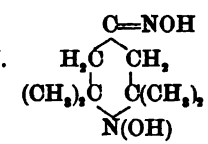
Alfred Einhorn, München. *Verfahren zur Darstellung von p-Amido-m-oxybenzoësäureestern aus p-Nitro-m-oxybenzoësäure.* Die Ester der p-Amido-m-oxybenzoësäure sind bisher noch nicht bekannt geworden; die Untersuchung hat in ihnen Verbindungen entdecken lassen, die für medizinische Zwecke als Anästhetika wertvoll sind. Man kann sie auf zwei Wegen von m-Oxy-p-nitrobenzoësäure ausgehend gewinnen. Entweder reduziert und verestert man die S., oder man kehrt die Reihenfolge der Reaktionen um, stellt also zuerst die Ester der Nitrooxysäure her, die dann durch Reduktion in die Amidooxyester übergeführt werden. — Der *Äthylester der m-Oxy-p-nitrobenzoësäure* wurde schon von THIEME (Journ. f. prakt. Chem. **43**. 462) beschrieben, F. 84°; der *Methylester* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln, F. 91°. — Der *p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylester* krystallisiert aus W. in Nadeln, F. 120°. (Die freie S. krystallisiert aus A. in Blättchen, F. 216°.) Der *Äthylester* krystallisiert aus Chloroform-Ligroïn in glänzenden Blättchen, F. 98°. Beide Ester sind in A. leicht, in k. W. wl. (Patentbl. **19**. 392. DRP. 97335. 11/4. 97.)

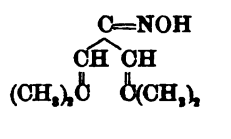
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Hydroxylaminderivaten des Phorons.* Läſst man 2 Mol. freies Hydroxylamin in alkoholischer Lsg. auf 1 Mol. Phoron einwirken, so erhält man, je nachdem man in der Kälte oder Wärme operiert, zwei ganz verschiedene Körper, die aber beide bei der Reduktion mit Natriumamalgam in das bekannte *Triacetonalkadiamin*

I.


II.


(I.) vom F. 106° übergehen. Die Anlagerung des Hydroxylamins muſs also an den beiden doppelten Bindungen erfolgen; die Ketogruppe bleibt hierbei intakt. Den beiden Hydroxylaminderivaten kommt somit die durch die Formel II ausgedrückte

III.


IV.


Konstitution zu. Es ist dies eine Reaktion, die bei den Körpern der Gruppierung $=C=C-CO-$ ganz allgemein sein dürfte. — Die in der Kälte entstehende Verb. krystallisiert aus Petroläther in glasglänzenden, bei 110—111° schmelzenden Krystallen.

die sich leicht in W. lösen und bereits in der Kälte FEHLING'sche Lsg. reduzieren; die in der Wärme entstehende Verb. schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 105° und reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Kälte nicht. Die Base vom Schmelpunkt 110—111° geht beim kurzen Erwärmen in alkoholischer Lsg. in die Base vom Schmelzpunkt 105° über; beim Kochen in wässeriger Lsg. entsteht ein weiteres Hydroxylaminderivat (in W. unl.), das den F. 130° hat und wahrscheinlich die Konstitution gemäfs Formel III besitzt. Bei dem Vers. von NÄGELI (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **16**. 496), der ein in Wasser ganz unlösliches Hydroxylaminderivat des Phorons erhielt, hat jedenfalls nicht freies Hydroxylamin, sondern salzsaures Hydroxylamin auf das Phoron reagiert; das NÄGELI'sche Produkt dürfte als die wahre Phoronhydroxylaminverb. (IV.) anzusprechen sein. — Die neuen Hydroxylaminderivate des Phorons sollen als Ausgangsprodukte für die Darstellung von Alkaloiden und Riechstoffen dienen. (Patentbl. **19**. 407. DRP. 97501. 22/11. 96.)

Wilhelm Eschweiler, Hannover. *Verfahren zur Darstellung von Imidohydrinen aus den entsprechenden Imidoäthern.* Die Salze der Imidoäther werden bekanntlich durch W. zersetzt in Säureäther und Ammoniumsalz:

$$R\cdot C\lessdot^{NH\cdot HCl}_{OR'} + H_2O = R\cdot COOR' + NH_4Cl.$$

Läfst man aber gemäfs der Erfindung auf einen freien Imidoäther W. einwirken, so wird ein Imidohydrin gebildet:

$$R\cdot C\lessdot^{NH}_{OR'} + H_2O = R\cdot C\lessdot^{NH}_{OH} + R'OH.$$

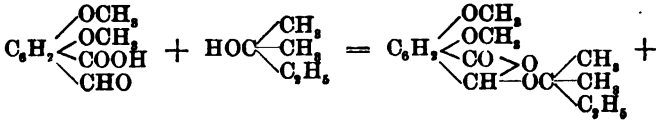
Ebenfalls erhält man ein Imidohydrin, wenn man auf ein Salz des Imidoäthers gleichzeitig mit dem W. eine zur Bindung der S. geeignete Base oder ein hierzu geeignetes Salz einwirken läfst.

Die bisher unbekannten Imidohydrine sind Isomere der Säureamide, von denen sie sich aufser ihren weit höheren Schmelzpunkten auch dadurch unterscheiden, dafs sie mit Säuren selbst in wss. Lsg. beständige Salze bilden. Für die Imidohydrinformel spricht aufser der einfachen Bildung aus den Imidoäthern auch die Fähigkeit der neuen Substanzen, an Stelle des Hydroxylwasserstoffs Metalle aufzunehmen. Die Imidohydrine wandeln sich in Salze der ihnen entsprechenden Säuren um, wenn man ihre wss. Lsg. mit der wss. Lsg. eines Salzes versetzt, dessen Base mit der betreffenden S. ein schwerlösliches Salz bildet. Glykolimidohydrinlösung scheidet mit Chlorcalciumlösung schon in der Kälte glykolsauren Kalk aus:

$$2HOCH_2\cdot C\lessdot^{NH}_{OH} + CaCl_2 + 2H_2O = (HOCH_2\cdot COO)_2Ca + 2NH_4Cl;$$

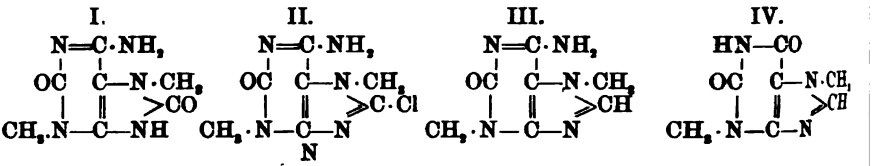
Laktimidohydrin bildet in analoger Weise mit Chlorzink milchsaures Zink. Die Imidohydrine sollen in der Farbtechnik und zu medizinischen Zwecken Verwendung finden. — *Glykolimidohydrin*, $C_2H_6NO_2$, bildet rein weifse Krystalle, F. 160—161°, leicht l. in W., wl. in A. (100 g A. lösen bei gew. Temp. etwa 0,1 g). Das Chlorhydrat bildet seidenglänzende Blättchen, F. 135°, ll. in W. u. A., unl. in Ä. Das Sulfat bildet ebenfalls seidenglänzende Blättchen, zersetzt sich bei 150°, ll. in W., unl. in A. u. Ä. Das Nitrat bildet Nadeln, F. 95°, ll. in W. und A., unl. in Ä. — *Lactimidohydrin*, $C_3H_7NO_2$, schmilzt bei 135°, l. in 73—74 Tln. A. bei gew. Temp. Das Chlorhydrat bildet bei 162° schmelzende Blättchen. Das Sulfat krystallisiert in Blättchen, F. 198°. — *Oxyisobutyrimidohydrin*, $C_4H_9NO_2$, bildet weifse Krystalle, F. 173°, l. in 15 Tln. A. bei gew. Temp. (Patentbl. **19**. 420. DRP. 97558. 13/5. 97.)

Carl Goldschmidt, Frankfurt a. M. *Verfahren zur Darstellung des Dimethyläthylcarbinolesters der Opiansäure.* Der Dimethyläthylcarbinolester der Opiansäure entsteht beim Kochen der Komponenten am Rückflufskühler:



Gießt man dann die Flüssigkeit in verdünnte Sodalösung, so scheidet sich ein weißer Körper aus, der, aus A. umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 81° zeigt. Die Verb. ist in Ä. und A. l., ferner ll. in Benzol, Chloroform, Aceton und unl. in W., sie krystallisiert aus siedendem Ligroïn in tafelförmigen Krystallen und zersetzt sich beim Kochen mit W. Die Verb. zerfällt im Körper in die Komponenten und soll als Hypnotikum Verwendung finden. (Patentbl. **19**. 421. DRP. 97560. 17/10. 97.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. *Verfahren zur Darstellung von Theobromin.* Die Darstellung von Theobromin ([3.7]-Dimethyl-[2,6]-dioxypurin) aus der entsprechenden Dimethylharnsäure, der *δ*-Dimethylharnsäure, welche nach den neuesten Untersuchungen von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 554) als (3,7)-Dimethylharnsäure anzusprechen ist, ist bis jetzt nicht gelungen, da bei der Behandlung der genannten Harnsäure mit Phosphorpentachlorid der Eintritt des Halogens in den Alloxankern des Harnsäuremoleküls erfolgt, indem das (3,7)-Dimethyl-(6)-chlor-(2,8)-dioxypurin entsteht. Diese Schwierigkeit läßt sich nun umgehen, wenn man das aus (3,7)-Dimethyl-(6)-chlor-(2,8)-dioxypurin durch Erhitzen mit Ammoniak gemäß Patent Nr. 96926 erhältliche (3,7)-Dimethyl-(6)-amino-(2,8)-dioxypurin (I.) durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid in das (3,7)-Dimethyl-(6)-amino-(2)-oxy-(8)-chlorpurin (II.) überführt und in diesem dann durch Reduktion das Chlor gegen Wasserstoff austauscht; das so entstandene (3,7)-Dimethyl-(6)-amino-(2)-oxypurin (III.) liefert bei der Behandlung mit salpetriger S. Theobromin (IV.).



Das *(3,7)-Dimethyl-(6)-amino-(2)-oxy-(8)-chlorpurin* ($C_7H_8N_5OCl$) bildet schöne, lange Nadeln mit 3 Mol. Wasser, die bei 105° entweichen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, swl. in k. W., Chlf., k. Alkalien u. Ammoniak; l. in h. W. u. sd. A. Das Hydrochlorat, Nitrat u. Sulfat sind in h. W. sll. und krystallisieren gut. — Das *(3,7)-Dimethyl-(6)-amino-(2)-oxypurin*, ($C_7H_9N_5O$), bildet kleine, sternförmig verwachsene, prismatische Nädelchen mit 3 Mol. W., die bei 105° entweichen. l. in ungefähr 2 Tln. sd. W., mäßig l. in k. W., wl. in Chlf. u. h. A. Bildet beständige, meist schön krystallisierende Salze. (Patentbl. **19**. 421. DRP. 97577. 24/3. 97.)

Farbstoffe. **Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy**, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mittels Acydil-m-diaminen.* Ebenso wie die mit den Oxalyl-m-diaminen in Mittelstellung erhaltbaren Polyazofarbstoffe des Patentes 86792 verlieren auch diejenigen Farbstoffe, welche gemäß dem Zusatz 96769 zum Patent 86791 (vergleiche **98**. I. 358 u. **96**. II. 648) mit anderen Acidylderivaten des m-Phenylen- und m-Toluylendiamins, z. B. den Acetyl- oder Benzoyl-m-diaminen entstehen, beim Behandeln mit Verseifungsmitteln den Säurerest und lassen eine weiter diazotierbare Amidogruppe frei werden. Die Abspaltung des Säurerestes kann mit S. oder mit Alkali geschehen. Charakteristisch ist für die auf diese Weise entstehenden Farbstoffe, daß sie ebenso wie die des Hauptpatents sämtlich einen m-Diaminrest in Mittelstellung enthalten.

Die Eigenschaften der nach diesem Verf. entstehenden Farbstoffe sind dieselben wie bei den Farbstoffen des Hauptpatentes; sie weisen gute Säure-, Alkali-, Wasch- und Lichtechtheit auf. Sie lassen sich ferner auf Wolle fixieren, und einzelne eignen sich auch vorzüglich zu Halbwollfarben, da sie Wolle und Baumwolle in fast übereinstimmender Nüance und Stärke färben, (Patentbl. **19**. 364. DRP. 96667 13.2. 95, Zus.-Pat. zu 86792. 1/9. 94; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 571 u. C. 96. II. 694.)

Schluß der Redaktion: den 1. Aug. 1898.

Darst. der Jodide aus Alkoholen ist wegen schwierigen Erhaltens der letzteren zu vermeiden. Bequemes Ausgangsmaterial sind die Chloride. Bei der Methode von GUSTAVSON — Chlornaphtene in CS_2-Lsg. mit AlJ_3 — bildeten sich wenig Jodür, viel Polymere. Die Methode von ROMBURG (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1. 151) — Erwärmen des Chlorids mit CaJ_2 — ergab chlorfreie Prodd. Die besten Resultate ergab die Methode von LIEBEN: 24-stündiges Erwärmen des Chlorids mit 6 Vol. rauch. HJ im Einschlufsrohr, um Polymerisation zu vermeiden, nicht über 140°. Ausbeute 60%. Es bleibt etwas Chlorid nach, geht aber bei Wasserdampfdest. zuerst über und schwimmt dann auf dem W.

Rk. mit Br und $AlBr_3$. Diese Rk. zur Erhaltung von krystallisierten Perbromiden der entsprechenden aromatischen KW-stoffe gelingt nicht immer unter den von GUSTAVSON angegebenen Bedingungen. Besser ist nach Vf.: Im ausgezogenen Rohr werden zu reinem Br einige Milligramm Al-Draht gefügt, nach dem Verbrennen schnell der trockene KW-stoff, dann wird zugeschmolzen und 24 Stdn. stehen gelassen. Die M. erstarrt meist zu Krystallen, welche vom fl. Bromid durch niedrigsiedenden Petroläther getrennt u. aus h. Bzl. umkrystallisiert werden. Hierbei tritt manchmal Isomerisation ein. So geben die den drei Xylolen entsprechenden Dimethylnaphtene *ein und dasselbe Tetrabromparaxylol.* Hexanaphten giebt Derivate des Methylpentamethylens, Suberan (Cykloheptan) giebt *Pentabromtoluol.* Abspaltung und Anlagerung von Seitenketten tritt analog ein, wie dieses JACOBSEN für $AlCl_3$ und aromat. KW-stoffe gezeigt hat. — Nitrierung. Alle Naphtene reagieren mit konz. HNO_3; doch da hierbei die erforderliche Temperatur und Konzentration für jeden KW-stoff schwierig zu finden sind, ist es vorläufig besser, nach M. J. KONOWALOFF im Einschlufsrohr mit HNO_3, D. 1,025—1,075, Temp. 115—125°, bei 5 ccm KW-stoff zu arbeiten. Es bilden sich fast nur Mononitroprodd. Bei Naphtenen mit Seitenketten ergiebt sich die Gesetzmäfsigkeit, dafs hauptsächlich das tertiäre H-Atom nitriert wird, weniger bildet sich sekundäres, gar nicht primäres Nitroprodukt. Zur Trennung von sekundären und tertiären Nitroprodd. wird konz. Natriumalkoholat angewandt. Das tertiäre Prod. scheidet sich ab, das sekundäre bleibt in Lsg. und wird, nach Ansäuern mit Essigs., abdestilliert. Die mononitrosubstituierten KW-stoffe sieden bei 40 mm unzersetzt.

Amine. Durch Reduktion mit Sn u. HCl oder Zn-Staub u. Essigs. Letzteres giebt mehr Keton. Das Keton wird durch Wasserdampf abdestilliert, der Rest mit $NaHSO_3$ entfernt. Die niederen Amine geben das W. schwer ab.

Darst. von Naphtenolen. Aus Chloriden und Jodiden schwer zu erhalten. Silberhydroxyd reagiert auf Jodid sehr leicht, es bilden sich aber hierbei Naphtylene, ÄÄ. u. wenig Naphtenol. Über 50° bilden sich metallisches Ag und harzige Prodd. Silberacetat, auch bei Ggw. von Eg., reagiert auch leicht, besonders auf Jodid. Zur Beendigung sind aber 120° nötig. Höhere Temperatur verursacht ebenfalls Oxydation unter Ag-Abscheidung. Es bildet sich hierbei genügend Essigester, leider aber ist er schwer zu isolieren, da Isomerisation eintritt, z. B. aus sekundärem Jodid sich tertiäres Naphtylen und daraus ein Essigester eines tertiären A. sich bildet. Ebenso wirkt essigs. Kalium bei 200—210°. Reines W. bei 100—130° bildet vorzugsweise nur Naphtylene. Bequem ist die Darst. von Naphtenolen aus Amidonaphtenen durch Kochen des salzsauren Salzes mit KNO_2; ebenso durch Reduktion der entsprechenden Ketone mit Na (nicht Amalgam) in Lösungsmitteln. Je nach den Lösungsmitteln bilden sich mehr oder weniger Pinakone. Am besten ist A. u. Ä. zu gleichen Teilen bei Ggw. von K_2CO_3.

Darst. von Naphtylenen. Aus Chloriden u. Metalloxyd (CuO). Aus Chloriden und Chinolin oder alkoh. KOH. Als Nebenprodd. bei Darst. von Naphtenolen aus Aminen. Mit Na-Acetat aus dem Chlorid 75%. Bei verschiedenen Rkk. der Chloride u. Jodide. Bei Reduktion mit Zn bilden sich Naphtylene neben Naphtenen.

Ionen eine periodische Funktion des Atomgewichtes sind. Mit den Wanderungsgeschwindigkeiten sind die Überführungszahlen gegeben. Es ergab sich nun bei den Ketten desselben Schemas trotz gleichen Konzentrationsgefälles ein starkes, anormales Ansteigen der elektromotorischen Kräfte, daher müssen, wie Vf. noch durch weitere Unterss. mit Bleinitratlsgg. mit und ohne Zusatz von KNO_3, bezw. HNO_3 feststellte, bei Bleisalzlsgg. anormale Verhältnisse durch B. komplexer Salze vorliegen.

100 Moleküle $PbCl_2$ der verdünntesten Lösung sollten wie folgt zerfallen: $100\ PbCl_2 = 100\ \overset{++}{Pb} + 200\ Cl$. Thatsächlich sind nur 10 Pb und 92 Cl als freie Ionen vorhanden, die anderen 90 Pb können nun sowohl als $Pb(OH)_2$, als auch als komplexes Salz, resp. als komplexe S., H_2PbCl_4, sich in Lsg. befinden, da die Bleichloridlsgg. sauer reagieren. Wir haben also einen Vorgang nach folgenden Gleichungen:

$$PbCl_2 = \overset{++}{Pb} + 2\,\overset{-}{Cl}.$$

$$PbCl_2 + 2\,HOH = Pb{<}^{OH}_{OH} + 2\,\overset{+}{H} + 2\,\overset{+}{Cl}.$$

$$PbCl_2 + 2\,H + 2\,Cl = H_2PbCl_4 \quad H_2PbCl_4 = PbCl_4 + 2\,\overset{+}{H}.$$

Zusammengezogen würde die Gleichung lauten:

$$100\,PbCl_2 + 63\,HOH = 10\,\overset{++}{Pb} + 92\,\overset{-}{Cl} + 27\,\overset{--}{PbCl_4} + 63\,Pb{<}^{OH}_{OH} + 126\,\overset{+}{H}.$$

Daneben könnten noch PbO_2-Ionen entsprechend der Gleichung:

$$Pb{<}^{OH}_{OH} = \overset{--}{Pb}{<}^{\overline{O}}_{O} + 2\,\overset{+}{H}$$

auftreten, doch kann diese Rk. bei der Acidität der Lsg. und bei dem gewöhnlichen Zerfall einer wss. Lsg. von $Pb{<}^{OH}_{OH}\left(Pb{<}^{OH}_{OH} = \overset{++}{Pb} + \frac{\overline{OH}}{\overline{OH}}\right)$, die alkal. Rk. zeigt, nur ganz verschwindend sein. (Z. anorg. Ch. **17**. 327—54. 30/7. Institut für physik. Chemie u. Elektrochemie. Göttingen.) Roth.

Theodore William Richards, *Eine Tabelle der Atomgewichte.* Es wurden die vorliegenden Bestimmungen kritisch gesichtet und die wahrscheinlichsten Werte in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die letzte der mitgeteilten Stellen ist auf eine oder mehr Einheiten ungenau.

Al	27,1	Cl	35,455	In	114,0
Sb	120,0	Cr	52,14	J	126,85
A	39,9 (?)	Co	59,00	Ir	193,0
As	75,0	Nb	94,0	Fe	56,0
Ba	137,43	Cu	63,60	La	138,5
Be	9,1	Nd + Pr	142 ±	Pb	206,92
Bi	208,0	Er	166,0	Li	7,03
B	10,95	F	19,05	Mg	24,36
Br	79,955	Gd	156,0 (?)	Mn	55,02
Cd	112,3	Ga	70,0	Hg	200,0
Cs	132,9	Ge	72,5	Mo	96,0
Ca	40,0	Au	197,3	Nd	143,6
C	12,001	He	4,0 (?)	Ni	58,70
Ce	140,0	H	1,0075	N	14,045

— Chlorid, $C_6H_{11}NH_2Cl$, ll. in W. und A., Nadeln, F. 204—205°. — Chloroplatinat, $(C_6H_{11}NH_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$, ll. in W. und A., unl. in Ä., orangefarbene Nadeln. — Chloroaurat, $C_6H_{11} \cdot NH_2 \cdot ClAuCl_2 + H_2O$, ll. in W., A., Ä., gelbe, glänzende Platten, F. 190—191° (zers.). — $C_6H_{11}NH_2 \cdot Cl \cdot HgCl_2$, Nadeln. — Bromid, $C_6H_{11}NH_2Br$, l. in W., lange, vierseitige Prismen. $PtCl_4$ und $AuCl_3$ geben schöne hellrote Krystalle, welche aber $(C_6H_{11}NH_2Cl)_2 \cdot PtBr_4$, resp. $C_6H_{11}NH_2Cl \cdot AuBr_3 + H_2O$ sind. — $C_6H_{11} \cdot NH_2Br \cdot AuBr_3$ krystallisiert dimorph. Rubinfarbene Krysalle, zerfallen in schwarzes Pulver von mikr. dunkelbraunen Prismen, F. 196—197°. — Jodid, ll. in W. u. A., Nadeln. — Nitrat, ll. in W., lange Nadeln. — Sulfat, ll. in W., lange Blättchen. — Oxalat, ll. in W., Nädelchen. — *Benzoylamidonaphten*, $C_6H_{11}NH \cdot C_7H_5O$. Aus dem Amid, Benzoylchlorid u. Alkali, ll. in A., Ä., unl. in W., lange, seidenartige Nadeln, F. 146—146,5°.

Naphtylen oder Hexanaphtylen (Tetrahydrobenzol, Cyklohexen), C_6H_{10}. Aus Monochlornaphten mit alkoh. KOH oder alkoh. Chinolin. Bewegliche Fl. Charakteristischer Geruch. Kp_{752}. 83—84°, D^0. 0,808 93. Rauchende HNO_3 wirkt sehr energisch und giebt neben wenig Adipins., F. 149°, eine S. F. 137—139°. — *o-Chlornaphtylen*, $C_6H_{10}Cl_2 \cdot 1 \cdot 2$. Aus den Komponenten. Kp. 187—189°. *Bromhexanaphtylen* zersetzte sich beim Destillationsversuch, während BAEYER Kp. 215—220° giebt. — *o-Naphtenglykol*, $C_6H_{10}(OH)_2 \cdot 1 \cdot 2$. Nach WAGNER's Methode aus Naphtylen durch Oxydation mit 2—4% $KMnO_4$, ll. in W., A., Essigäther; wl. in Ä.; rhomb. Tafeln; F. 99—100°; Kp. 225°.

Hexaterpene, C_6H_8. Aus oben erwähnten Dichlorhexanaphtenen wurden durch Chinolin zwei verschiedene Terpene erhalten. Chloridfraktion 190—192° gab ein Terpen (I.), Kp_{767}. 82—85°, D^0. 0,8706, D^{20}_0. 0,853. Zieht W. an. Oxydiert sich an der Luft. Mit H_2SO_4 nach BAEYER's Vorschrift Himbeerfärbung. Tetrabromid, rhombische Flächen, F. 184°. Chloridfraktion, F. 196—198°, ergab ein Terpen (II.), Kp_{757}. 85—86°, D^0. 0,8650, D^{20}_0. 0,8463. H_2SO_4-Rk. dunkelviolett. Tetrabromid flüssig. Ein drittes Terpen (III.) aus $C_6H_{10}Cl_2$ und C_6H_9Cl (durch PCl_5 auf Ketohexanaphten erhalten) entstand mit Chinolin höchstens spurenweise. Der erste Destillattropfen hatte Terpengeruch und gab die H_2SO_4-Rk. hellhimbeerfarbig. Das Hauptprod. war *Chlornaphtylen*, C_6H_9Cl, Kp_{762}. 142—143°. Theoretisch möglich sind drei Terpene:

I. II. III.

Die Existenz der Allene, RC=C=CR, spricht für die Möglichkeit von III. Daſs es BERKENHEIM, aus Menthonchlorid u. Vf., aus Ketohexanaphten das entsprechende Terpen nicht darzustellen gelang, beweist noch nicht die Nichtexistenz. Da $C_6H_{10}Cl_2$. 1.1 sich beim Destillieren vollständig zers. und $C_6H_{10}Cl_2 \cdot 1 \cdot 2$ mit Chinolin C_6H_{10}, giebt, so stammen obige Terpene von $C_6H_{10}Cl_2 \cdot 1 \cdot 3$, resp. 1·4 ab, und zwar schreibt Vf. dem Terpen I. die Formel I. zu (mit event. geringer Beimengung von III.), als vom Metachlorid abstammend. Ebenso dem Terpen II. die Formel II. (event. mit Beimengung von I.). BAEYER's Dihydrobenzol sei ein Gemisch von I. und II., und eine Erklärung der beiden Bromide durch cis- und trans-Form dann überflüssig. Das krystallisierte Bromid ist übrigens kein einheitlicher Körper, da durch fraktionierte Krystallisation und Erwärmen Fraktionen zwischen F. 117—192° erhalten wurden, auch von verschiedener Krystallform. Vf. will darauf später zurückkommen.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Hexanaphten und dessen Derivate (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1214; C. **97**. II. 195). HJ wirkt auf Cyklohexan nicht, aus seinen Derivaten bilden sich aber Methylpentamethylen, Hexamethylen und wenig Hexan. Je höher die Temperatur, desto mehr Methylpentamethylen. Freies J vermehrt nur die Kondensationsprodd., z. B.:

Verss. die Zahl 140,40, doch behält sich Vf. noch ausführlichere Mitteilungen darüber vor. Das Praseodidym liefert zwei Oxyde von der Zus. Pr_2O_3 und PrO_2, von denen nur das erstere, das *Praseodidymoxyd*, grünes Pulver, an der Luft Kohlensäure anziehend, salzbildend ist. *Praseodidymsuperoxyd*, PrO_2, schwarzes Pulver, wird beim Glühen in der Luft oder im Sauerstoffgas von fein zerteilten Praseodidymsalzen erhalten. Bei starkem Erhitzen geht es unter Sauerstoffabgabe in das grüne Oxyd über; einmal zu Pr_2O_3 reduziert, läfst es sich nicht wieder vollständig zu PrO_2 oxydieren. Der grofse Unterschied zwischen dem Sauerstoffgehalt des Superoxyds, aus Oxalat dargestellt, und dem aus Nitrat gewonnenen erklärt sich dadurch, dafs das Nitrat bei viel höherer Temperatur als das Oxalat zerlegt wird. Jedoch besitzt das Praseodidymsuperoxyd, wie Vf. durch Beleganalysen zeigt, die der Formel PrO_2 entsprechende Menge Sauerstoff. (Z. anorg. Ch. **17**. 310—26. 30/7.) Roth.

W. Schieber, *Über den Krystallwassergehalt des Manganosulfats.* In der Litteratur ist angegeben, dafs das Manganosulfat mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 Mol. H_2O zu krystallisieren vermag; Vf. hat jedoch nur Salze mit 1, 4, 5 oder 7 Mol. H_2O erhalten können u. konstatiert, dafs das Salz mit 4 Mol. H_2O dimorph ist. — $MnSO_4 + 7H_2O$ krystallisiert aus W. unter 0°; verwittert leicht zu dem Salz mit 1 Mol. H_2O. — $MnSO_4 + 5H_2O$, krystallisiert in kupfervitriolähnlichen Formen aus W. von 15—20°; geht ebenfalls leicht in das Salz mit 1 Mol. H_2O über, z. B. bei andauernder Einw. von absol. A. — $MnSO_4 + 4H_2O$ krystallisiert aus W. von 25 bis 31° in rhombischen Prismen; aus W. von 35—40° scheiden sich neben ersteren in geringerer Menge auch briefcouvertartige, monokline Krystalle ab, die leicht verwittern. — $MnSO_4 + H_2O$ bildet sich beim Trocknen der krystallwasserreicheren Salze; verliert erst oberhalb 280° W. und geht beim schwachen Glühen in *wasserfreies* $MnSO_4$ über, welches ein weifses Pulver bildet. (Monatshefte f. Chemie **19**. 280—97. 14/7. [10/6.*] Chem. Lab. d. Univ. Czernowitz.) Stelzner.

H. N. Morse und **C. L. Reese**, *Die Reduktion von Übermanganosäure durch Mangansuperoxyd.* Es ist von Morse, Hopkins und Walker (Amer. Chem. J. 18. 401; C. **96**. II. 12) gezeigt worden, dafs Übermangans. Selbstzersetzung unter Entw. von Sauerstoff u. Abscheidung von Mangandioxyd nur oder doch erheblich schneller erleidet, wenn schon Mangandioxyd in der Lsg. vorhanden ist. Die Beobachtung von V. Meyer und von Recklinghausen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2549; C. **96**. II. 1081), dafs bei der Oxydation von Wasserstoff durch Übermangans. freier Sauerstoff in beträchtlichen Mengen entweicht, hat Morse (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 48; C. **97**. I. 358) darauf zurückgeführt, dafs durch den Wasserstoff die Übermangans. zu einem Superoxyd reduziert wird, welches die Selbstzers. der Übermangans. unter Entw. von Sauerstoff sehr kräftig einleitet. Hirtz und V. Meyer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2828; C. **97**. I. 15) haben diese Deutung schon vorher versucht, aber nicht mit ihren Beobachtungen im Einklang gefunden. Die Vff. halten die Deutung aufrecht. Wenn das Mangansuperoxyd durch Wasserstoff in Form einfacher Moleküle MnO_2 abgeschieden wird, können diese, die vielleicht grofse Tendenz zur Polymerisation besitzen, die Zers. der Übermangans. durch diese Tendenz begünstigen. Die Entw. von etwa halb so viel Sauerstoff, als Wasserstoff oxydiert wird, würde durch folgendes Schema Deutung finden:

$$2HMnO_4 + 3H_2 = 4H_2O + 2MnO_2,$$
$$2MnO_2 + 2HMnO_4 = H_2O + 2(MnO_2)_2 + 1^1/_2O_2.$$

Die Vff. stellten wiederholt fest, dafs gut filtrierte Permanganatlsg. bei weitem haltbarer ist, als solche, die Mangandioxyd enthält. Es konnte nicht bestätigt werden, dafs die Sauerstoffentwickelung ohne Wasserstoff eine Grenze erreicht, die beim Schütteln nicht überschritten wird. Nur sehr konz. Lösungen, die 5% $KMnO_4$ ent-

hielten, u. die dreifache der Säuremenge, die dem Kalium des Salzes äquivalent ist, zeigten eine deutliche Sauerstoffentwicklung. Es wurde ferner geprüft, wie groſs die Sauerstoffentw. aus Permanganatlsgg. verschiedener Konzentration und verschiedenen Säuregehaltes ist, wenn de Lsg. entweder Wasserstoff oder durch Mangansulfat und Permanganat bereitetes Mangandioxyd enthielt. Es ergab sich in Übereinstimmung mit V. Meyer und von Recklinghausen, daſs die Oxydation des Wasserstoffs zu Anfang eine weit stärkere Sauerstoffentw. aus sauren Lsgg. hervorrief, als das gefällte Mangandioxyd in einer der durch Reduktion mit Wasserstoff entstandenen äquivalenten Menge. Beim längeren Schütteln erwies sich zum Teil das gefällte Mangandioxyd wirksamer. Die Entw. von Sauerstoff wird durch Oxydation von Wasserstoff in 5%igen angesäuerten Permanganatlsgg. stärker angeregt, als in verdünnteren Lsgg. Es bleibt auch nach diesen Verss. die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daſs das durch Reduktion mit Wasserstoff ausgeschiedene Mangandioxyd im Momente seiner B. wirksamer die Zers. der Übermangans. befördert, als das aus Mangansulfat und Übermangans. gefällte Mangandioxyd, wenn auch jenes, nachdem es einmal abgeschieden ist, in vielen Fällen weniger wirksam ist. Die Unters. wird fortgesetzt. (Amer. Chem. J. **20**. 521—35. Juli. Johns Hopkins Univ.)
Bodländer.

V. Thomas, *Über die gemischten Halogensalze des Bleies.* Herty und Boggs (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 420; C. **97**. II. 1136) nehmen an, daſs keine Verb. von Bleijodid mit Bleichlorid sich aus den Lsgg. des Salzgemisches abscheide, sondern eine isomorphe Mischung, während der Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1349; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 488; C. **98**. II. 88. 329) die Existenz einer *Verbindung* PbJCl nachgewiesen zu haben glaubt. Diese Verb. schied sich auch beim Kochen von Bleijodid mit einer gesättigten Lsg. von Bleichlorid in Form schwefelgelber, prismatischer Nadeln vor oder nach den einfachen Bleihaloiden, aber immer von ihnen deutlich zu unterscheiden, ab. Daſs die Krystalle eine Verb. und keine Mischung enthalten, ergiebt sich aus der B. von Bleioxychlorid, Pb_2OCl_2, bei Behandlung mit Stickstoffdioxyd, während ein Gemisch von Bleichlorid u. Bleijodid nur ein Gemisch von Bleichlorid mit Bleioxyd giebt. Während Bleijodid von Salzs. sehr leicht angegriffen wird, wird die Verb. nicht angegriffen. Bleijodid und Bleichlorid werden vom Licht nicht angegriffen; die Verb. PbJCl ist sehr lichtempfindlich. Die Krystallform des Bleijodids ist von der des Bleichlorids verschieden, und die Entstehung einer isomorphen Mischung aus beiden Salzen deshalb unwahrscheinlich. Die chemische Unters. der nach einander aus gemischten Lsgg. erhaltenen Ndd. ergab entweder die Formel PbJ_2 oder $PbCl_2$ oder PbJCl; Mischungen in wechselnden Verhältnissen wurden nicht sicher konstatiert. Möglich ist es allerdings, daſs Mischungen von PbJCl mit $PbCl_2$ existieren.

Bei der Einw. von Salzs. auf Bleibromid konnten keine Bleichlorbromide erhalten werden. Wohl aber gelang es, ein Bleichlorbromid durch Behandlung einer Lsg. von 5 g Bleichlorid in 240 ccm h. W. mit 10 ccm einer $^1/_{10}$N.-Bromkaliumlsg. darzustellen. Es bilden sich bei der Abkühlung dendritische Krystalle, deren Zus. genau der Formel PbClBr entspricht. Die Verb. ist wasserfrei. Sie verändert sich nicht am Licht. Sie l. sich in W., zerfällt aber dabei zum Teil in Bleibromid und Bleijodid; unl. in k., swl. in h. A. Die Verb. l. sich in Salzs. unter Umwandlung in Bleichlorid, in Bromwasserstoff unter Umwandlung in Bleibromid. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 598—603. Paris.)
Bodländer.

W. Kerp, *Zur Kenntnis der Amalgame.* I. Abhandlung. Nach einem kurzen Überblick über die Litteratur der Amalgame weist Vf. darauf hin, daſs über die Natur der verd. Amalgame als Lsgg. Zweifel kaum mehr herrschen. Dagegen sind die Ansichten über die Molekularstruktur der festen Amalgame geteilt; man faſst

sie teils als echte, chemische Verbb., teils als bloſse isomorphe Mischungen auf. Vf. hat sich zunächst begnügt, festzustellen, ob die unter bestimmten Bedingungen erhaltenen krystallisierten Amalgame so wohldefinierte Substanzen sind, daſs sie auch unter anderen Bedingungen entstehen, ob sie sich ohne Zers. umkrystallisieren lassen und welches ihre Löslichkeit in Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen ist. Besonders eingehend wurde das Natriumamalgam studiert, daneben noch das Kalium-, Barium- und Strontiumamalgam in Unters. gezogen.

I. *Natriumamalgam.* s. Material u. Methode. Das Natriumamalgam wurde auf die gewöhnliche Weise durch Zusammenschmelzen erhalten u. eine Reihe systematischer Löslichkeitsverss. angestellt. Der Gehalt der Amalgame an gel. Metall wurde durch Titration mit $^1/_2$ N.-Salzs. bestimmt. Innerhalb des Intervalls 0—100° wurde derselbe Bodenkörper erhalten, der, in schönen Nadeln krystallisierend, die Zus. $NaHg_6$ besitzt. $NaHg_6$ ist als das an Hg reichste feste Amalgam des Natriums zu betrachten; diese geringe Löslichkeit des Natriums in Hg ist besonders auffallend, da diese beiden Metalle sehr energisch auf einander einwirken. Auch ist bemerkenswert, daſs Natrium löslicher ist, als Kalium, Strontium löslicher als Barium ist. Die Löslichkeit des Natriums in Hg steigt proportional der Temperatur, und zwar von 0—100° für 1° um etwa 1%; über 100° nimmt die Löslichkeit des Natriums bedeutend zu. Einen festen F. besitzt das Amalgam nicht, über 105° ist $NaHg_6$ nicht mehr beständig, sondern geht unter Verlust von Krystallquecksilber in ein höher konz. Amalgam über. Wenn auch das Amalgam $NaHg_6$ unzweifelhaft ein einheitliches Individuum ist, ist seine Molekularstruktur unentschieden. Vf. ist geneigt, die Formel $NaHg_6$ in $NaHg + 4Hg$ oder $Na_2Hg + 9Hg$ aufzulösen und $NaHg_6$ mit einem krystallwasserhaltigen Salz oder einer Substanz zu vergleichen, die beim Krystallisieren aus einem Lösungsmittel dieses zur Krystallbildung aufnimmt. Genau wie eine groſse Anzahl von Salzen je nach den Bedingungen verschiedene Hydrate zu bilden vermag, entstehen auch verschiedene krystallisierte Amalgame eines Metalles, denen die gleiche Verb. zu Grunde liegt. Die an Natrium und Kalium reichen Amalgame werden mit wachsendem Gehalt an Alkalimetall weich, wie dieses und zersetzen stürmisch das W., während diejenigen festen Amalgame, welche kein freies Metall enthalten, auf W. nur träge wirken.

II. *Kaliumamalgam.* Dasselbe wurde durch elektrolytische Zers. von Chlorkaliumlsg. erhalten. Groſse, harte, silberglänzende Krystalle von der Zus. KHg_n, wohl identisch mit den von Kraut und Popp durch Zers. von Kaliumcarbonat mit Natriumamalgam dargestellten Krystallen.

III. *Bariumamalgam,* $BaHg_{13}$. In gleicher Weise wie das Kaliumamalgam gewonnen, bildet es harte, kleine, glänzende Würfel, die sich an der Luft sehr stark oxydieren, gegen W. aber ziemlich beständig sind.

IV. *Strontiumamalgam,* $SrHg_{11}$. Darst. u. Verhalten desselben erwies sich als schwierig und unangenehm.

Zum Schlusse erwähnt Vf. einige Beobachtungen, die bei der Zers. von Natriumamalgam durch W., bezw. NaOH oder Kochsalzlsgg. gemacht worden sind. Die Zers. des Natriumamalgams und aller anderen bisher untersuchten Amalgame durch W. verläuft, entgegen den gewöhnlichen Angaben, nur sehr langsam, auch die festen Amalgame, die keine freien Metalle mehr enthalten, werden durchaus nicht schneller zersetzt. Reine NaOH, aus Natrium oder Natriumamalgam bereitet, zers. Natriumamalgam durchaus langsam; die Gegenwart von nur geringen Mengen Blei, Eisen, Zink etc., wie sie sich in dem käuflichen „reinen“ Ätznatron des Handels finden, ruft mehr oder minder energische H-Entw. hervor. (Z. anorg. Ch. **17**. 284—309. 30/7. [April.] Chem. Inst. Univ. Göttingen.) Roth.

A. Rosenheim und **S. Steinhäuser**, *Über Alkalithiosulfate des Kupfers.* (Vorläufige Mitteilung.) Vff. machen darauf aufmerksam, daſs sie im Zusammenhange

mit Konstitutionsunterss. über die schweflige S. die Alkalithiosulfate und Alkalisulfite des Kupfers, Silbers und Goldes untersucht haben, und behalten sich nähere Angaben vor. Sie stimmen MUTHMANN u. STÜTZEL (vergl. S. 410) bei, dafs in den Natriumkupferthiosulfaten, Mischkrystalle isomorpher Verbb. vorliegen; ganz ähnlich steht es um die analogen Verbb. der Sulfite. Vff. beschreiben folgende *Kalium-* u. *Ammoniumkupferthiosulfate:*

1. $Cu_2S_2O_3 \cdot K_2S_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, gelb, krystallinisch.
2. $Cu_2S_2O_3 \cdot 2K_2S_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, gelbe Prismen.
3. $Cu_2S_2O_3 \cdot 2K_2S_2O_3$, weifse Nadeln.
4. $Cu_2S_2O_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, gelbe Prismen.
5. $Cu_2S_2O_3 \cdot 2(NH_4)_2S_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, weifse Nadeln.
6. $Cu_2S_2O_3 \cdot 2BaS_2O_3 + 4H_2O$, krystallinischer, weifser Nd.

Die Salze Nr. 1 und Nr. 2 sind von RAMMELSBERG, resp. von MUTHMANN und STÜTZEL, allerdings mit etwas anderem Wassergehalt beschrieben worden, Salz Nr. 3 halten MUTHMANN und STÜTZEL für eine Cupriverb. von der Zus. $K_2S_2O_3 \cdot CuS_2O_3$, doch lassen sich die Verss. der Vff. mit dieser Annahme nicht in Einklang bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1876—77. 25/7. [12/7.] Wissenschaftliches chemisches Lab. Berlin.) ROTH.

Theodore William Richards u. **Benjamin Shores Merigold**, *Über die Cuprosammoniumbromide und Cuprammoniumsulfocyanate.* (Ins Deutsche übertragen von **A. Binz**.) Zweck der Arbeit war, die Kenntnis des Cuprosammoniums und seiner Verbb. zu vervollständigen, insbesondere den früher beschriebenen Cupriammoniumverbb. analoge Cuprosammoniumdoppelsalze vom Typus $Cu_2(NH_3)_2BrC_2H_3O_2$ zu gewinnen. Wenn dieses auch bisher nicht gelang, so erhielten Vff. doch vier neue einfache Cuprosammoniumverbb. und ein Cupriammoniumsulfocyanat, deren Beschreibung folgt. — 1. *Cuprosammoniumbromid*, $Cu_2Br_2 \cdot 2NH_3$. 10 g gefälltes Cuprobromid, in möglichst wenig wss. NH_3 gel., wurden mit etwa 25 ccm Essigs. versetzt; es wurde durchweg in einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet. Lange, flache Prismen, ll. in Ammoniumhydroxyd und HNO_3, an der Luft und in Berührung mit W. oxydieren sich die Krystalle, indem sie sich an der Oberfläche verändern. — 2. *Cuprosammoniumsulfocyanat*, $Cu_2(NH_3)_2(SCN)_2$. Cuprohydroxyd, in NH_3 gel., wurde mit einer konz. Lsg. von Ammoniumsulfocyanat versetzt. Weifses, krystallinisches Pulver, das sogar bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak verliert. — 3. *Tetrammonocuprosammoniumbromid*, $Cu_2Br_2(NH_3)_6$ (?). Über trockenes, fein gepulvertes Cuprobromid in einem in Eis befindlichen Kugelrohr wird trockenes Ammoniakgas hindurchgeleitet. Schwarzes, unbeständiges Pulver. — 4. *Triammonocuprosammoniumsulfocyanat*, $Cu_2(NH_3)_3(SCN)_2$. Höchst unbeständiges, schwarzes Pulver. — 5. *Diammonocupriammoniumsulfocyanat*, $Cu(SCN)_2(NH_3)_4$. Cupriammoniumbromid, dargestellt durch Behandeln von 10 g Cupribromid mit ungefähr 15 ccm starkem NH_4OH, wurde, in wenig Essigs. gel., mit einer gesättigten Lsg. von ammoniakal. Sulfocyanat versetzt. Tiefblaue, glänzende Krystalle, die an der Luft ihren Glanz unter Entweichen von NH_3 verlieren. (Z. anorg. Ch. **17**. 245—252. 30/7. [Juni.] Chem. Lab. des Harvard College. Cambridge, Mass.) ROTH.

H. N. Morse und **H. B. Arbuckle**, *Das Atomgewicht des Kadmiums.* Nachdem die Vff. die von MORSE und BURTON (Amer. Chem. J. **10**. 311; C. **88**. 1167) ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Zinks für den von RICHARDS u. ROGERS (Z. anorg. Ch. **10**. 1; C. **95**. II. 888) konstatierten Gasgehalt des Zinkoxyds korrigiert haben (Amer. Chem. J. **20**. 195; C. **98**. I. 921) bringen sie die analoge Korrektion an der von MORSE und JONES (Amer. Chem. J. **14**. 261; C. **92**. II. 448) ausgeführten Atomgewichtsbestimmung des Kadmiums an. Es wurde Kadmium in

Salpeters. gel. u. das Nitrat durch Erhitzen auf höchstens 800° in Oxyd verwandelt. Das Verhältnis von Metall zu Oxyd gab das Atomgewicht des Kadmiums nach Abzug der Gewichtszunahme durch das okkludierte Gas. Es stellte sich heraus, daß 1 g des Kadmiumoxyds im Mittel 0,253 ccm Gas enthielt, und daſs dieses aus etwa 20% Sauerstoff u. 80% Stickstoff bestand. Stickstoffverbb. waren nicht vorhanden. Das Gas entweicht nicht im Vakuum, auch nicht bei Erhitzung unter W. im Vakuum. Es entweicht sehr lebhaft, wenn man das Oxyd im Vakuum mit verdünnter Schwefels. behandelt. Neun Bestimmungen ergaben für das unkorrigierte Atomgewicht des Kadmiums einen ähnlichen Wert wie die früheren von im Mittel 112,084. Durch die Korrektion für den Gasgehalt steigt der Wert auf 112,377 und stimmt dadurch mit den Mittelwerten 112,39 u. 112,38 überein, die Bucher (Dissert. 1894) bei Unters. des Kadmiumbromids u. Kadmiumchlorids erhalten hatte. (Amer. Chem. J. **20**. 536—42. Juli. Johns Hopkins Univ.) Bodländer.

W. Muthmann und **W. Nagel**, *Über Ozomolybdate (Permolybdate).* Die Vff. schlagen als Bezeichnung für die von ihnen (vgl. S. 269) beschriebenen Körper vom Wasserstoffsuperoxydtypus den Namen „*Ozomolybdate*“ vor, da sich die Substanzen als Ozon auffassen lassen, in dem ein Sauerstoffatom ersetzt ist durch den zweiwertigen Molybdänsäure- oder Molybdatrest $O_2Mo<\overset{O}{\underset{O}{|}}$. Die drei früher beschriebenen Körper wären demnach zu bezeichnen als: 1. *Kaliumozotrimolybdat*, $K_2Mo_3O_{11} + 3H_2O$. 2. *Ammoniumheptozoheptamolybdat*, $(NH_4)_6Mo_7O_{31} + 12H_2O$. 3. *Ammoniumdiozoheptamolybdat*, $(NH_4)_6Mo_7O_{26} + 6H_2O$. Vff. haben neu dargestellt I. die freie *Ozomolybdänsäure*, $H_2MoO_5 + xH_2O$. 25%ig. Wasserstoffsuperoxyd wurde unter öfterem Schütteln mit Molybdäns. 12 Stdn. lang in Berührung gelassen, kurze Zeit erhitzt, die gelbrote Fl. von dem Rückstande abfiltriert und eingedunstet, worauf sich nach dreitägigem Stehen ein orangerotes, amorphes, luftbeständiges Prod. absetzte. Die Ozomolybdäns. reduziert Hypochlorite und Silberoxyd unter Aufbrausen; Halogenwasserstoff oxydiert sie unter Halogenabscheidung. — II. *Rubidiummolybdate.* Durch Zusammenschmelzen von Rubidiumcarbonat (1 Mol.) mit reinem Molybdäntrioxyd (3 Mol.) erhielten Vff. das wasserfreie *Rubidiumtrimolybdat*, $Rb_2Mo_3O_{10}$, das, mit einer groſsen Menge W. gel. und langsam abgekühlt, in das von Delafontaine beschriebene saure Salz, $Rb_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, überging. *Verbindung* $Rb_2Mo_3O_{10} + H_2O$, feine, weiſse Nadeln. — III. *Rubidiumozomolybdate*, $3Rb_2O \cdot 10MoO_4 + 14H_2O$, amorphes Salz. Aus der Mutterlauge krystallisierte in citronengelben, sternförmig gruppierten Nadeln (monosymmetrisches System) ein *Salz* von der Zus. $Rb_2O \cdot 2MoO_4 \cdot MoO_4 + 3H_2O$ aus. $3Rb_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 2MoO_4 + 6H_2O$, monokline Krystalle. $Rb_2O \cdot 3MoO_3 \cdot MoO_4 + 4H_2O$, ganz kleine Kryställchen. — IV. *Cäsiummolybdate.* Wasserfreies *Cäsiumtetramolybdat*, $Cs_2Mo_4O_{13}$, undeutlich krystallisiertes Prod. $Cs_2Mo_4O_{13} + 2H_2O$, kleine, quadratische (?) Täfelchen von starker Doppelbrechung. — V. *Cäsiumozomolybdate*: $Cs_2O \cdot 4MoO_4 + 6H_2O$, amorphes Prod. $3Cs_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 3MoO_4 + 4H_2O$, gelbe Krystalle mit ziemlich starker Doppelbrechung.

In einer Zusammenstellung der von ihnen dargestellten Verbb. zeigen Vff., daſs eine Übermolybdäns. im Sinne Péchard's nicht existiert, und weisen darauf hin, daſs, was das Verhältnis von Basis zur S. betrifft, die Ozomolybdate den Molybdaten analog zusammengesetzt sind. Zum Schluſs erwähnen Vff. ihre vergeblichen Vers., den von Melikoff und Pissarjewski (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 632; C. **98**. I. 1165) erhaltenen Körper $K_2O_2 \cdot MoO_4 \cdot H_2O_2$ darzustellen, und wenden sich gegen die Annahme, daſs Kaliumsuperoxyd und freies Wasserstoffsuperoxyd in diesem und ähnlichen Körpern chemisch gebunden vorhanden sein sollen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1836—44. Chem. Lab. kgl. Akad. d. Wiss. München.) Roth.

A. Piccini, *Über die Alaune des Titansesquioxyds.* Anhang: *Notiz über die*

Manganalaune. (Ins Deutsche übertragen von **A. Miolati.**) Nach EBELMEN (Ann. Chim. Phys. [3] **20**. 394) sollte das Titansesquioxyd unfähig sein, Alaune zu liefern, Vf. schloſs aus der Isomorphie des Titansesquioxyds mit den entsprechenden Oxyden des Chroms und des Eisens, sowie aus anderen Gründen, daſs die Darst. der Titanalaune analog der der Vanadinalaune möglich sei. Diese Annahme bestätigte sich. Somit sind in der vierten Reihe des periodischen Systems sechs benachbarte Elemente, die Alaune bilden: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, von denen eines die Grenzverbindungsform RX_4, das Vanadin die Grenzwertigkeit RX_5 besitzt. Vf. wurde durch seine Erfahrungen bei dem Vanadinsesquioxyd veranlaſst, die Cäsium- u. Rubidiumalaune darzustellen, da diese im allgemeinen schwerer l. und daher auch leichter zugänglich sind.

Cäsiumtitanalaun, $Ti_2O_3 \cdot 3SO_3 + Cs_2OSO_3 + 24H_2O$. Zu einer Lösung von Titans. in einem kleinen Überschusse verd. k. Schwefels. wird eine k. Cäsiumsulfatlsg. hinzugefügt und die Mischung elektrolysiert; am negativen Pole findet die Reduktion statt, das Titandioxyd wandelt sich in Sesquioxyd um, und nach einigen Stunden scheidet sich ein krystallinischer Nd. von *Cäsiumtitanalaun*, glänzende Krystalle, reguläres System (BARTALINI), swl. in k. W. aus. — *Rubidiumtitanalaun*, $Ti_2O_3 \cdot 3SO_3 + Rb_2O \cdot SO_3 + 24H_2O$, durchsichtige, fast rein lebhaft rote Krystalle (BARTALINI). Mit Kalium- und Ammoniumsulfat lieſsen sich die entsprechenden Titanalaune nicht krystallisiert erhalten, und empfiehlt Vf. zur Entscheidung der Frage, ob das Sulfat eines Sesquioxyds Alaune zu geben vermag, das Cäsiumsulfat als das geeignetste unter den alkal. Sulfaten.

CHRISTENSEN hat in einer Abhandlung über das Mangansesquioxyd die Existenz der entsprechenden von MITSCHERLICH entdeckten Kalium- und Ammoniumalaune angezweifelt. Der Vf. erhielt nach seiner Methode mit Cäsiumsulfat einen Alaun von der Zus. $Mn_2O_3 \cdot 3SO_3 + Cs_2OSO_3 + 24H_2O$, wodurch die Funktion des Mangansesquioxyds betreffs der B. der Alaune klargelegt ist. (Z. anorg. Ch. **17**. 354 bis 362. 30/7. Pharmaz.-chem. Lab. Florenz.) ROTH.

Organische Chemie.

Charles H. La Wall und **R. C. Pursel**, *Milchzucker.* Nach der U. S. Ph. von 1890 ist ein Zeichen für die Reinheit von Milchzucker, wenn er, auf Schwefels. gestreut, sich innerhalb 30 Min. nicht schwärzt. Vff. fanden gelegentlich der Unters. einer Probe von Milchzuckerkrystallen, daſs sie, trotzdem sie den richtigen Polarisationsgrad zeigten, der obigen Anforderung nicht entsprachen. Schuld an der Färbung war der Faden, an dem die Krystalle aufgezogen waren, denn der Grad der Färbung hing direkt von der Menge der im Milchzucker vorhandenen Fadenteilchen ab. Vff. empfehlen daher eine gewisse Vorsicht bei der Verwendung von Fäden und die Polarisation als Haupterkennungsmittel für die Reinheit von Milchzucker. (Amer. J. Pharm. **70**. 343. Juli.) ROTH.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Über die Hydrolyse des Enziampektins.* Ebenso wie es WOHL und NISSEN bei einem Pektin aus der Zuckerrübe beobachtet haben, giebt auch das Pektin des Enzians beim Behandeln mit Salpeters. *Schleimsäure*, $HOOC \cdot [CH(OH)]_4 \cdot COOH$, und beim Erhitzen mit verd. Schwefels. auf 110° *Arabinose*, $C_5H_{10}O_5$. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 49—52.) STELZNER.

H. Weidel, *Über das Methylphloroglucin.* Wie FLESCH kürzlich mitgeteilt hat (Monatshefte f. Chemie **18**. 755; C. **98**. I. 666), kann man durch längeres Erhitzen von symm. Triaminobenzol mit W. auf 100° nahezu quantitativ symm. Trioxybenzol (Phloroglucin) darstellen; die gleiche Rk. hat Vf. jetzt auf Triaminoderivate von al-

kylierten Benzolen übertragen (vgl. auch die beiden folgenden Reff.). — *2,4,6-Triamidotoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_2(NH_2)_3$, ist durch Red. von s. Trinitrotoluol mit Sn + 33%ig. Salz. erhältlich; durch 30-stünd. Kochen in wss. Lsg. geht es in *Methylphloroglucin*, $CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2^{2,4,6}$, über, dessen Reindarst. wegen seiner Empfindlichkeit gegen Luft jedoch mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Nadeln aus Essigester + Xylol; wird bei 170—180° braungelb; schm. bei 214—216°; ll. in W., A., Ä., Essigester, h. Eg.; unl. in Bzl., Lg.; die mit etwas NH_3 versetzte wss. Lsg. reduziert Ag-Salze schon in der Kälte; die durch $FeCl_3$ hervorgerufene blauviolette Färbung geht rasch in braunviolett über und verblafst bei längerem Stehen; alkal. Lsgg. färben sich an der Luft bald braun; ein mit Salzs. angefeuchteter Fichtenspan wird rotviolett gefärbt; Methylphloroglucin schmeckt süfslich und hinterher stark bitter. — *Triacetylverbindung*, $CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot COCH_3)_3$, durch Einw. der 8—10-fachen Menge Essigsäureanhydrid bei 138° erhalten; blendend weifse, schwach fettig glänzende, meist büschelförmig angeordnete, mikr. Nadeln aus Lg.; F. 52°; ll. in w. A., Essigester, Bzl.; wl. in sd. W. — *Trikohlensäureester*, $CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot COOC_2H_5)_3$, durch Einw. von Chlorkohlensäureester auf gut gekühlte, alkal. Methylphloroglucinlsgg. gewonnen; dickes, farb- u. geruchloses Öl; Kp_{17}. 245—248°. — *Monomethyläther*, $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot OCH_3$, durch Einleiten von HCl in mit Eiswasser gekühlte Lsgg. von Methylphloroglucin in Methylalkohol dargestellt, wobei zunächst ein in glänzenden Blättchen krystallisierendes HCl-Additionsprod. ausfällt, welches aber bereits bei der Einw. von w. Bzl. oder Ä. unter HCl-Entw. zerfällt; der Ä. kommt aus Xylol in glänzenden, wahrscheinlich monoklinen Nadeln heraus; F. 124°; Kp_{20}. 195—198°; ll. in A., Essigester; wl. in sd. W., Lg.; die wss. Lsg. giebt weder $FeCl_3$-, noch Fichtenspanrk. — Nimmt man die Ätherifizierung in der Wärme vor, so bildet sich neben dem Monomethyläther auch ein *Dimethyläther des Methylphloroglucins*, $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. Mkr. Nadeln aus Xylol + Lg.; F. 60—61°; Kp_{20}. 178—180°; ll. in A., Ä., Essigester, Bzl., Xylol; fast unl. in Lg., h. W. — Beim Schm. von Methylphloroglucin mit KOH entsteht unter Entw. von H, viel Essigsäure, jedoch kein Phloroglucin. — Dafs das Methylphloroglucin auch als Keton reagieren kann, bewies sein Verhalten gegen Hydroxylamin, wobei kleine, harte, dunkle Krystalle erhalten wurden, die beim Erhitzen verpuffen, und deren Analyse Werte ergab, die zwischen den für ein Dioxim und Trioxim berechneten lagen. (Monatshefte f. Chemie **19**. 223—35. 14/7. [10/6.*] I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.) STELZNER.

H. Weidel und **F. Wenzel**, *Über das 2,4-Dimethylphloroglucin*. Das *1,3-Dimethyl-2,4,6-triamidobenzol*, $(CH_3)_2 \cdot C_6H(NH_2)_3$ (LUHMANN, LIEBIG's Ann. **144**. 272; GREVINGK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2424; C. **84**. 930), läfst sich, analog wie das 2,4,6-Triamidotoluol (vgl. vorstehendes Ref.), durch anhaltendes Kochen mit W. in *2,4-Dimethylphloroglucin*, $(CH_3)_2 \cdot C_6H(OH)_3$, überführen; letzteres krystallisiert man am besten aus Xylol um, da es bei der Abscheidung aus Ä. oder Eg. Lösungsmittel fixiert. Gelblichweifse, glänzende Nadeln; F. 163°; l. in k. W., Essigester, A., Eg.; ll. in w. Ä.; wl. in sd. Bzl.; läfst man die Eg.-Lsg. über Kalk eindunsten, so erhält man grofse, nach v. LANG monokline Krystalle, die keine Essigs. enthalten; aus W. gewinnt man glänzende, anscheinend ebenfalls monokline Krystalle mit 3 Mol. H_2O, welche sie bei 100° abgeben; die Fichtenspanrk. fällt je nach der Konzentration der Lsg. schwach rosenrot bis dunkel blauviolett aus; die durch $FeCl_3$ hervorgerufene Violettfärbung verblafst bald und geht schliefslich in Kirschrot über, während sich Ferrosalz bildet; Ag-Lsg. wird, bei Ggw. von NH_3 schon in der Kälte, unter Spiegelbildung reduziert; bei der Titration wurde 1 Mol. NaOH verbraucht. — *Triacetylverbindung*, $(CH_3)_2 \cdot C_6H(O \cdot COCH_3)_3$. Schwach glänzende, meist drusenförmig verwachsene Nädelchen aus Essigester; F. 123°; ll. in A.; wl. in Ä. — *Dikohlensäureester*, $(CH_3)_2 \cdot C_6H(OH)(O \cdot COOC_2H_5)_2$. Durchsichtige, fast farblose M. von Terpen-

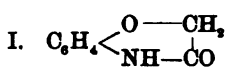
tinkonsistenz, die allmählich erstarrt, aber bei 35—40° wieder schm.; Kp_{16}. 242 bis 243°; sll. in Ä., A., etwas schwerer in Bzl.; in Lg. nur in der Siedehitze l. — *Monomethyläther*, $(CH_3)_2 \cdot C_6H(OH)_2 \cdot OCH_3$. Zu Drusen verwachsene Blättchen aus Bzl.; F. 100—101°; Kp_{71}. 188°; ll. in A. — In der Kalischmelze liefert das Dimethylphloroglucin unter Entw. von H viel Essigs. — Nebenprodd. bei der Darst. der Verb. $(CH_3)_2 \cdot C_6H(OH)_3$ waren äufserst geringe Mengen ziegelroter, N-haltiger Nadeln und etwas gröfsere Quantitäten eines *Dioxyamino-m-xylols*, dessen Chlorhydrat, $(CH_3)_2 \cdot C_6H(OH)_2(NH_2) \cdot HCl$, sich aus verd. Salzs. in Nadeln abschied, die sich bald rosenrot färbten, mit $FeCl_3$ eine grünlichbraune Färbung gaben und sich durch Kochen mit W. nicht in ein Dimethyltrioxybenzol überführen liefsen; die B. letzterer Substanz ist auf eine Verunreinigung des zur Reduktion verwandten Trinitroxylols durch eine isomere Nitroverb. zurückzuführen. (Monatshefte f. Chemie **19**. 230—48. 14/7. [10/6.*] I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.) STELZNER.

H. Weidel und **F. Wenzel**, *Über das 1,3,5-Triamido-2,4,6-trimethylbenzol und das Trimethylploroglucin*. Bei der Reduktion von nach FITTIG (LIEBIG's Ann. **141**. 134) aus Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3^{1,3,5}$, darstellbarem Trinitromesitylen erhielt LADENBURG (LIEBIG's Ann. **179**. 176; C. **74**. 674) — wohl weil er einen grofsen Überschufs von Sn verwandte — Diamidomesitylen; zum *Triamidomesitylen*, $(CH_3)_3C_6(NH_2)_3$, gelangten die Vff., als sie wie folgt arbeiteten: Zu 50 g Trinitromesitylen, welche mit 100 ccm Eg. durchfeuchtet waren, wurden in einem geräumigen Kolben 230 g Zinnspäne und 500 ccm 33%ig. Salzs. gegeben; wurde die Rk. durch gelindes Anwärmen eingeleitet, so trat bald äufserst heftige Einw. ein; nachdem die Entw. von H durch Erwärmen zu Ende geführt war, fiel beim Erkalten das $SnCl_4$-Doppelsalz des Triamidomesitylens in silberglänzenden Blättchen aus. Das Chlorhydrat der Base $(CH_3)_3C_6(NH_2 \cdot HCl)_3$ scheidet sich aus konz. wss. Lsg. beim Einleiten von HCl ebenfalls in Blättchen ab, die in konz. HCl, sowie in A. wl. sind und sich beim Erhitzen zers., ohne zu schm. — Die durch eiskalte Natronlauge in Freiheit gesetzte Base färbt sich an feuchter Luft rasch gelb; vielfach zu kugeligen Drusen verwachsene, feine Nadeln aus Xylol, F. 117—119°; ll. in h. W.; wl. in Ä., Essigester; kaum l. in Bzl., Lg.; liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die *Triacetylverbindung des Diamidooxymesitylens*, $(CH_3)_3C_6(NH \cdot COCH_3)_2 \cdot O \cdot COCH_3$ (glänzende Nadeln aus Bzl. oder Xylol, bezw. glänzende, nach v. LANG rhombische Prismen aus verd. A., F. 204—205°). Beim Kochen mit konz. Salzs. liefert die Triacetylverb. *salzsaures Diamidooxymesitylen*, $(CH_3)_3C_6(OH)(NH_2 \cdot HCl)_2$, glänzende Nadeln aus Salzs., die sich beim Erhitzen zers., ohne zu schm. — Durch 14-stündiges Kochen mit W. ist das Triamidomesitylenchlorhydrat leicht in *Trimethylphloroglucin*, $(CH_3)_3C_6(OH)_3$, überzuführen; asbestartige Nadeln aus Eg.; schwach seidenglänzende Nadeln aus Xylol, F. 184°; aus W. scheiden sich prismatische Nadeln mit 3 Mol. H_2O ab; die wss. Lsg. giebt mit wenig $FeCl_3$ eine rotviolette, bald verblassende Färbung; auf Zusatz von viel $FeCl_3$ färbt sich die Fl. braunviolett und scheidet schliefslich eine grauviolette Fällung ab, die allmählich graubraun wird; ammoniakal. Ag-Lsg. wird schon in der Kälte zu Metall reduziert; eine Fichtenspanrk. ist hier nicht erhältlich. Trimethylphloroglucin schmeckt schwach bitter und ist in Methyl- u. Äthylalkohol, sowie in Essigester ll., in Bzl., PAe. nur swl.; es ist identisch mit der schon von MARGULIES (Monatshefte f. Chemie **9**. 1046; C. **89**. I. 252) beschriebenen Substanz; in alkoh. Lsg. nimmt es Br unter B. verschiedener Körper auf, von welchen einer bei 90°, der vorwiegend entstehende erst oberhalb 250° schm.; bei der Titration verbraucht es 1 Mol. NaOH; beim Schmelzen mit KOH tritt fast gänzlicher Zerfall unter Entstehung von Essigs. und CO_2 ein. — *Triacetylverbindung*, $(CH_3)_3C_6(O \cdot COCH_3)_3$, durchsichtige, grofse, nach v. LANG monokline Krystalle, bezw. kurze Prismen aus Bzl., F. 162°; wl. in Ä., Essigester, leichter in A. — *Dikohlensäureester*,

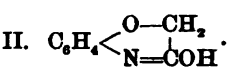
$(CH_3)_3C_6(OH)(O\cdot COOC_2H_5)_2$, zähe, durchsichtige M., die in einer Kältemischung erhärtet, Kp_{14}. 230—232°; ll. in A., Ä., Bzl.; l. in sd. Lg. — *Monomethyläther*, $(CH_3)_3C_6(OH)_2\cdot OCH_3$, breite Nadeln aus Bzl., F. 120—121°, Kp_{20}. 196—198°; ll. in A. Essigester; scheidet sich aus viel W. in verfilzten Nadeln ab; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. graugrün und fällt schliefslich einen grauweifsen Nd. — Am Schlufs dieser Arbeit findet sich eine Tabelle, in welcher das Phloroglucin mit seinen Mono-, Di- und Trimethylderivaten (vgl. auch die beiden voranstehenden Reff.) verglichen wird. (Monatshefte für Chemie **19**. 249—67. 14/7. [10/6.*] I. Chem. Lab. der Univ. Wien.)

STELZNER.

H. L. Wheeler und **Bayard Barnes**, *Untersuchungen über die Cykloamide: α-Ketobenzmorpholin u. α-Benz-p-oxazinderivate.* Dem durch Reduktion von o-Nitrophenoxyessigs. mit Eisen und Eg. dargestellten Prod. kann die Struktur I. des α-Ketobenzmorpholins oder die Struktur II. des α-Oxybenz-p-oxazins zukommen.

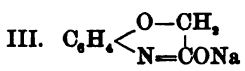


I. $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2\\ NH-CO\end{matrix}$

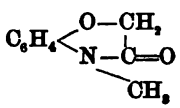


II. $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2\\ N=COH\end{matrix}$.

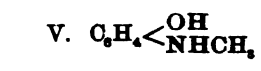
Die Verss. ergaben, dafs das Kaliumsalz nach Schema I, das Silbersalz nach Schema II reagiert. Das *α-Natriumoxybenz-p-oxazin* (III.), wurde durch Zusatz des α-Ketobenzmorpholins zu einer Lsg. von Natrium in Methylalkohol erhalten. Es ist in W. nicht l., sondern wird dadurch zersetzt. Durch Behandlung der Lsg. des Natriumsalzes in Methylalkohol mit Jodmethyl erhält man das *n-Methyl-α-ketobenzmorpholin* (IV.). Grofse, farblose Prismen (aus A.), F. 58—59°, Kp_{14}. 156°, ohne basische Eigenschaften, unl. in Alkalien. Dafs die Methylgruppe an Stickstoff gebunden ist, geht daraus hervor, dafs beim Erhitzen der Verb. mit Salzs. auf 150—160° *o-Methylaminophenol* (V.) abgespalten wird; farblose Tafeln, die bei 80—90° unter Zersetzung schm. und sich leicht oxydieren. Analog der Methylverb. wurde das *n-Äthyl-α-ketobenzmorpholin*, $C_{10}H_{11}NO_2$, dargestellt; gelbe Fl., Kp_{15}. 157—159°, l. in konz. Salzs., wird durch W. gefällt.



III. $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2\\ N=CONa\end{matrix}$

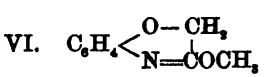


IV. $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2\\ N-C=O\\ \quad\ \ CH_3\end{matrix}$

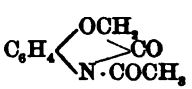


V. $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ NHCH_3\end{matrix}$

Das *α-Silberoxybenz-p-oxazin*, $C_8H_6NO_2Ag$, wurde durch Behandlung des α-Ketobenzmorpholins in A. mit Natriumäthylat u. darauf mit Silbernitrat als weifser, gegen das Licht beständiger, von W. oder A. nicht angegriffener Nd. erhalten. Durch Phenol wird das Salz, ebenso wie das Silbersalz des Formanilids und des 2-4-Dichlorformanilids, leicht reduziert, welcher Reduktion wahrscheinlich die B. einer labilen Additionsverb. vorangeht. Erhitzt man das Silbersalz mit Jodmethyl auf 115—120°, so entsteht *α-Methoxybenz-p-oxazin* (Formel VI.), ein farbloses, nach Orangeschalen riechendes Öl, Kp_{21}. 135—136°, welches durch verd. Salzs. leicht unter Abspaltung von α-Ketobenzmorpholin zers. wird. In ähnlicher Weise wurden dargestellt das *α-Äthoxybenz-p-oxazin*, $C_{10}H_{11}O_2N$, Kp_{16}. 135—136°, das *α-Isopropyloxybenz-p-oxazin*, $C_{10}H_{13}O_2N$, ein Öl von unangenehmem Geruch, Kp_{14}. 137—138°,



VI. $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2\\ N=COCH_3\end{matrix}$



VII. $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\ \quad\ \ >CO\\ N\cdot COCH_3\end{matrix}$

das *α-Isobutyloxybenz-p-oxazin*, $C_{11}H_{15}O_2N$, Kp_{21}. 160—164°, und das *α-Isoamylbenz-p-oxazin*, Kp_{21}. 174—175°. Acetylchlorid reagiert leicht mit der Silberverb. in Ä. unter B. von *n-Acetyl-α-ketobenzmorpholin* (VII.). Diese Verb. kann unverändert aus W. umkrystallisiert werden. Sie krystallisiert in langen, weifsen Nadeln, F. 77°.

Das n-Benzoyl-α-ketobenzmorpholin, $C_{18}H_{11}O_3N$, bildet farblose Prismen, F. 93°, die von W. nicht zers. werden.

Eine Mischung von α-Äthoxybenz-p-oxazin mit Anilin erstarrt beim Stehen unter Bildung von *α-Phenylaminobenz-p-oxazin* (VIII.); farblose Prismen, F. 126°, ll. in A. Das salzs. Salz bildet farblose, vierseitige Prismen, die bei 220—223° unter Zers. schmelzen. Das Hydrojodid, $C_{14}H_{12}N_2OHJ$, bildet aus W. farblose Tafeln, F. 195—196°. Das Nitrat bildet farblose, vier- und achtseitige Tafeln, F. 147°. Das

VIII. $C_6H_4<^{O-CH_2}_{N=C-NHC_6H_5}$ IX. $C_6H_4<^{O-CH_2}_{N=C\cdot NHC_{10}H_7}$

Gemisch von α-Äthoxybenz-p-oxazin mit m-Chloranilin erstarrt auch bei längerem Stehen nicht. Es wurde in verd. Salzs. gelöst. Auf Zusatz von Ammoniak schied sich das *α-m-Chlorphenylaminobenz-p-oxazin*, $C_{14}H_{11}N_2OCl$, aus, das aus Bzl. in farblosen Tafeln, F. 112—114°, krystallisiert. Das salzs. Salz, $C_{14}H_{11}N_2OClHCl$, hat F. 205—207° unter Zers. Durch 18-tägige Erhitzung von α-Isopropylbenz-p-oxazin mit β-Naphtylamin in A. wurde *α-β-Naphtylaminobenz-p-oxazin* (IX.) dargest.; Blättchen (aus Bzl.), F. 154—155°. *α-Isobutylaminobenz-p-oxazin* wurde aus α-Äthoxybenz-p-oxazin und Isobutylamin als unkrystallisierbare M. erhalten; das salzs. Salz, $C_{12}H_{17}N_2OCl$, scheidet sich aus Chlf. in Flocken ab. *α-Allylaminobenz-p-oxazin*, $C_8H_6ONC\cdot NHC_3H_5$, wurde aus dem salzs. Salz durch Ammoniak als Öl abgeschieden, das schnell erstarrt und aus Lg. in farblosen Prismen, F. 63°, krystallisiert. Das salzs. Salz entsteht aus der Lsg. eines Gemisches von α-Äthoxybenz-p-oxazin mit Allylamin in Bzl. durch Fällung mit HCl-Gas; es hat die Formel $C_{11}H_{13}N_2OCl$ u. ist ll. in W. und A. (Amer. Chem. J. **20**. 555—68. Juli. New-Haven.) Bodl.

H. L. Wheeler u. **P. T. Walden**, *Die Einwirkung von Aminen auf Acylimidoester: Acylamidine.* Benzoylbenzimidoester der Formel I. bilden mit Ammoniak Verbb. des Typus II., während die Struktur III. zu erwarten wäre, wenn einfache Umsetzung der Gruppe OR mit dem Ammoniak einträte. In Wirklichkeit findet aber intermediäre Addition von Ammoniak u. nachherige Abspaltung des A. ROH statt.

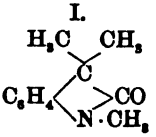
I. $C_6H_5C<^{NCOC_6H_5}_{OR}$ II. $C_6H_5C<^{NHCOC_6H_5}_{NH}$ III. $C_6H_5C<^{NCOC_6H_5}_{NH_2}$

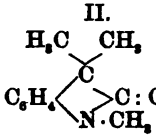
Daſs die entstehenden Verbb. die Struktur II. besitzen, folgt aus der Identität mit den nach der Methode von Pinner aus Benzonitril erhaltenen Prodd. Die Spaltung der Prodd. in Dibenzamid und Ammoniak bietet keinen Beweis für die Struktur, weil hierbei, ähnlich wie bei der B. der Verb., intermediär W. addiert wird, wobei aus Verbb. vom Typus II. oder III. das nämliche Zwischenprod. entstehen würde. In der That giebt von den zwei analog konstituierten Acylimidoestern der Benzoylbenzimidoäthylester mit W. Dibenzamid und A., der Benzoylphenylacetimidoäthylester dagegen Benzamid u. Äthylphenylacetat, weil das Zwischenprod. sich auf verschiedene Weise spaltet.

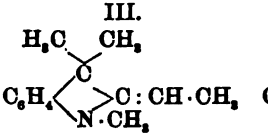
Benzoylbenzamidin, $C_{14}H_{12}N_2O$, entsteht bei Erwärmung von Benzoylbenzimidonormalpropylester in alkoh. Lsg. mit wss. Ammoniak. Die Verb. hat F. 100° und ist chemisch und krystallographisch identisch mit der aus Benzonitril durch Pinner erhaltenen Verb. Das Salz, $C_{14}H_{12}N_2OCl$, bildet farblose Prismen, F. 190°, ll. unter Hydrolyse in W. Das Chloroplatinat, $(C_{14}H_{12}N_2O\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein strohgelber Nd., F. 240°. *Benzoyläthylbenzamidin* wurde aus dem Propylester und Äthylamin in A. dargestellt; farblose Prismen aus A., F. 87—88°, identisch mit der von Lossen dargestellten Verb. Aus Benzoylbenzimidoäthylester u. Anilin in Ä. wurde *Benzoylphenylbenzamidin*, $C_{20}H_{16}N_2O$, dargestellt; schöne Rhomboeder (aus A.), F. 143°, identisch mit der von Beckmann und Sandal dargestellten Verb. Benzoylmethyl-

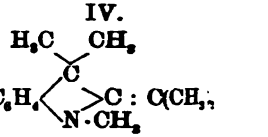
phenylbenzamidin aus Benzoylbenzimidoäthylester und Methylanilin darzustellen, gelang nicht. Es entstand nur Dibenzamid. Aus Acetylbenzimidoäthylester und Anilin wurde *Acetylphenylbenzamidin*, $C_{15}H_{14}N_2O$, dargestellt; farblose Krystalle (aus A.), F. 138,5°. *Acetyl-p-tolylbenzamidin*, $C_{16}H_{16}N_2O$, hat F. 136,5°. *Acetyl-m-chlorphenylbenzamidin*, $C_{15}H_{13}N_2OCl$, bildet farblose Nadeln oder Prismen, F. 128—129°. Aus 2,4-Xylidin u. Acetylbenzimidoäthylester wurde 2,4-Xylylbenzamidin, $C_{15}H_{16}N_2$, dargestellt; die Acetylgruppe wird bei der Abscheidung der Verb. abgespalten. Die Verb. bildet lange, farblose Nadeln (aus warmem Lg.), F. 106°, ll. in Lg. *Acetyl-β-naphtylbenzamidin*, $C_{19}H_{16}N_2O$, aus β-Naphtylamin und Acetylbenzimidoäthylester hat F. 137°. Propionylbenzimidoäthylester giebt mit Anilin *Propionylphenylbenzamidin*, $C_{16}H_{16}N_2O$, gelbliche Prismen (aus A.), F. 138°; giebt mit HCl Propionylbenzamid, F. 98°. Bei der Auflösung von Butyrylbenzimidoäthylester in verdünntem alkoh. Ammoniak entstand nicht Normalbutyrylbenzamidin, sondern nur Benzamid. Mit Anilin reagiert Butyrylbenzimidoäthylester beim Erwärmen unter B. von *Normalbutyrylphenylbenzamidin*, $C_{17}H_{18}N_2O$, farblose Prismen (aus A.), F. 137°. Aus Butyrylbenzimidoäthylester und m-Nitranilin, aus Acetylbenzimidoäthylester und Isobutylamin und aus Propionylbenzimidoäthylester und Allylamin konnten keine krystallisierten Prodd. erhalten werden. (Amer. Chem. J. **20**. 568—76. Juli. New-Haven.) BODLÄNDER.

A. Piccinini, *Studien über die Konstitution und einige Reaktionen der Basen, welche aus Indolen durch Methylierung entstehen.* Das aus dem sogen. Trimethyldihydrochinolin durch Methylierung vom Vf. dargestellte sog. *Tetramethyldihydrochinolin* (Gaz. chim. ital. **28**. I. 187; C. **98**. I. 1060) wird durch Oxydation zum Teil in das *Pr.-3.3-Dimethyl-n-methyl-2-indolinon* (I.) zum Teil in eine *Verbindung* $C_{24}H_{30}N_2O_2$, Prismen aus PAe., F. 124°, übergeführt. In dieselben Prodd. wird das sogen. Pentamethyldihydrochinolin durch Oxydation übergeführt. Mit Rücksicht darauf, daſs auch das sogen. *Trimethyldihydrochinolin* in das Indolinon (I.) durch Oxydation übergeführt werden kann, erteilt Vf. dieser Verb. die Formel II., der Tetramethylverb. die Formel III. und der Pentamethylverb. die Formel IV.

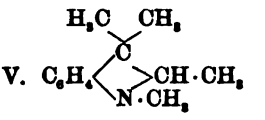
I. 

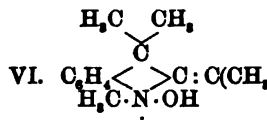
II. 

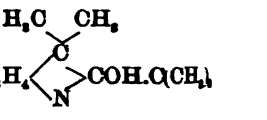
III. 

IV. 

Eine Stütze dieser Formeln vermag Vf. durch die folgende Beobachtung beizubringen. Durch Hydrierung der Verb. II. muſs die Verb. V. entstehen, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und daher in optisch-aktiven Formen auftreten sollte. Solche nachzuweisen, gelingt zwar bei dem Hydrierungsprod. des sog.

V. 

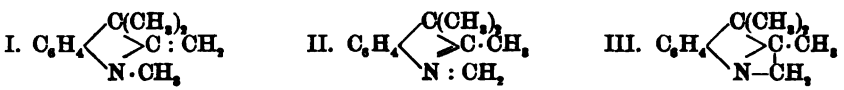
VI. 

VII. 

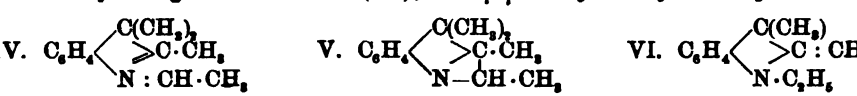
Trimethyldihydrochinolins nicht, weil die Tartrate nicht krystallisieren, wohl aber bei der sekundären Base, dem sogen. *Dimethyltetrahydrochinolin*, aus welcher ein Tartrat, F. 86°, gewonnen wird, dessen Base sich als linksdrehend erweist. — Sowohl Methylketol, als auch Tri- oder Tetramethyldihydrochinolin werden in 20%ig. KOH durch Jodmethyl bei 30—40° am bequemsten in sogen. *Pentamethyldihydrochinolin* (IV.), Kp_{750}. 268—269°, Jodhydrat, F. 178—179°, Chloraurat, F. 152—153°, verwandelt,

welches mit Jodmethyl bei 100° ein bei 180° schm. Jodmethylat liefert. Wird das Jodmethylat, $C_{13}H_{16}NCH_3 \cdot CH_3J$, mit heiſser KOH zers., so entsteht das flüssige Hydroxyd, $C_{13}H_{16}NCH_3 \cdot CH_3OH$, dessen Goldsalz bei 144—146°, dessen Pikrat bei 159—160° schm. Wird dagegen mit kalter KOH zers., so entsteht das feste Hydroxyd, $C_{13}H_{16}NCH_3 \cdot CH_3OH$, Prismen aus A. oder Ä., F. 73—74°, welches leicht in die flüssige Verb. übergeht, dessen Pikrat bei 129—130°, dessen Chloraurat bei 164 bis 165° schm. Beide Verbb. stehen vielleicht in dem durch die Formeln VI. und VII. angedeuteten Verhältnis zu einander. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7**. I. 358—61. 19/6. Bologna. Univ.-Lab. f. allgem. Ch.) FROMM.

G. Plancher und **D. Bettinelli**, *Über die Konstitution der Basen, welche sich aus Indolen durch Einwirkung von Jodalkylen bilden* (vgl. S. 297). Dem sog. *Trimethyldihydrochinolin* kommt nach Vf. Formel I. zu; BRUNNER hat auch Formel II. diskutiert, Formel III. wäre gleichfalls möglich.



Wäre Formel II. oder III. richtig, so müſste dem sogen. Tetramethyldihydrochinolin, das durch Methylierung der Trimethylverb. entsteht, eine der Formeln IV. oder V. zukommen. Dieselbe Formel IV. oder V. müſste dann dem Produkt zukommen, welches durch Äthylierung von *β-β-α*-Trimethylindolenin entsteht, da dies analog Verb. I. gebildet ist; demnach müſste dann das Prod. der Äthylierung identisch sein mit dem sog. Tetramethyldihydrochinolin. Vff. zeigen indessen, daſs bei dieser Äthylierung eine neue Base (VI.), das *β-β-Methyl-n-äthyl-α-methylenindolin*,



entsteht, deren Jodhydrat bei 219°, deren Pikrat bei 125°, deren Benzoat bei 140° schm., und welche daher nicht mit dem sogen. Tetramethyldihydrochinolin identisch ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7**. 367—72. 19/6.) FROMM.

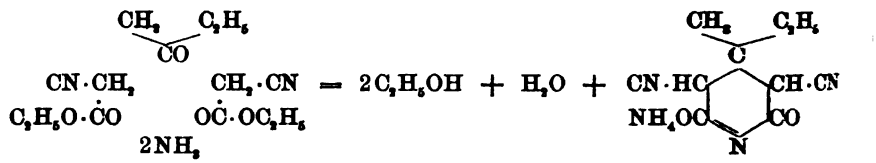
K. Slawinski, *Zur Konstitution der Terpene und verwandter Verbindungen. XIX. Über Pinolglykole.* Der Pinolglykol aus Dibrompinol hat dieselbe Strukturformel wie das durch Oxydation mit $KMnO_4$ aus Pinol erhaltene, ist von ihm aber durch Cistransisomerie unterschieden. Die letztere Verb. ist krystallinisch, ll. in W., A., Ä., Eg., wl. in Lg. F. aus W. 128—129°, aus Essigäther 126—127°. Die höher schmelzenden Krystalle sind monokline Tafeln, die niedriger schmelzenden rhombische Prismen (WULFF). Sublimierbar in dünnen Blättchen vom F. 128,5—129,5°. Destillierbar unter gewöhnlichem Druck. Kp. 281—282°. Der *Essigester der Verb.*, $C_{10}H_{16}O(CH_3COO)_2$, wird durch Erhitzen mit Essigsäurenhydrid erhalten. Dichter Sirup, D^{20}_{20}. 1,1360; Kp_{17}. 165—167°. Optisch inaktiv, wl. in W. Bei der Verseifung wird das aus Ausgangsglykol, Fp. 128—129°, erhalten. Mit isocyansaurem Phenyl in geschlossener Röhre erhitzt, giebt es ein Gemisch von Mono- und Diuretan, F. 151—154°. — Zum Vergleich wurde aus Silberacetat, Eg. und Dibrompinol der *Essigester* hergestellt, $C_{10}H_{16}O(CH_3COO)_2$; F. 97°; $Kp_{3,5}$. 151—152°. Beim Verseifen entsteht daraus Pinolglykol von WALLACH, F. 123—124°. Die FF. u. KpKp. der beschriebenen Verbb. ergeben zusammengestellt:

Pinolglykol aus Pinol (WAGNER)	F. 128,5—129°;	Kp_{12}.	157—158°.
„ „ Dibrompinol (WALLACH) . . .	F. 123—124°;	Kp_{12}.	158—159°.
Essigester „ Pinoglykol (WAGNER)	fl.	$Kp_{10,5}$.	154—155°.
„ „ „ (WALLACH) . . .	F. 97°;	$Kp_{3,5}$.	151—152°.

Die aus den Essigestern gewonnenen Glykole, mit $KMnO_4$ von 5% (auf 1 Mol 4 Mol. Sauerstoff) unter gleichen Bedingungen oxydiert, geben die gleichen Produkte CH_3COOH und Terpenyls.; aus dem fl. Glykol wurde in einer Probe auch etwas Terebins. erhalten. Alle genannten Rkk. zeigen die Strukturgleichheit der beiden Verbb. — Die Art der B. von Sobrerol aus Pinol zeigt, daſs sich die OH-Gruppen in cis-Lage befinden. Sobrerol addiert Br_2 und giebt die Verb. $C_{10}H_{16}(OH)_2Br_2$, die leicht HBr abspaltet unter B. des Oxyds des Pinolglykols (WALLACH, LIEBIG's Ann. **291**. 353; C. **96**. I. 1244); das kann aber nur normalerweise geschehen, wenn beide Bromatome sich auf derselben Seite des Ringes befinden, wie die OH-Gruppen, d. h. in cis-Lage. Durch Hydratisierung des Oxyds bildet sich deshalb auch der cis-Glykol, welcher mit dem aus dem kryst. Dibrompinol identisch ist. Durch Oxydation mit Permanganat entsteht also aus Pinol das Transisomere. Die Ansicht von GINSBURG (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 267; C. **97**. II. 419), der zu entgegengesetzten Schlüssen kommt, wird widerlegt. Ebenso hält Vf. GINSBURG's räumliche Formel des Sobrerits für ungenügend motiviert.

Der Pinolglykol ist eine Verb. zweifacher Funktion. Als ein unvollständiges Anhydrid des vierwertigen Sobrerits ist es ein zweiwertiger Alkohol der α-Reihe u. zugleich ein Oxyd der γ-Reihe. Da es nicht allein sekundär-tertiärer A. ist, sondern auch Oxyd, so zeigt es charakteristische Eigenschaften, die von denen analoger Verbb. verschieden sind. Diese Eigenheiten zeigen sich im Glykol selbst und in seinen Derivaten. Das Dibrompinol z. B. spaltet sehr leicht Br_2 ab (man kann letzteres sogar durch $AgNO_3$ in alkohol. Lsg. fällen), nicht aber HBr. Eine gleiche Beweglichkeit zeigen die Essigreste im ungemein leicht verseifbaren Essigester und die Hydroxyle im Glykol selbst. Dieses zeigt eine ähnliche Besonderheit, wie das Bromür: sogar bei 150° wird kein W. abgespalten unter B. einer doppelten B. Mit zweiprox. HCl wird W. abgespalten, doch nicht unter Ketonb., wie beim Menthenglykol, sondern unter B. eines ungesättigten Prod. Vf. vergleicht die Polymethylen- und aliphatischen Glykole der α-Reihe, besonders auch die Einwirkungsprodd. von Essigsäureanhydrid auf dieselben; so erhält er beim Erhitzen von Trimethyläthylenglykol mit $\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O$ ungesättigte Prodd. u. den *Essigester*, $C_5H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Die Glykole beider Gruppen reagieren analog. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 195—214. [17/2.] Warschau. Univ.-Lab.) LUTZ.

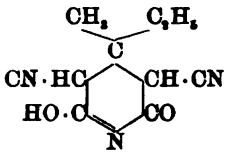
Icilio Guareschi u. **Ernesto Grande**, *Über ein Hydroäthyldicyanmethyldioxypyridin* (vgl. Atti R. Accad. Torino **32**; C. **97**. I. 927; Atti R. Accad. Torino **33**; C. **97**. I. 903; endlich Atti R. Accad. Torino **33**; C. **98**. II. 61). Bei der Einw. von Methyläthylketon auf Cyanessigester und NH_3 entsteht zunächst ein labiles Ammoniumsalz als Zwischenprod.:



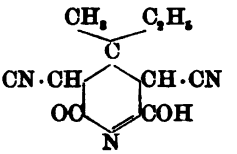
Dieses Ammoniumsalz ist neutral, gegen W. unbeständig, verliert Äthan und geht in das *Dicyanmethylglutakonimid*, wie bereits früher gezeigt, über. In Ggw. von überschüssigem Alkali ist das Salz dagegen beständig; auch durch Ggw. von HCl wird nur das Ammoniak herausgenommen und entsteht das freie *Hydroäthyl-β-β-dicyan-γ-methyl-α-α'-dioxypyridin* (I. oder II.), F. 193°, aus verd. A. oder W. Diese Verb. ist frei, auch in Ggw. von überschüssigen Alkalien oder SS. beständig, zers. sich aber in neutraler, wss. Lsg. und beim Erhitzen auf 320° unter Abspaltung

von Äthan und kann daher mit Vorteil zur Darst. von reinem Äthan verwendet werden. Bromwasser führt die Verb. in das Dibromid III. über, welches kurze

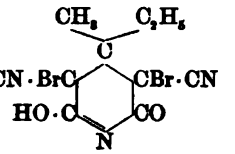
I.



II.



III.



Prismen aus W. darstellt, sich bei 175—185° zers. u. dabei alles Brom verliert, um in eine neue, noch nicht näher untersuchte Verb., F. 210°, überzugehen. (Atti R. Accad. Torino **33**. 19/6.; Sep. v. Vf. Turin. Univ.) FROMM.

Maximilian Popper, *Zur Kenntnis des Oroselons und Peucedanins*. Nach WAGNER (J. pr. Chem. **61**. 503; **62**. 275) soll das aus der Wurzel von Imperatoria Ostruthium isolierte *Imperatorin* mit dem *Peucedanin* aus Peucedanum officinale identisch sein; dem ist jedoch nicht so, denn HLASIWETZ und WEIDEL (LIEBIG's Ann. **174**. 67; C. **74**. 772) haben bereits darauf aufmerksam gemacht, daſs Imperatorin bei der Behandlung mit KOH Angelikas. abspaltet, Peucedanin dagegen nicht, und Vf. hat jetzt gefunden, daſs sogen. Peucedanin aus Imperatoriawurzeln bei der Behandlung mit Salzs. kein Oroselon liefert, was das Peucedanin aus Peucedanum mit Leichtigkeit thut. — Vf. hat aus Wurzeln von Peucedanum officinale, deren pharmakologische Unters. von HOCKAUF ausgeführt wurde, nach der Methode von HEUT (LIEBIG's Ann. **176**. 71; C. **75**. 260) Peucedanin sich selbst hergestellt; durch k. absol. Ä. gelang ihm die Zerlegung des Rohprodukt in gelblichweiſse, glänzende Nadeln vom F. 105° u. dem Kp_{17}. 276—281° u. in spitze, sechsseitige, glasglänzende, nach v. LANG anscheinend hexagonale Prismen, die unscharf bei 85—93° schmelzen. Erstere Substanz stimmte in ihren Eigenschaften mit dem Peucedanin überein, gab jedoch auf die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ stimmende Analysenzahlen, während dem Peucedanin die homologe Formel $C_{16}H_{16}O_4$ zukommt; durch das Verhalten gegen Salzs., die Bestimmung des Molekulargewichtes und den Nachweis, daſs nur eine OCH_3-Gruppe vorhanden ist, hat Vf. die Verbindung vom F. 105° als *Oroselonmonomethyläther*, $C_{14}H_{11}O_3(OCH_3)$, charakterisiert. — Das durch die Spaltung mit Salzsäure erhaltene *Oroselon*, $C_{14}H_{12}O_4$, gab, wie schon HLASIWETZ und WEIDEL beobachtet haben, nur eine Monoacetylverb. — Die bei 85—93° schm. Substanz ergab bei der Analyse auf die Formel des Oroselondimethyläthers (Peucedanin), $C_{14}H_{10}O_3(OCH_3)_2$, stimmende Werte, doch zeigte die OCH_3-Bestimmung, daſs ein Gemisch des Mono- und Dimethyläthers vorlag. (Monatshefte f. Chemie **19**. 268—79. 14/7. [10/6.*] I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.) STELZNER.

Hugo Schrötter, *Beiträge zur Kenntnis der Albumosen* (IV. Mitteilung; vergl. Monatshefte f. Chemie **14**. 612; **16**. 609; **17**. 199; C. **94**. I. 45; **95**. II. 679; **96**. I. 1280). Wie Vf. bereits mitgeteilt hat, enthält das *Pepton „Witte"* eine schwefelreichere und eine schwefelärmere Albumose, die in Form ihrer Chlorhydrate abgeschieden wurden; eine Trennung dieser beiden Substanzen war weder durch deren Salze, noch durch die Acetyl- oder Benzoylderivate erreichbar. Läſst man auf das in W. gel. Pepton Witte aus $NaNO_2$ durch Zutropfen von verd. Schwefels. entwickelte salpetrige S. einwirken, so liefert die schwefelreichere Albumose eine aus A. krystallinisch ausfallende *Säure*, $C_{168}H_{146}N_{28}O_{48}S$ (?), die in W. unl. ist, sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien l., keine Biuretrk. zeigt, im übrigen aber der von MALY (Monatshefte für Chemie **6**. 107; **9**. 255; **10**. 26; C. **85**. 362; **88**. 1005; **89**. I. 474) beschriebenen *Oxyprotsulfosäure* sehr ähnlich ist. Von dem von H. SCHIFF

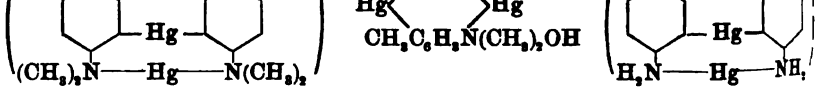
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1354; C. **96**. II. 183) durch Einw. von N_2O_3 auf Eieralbumin erhaltenen Desamidoalbumin unterscheidet sich vorliegende S. dadurch, daß sie nicht nur in ätzenden, sondern auch in kohlensauren Alkalien l. ist; von der von PAAL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1084; C. **96**. I. 1279) dargestellten Desamidonitrosopepton unterscheidet sie sich durch das Fehlen der Nitrosork.

Am Schluß der vorliegenden Mitteilung wendet sich Vf. gegen S. FRÄNKEL und E. PICK, welche die früher von ihm gegebene Unterscheidung von Albumosen und Peptonen, unter Zugrundelegung des Gehaltes oder Nichtgehaltes an S., nicht gelten lassen wollen. (Monatshefte f. Chemie **19**. 211—22. 14/7. [12/5.*] Chem. Inst. d. Univ. Graz.) STELZNER.

Charles H. La Wall u. R. C. Pursel, *Sassafrasöl.* Neben Aussehen u. Geruch kommt bei einer Unters. von Sassafrasöl hauptsächlich seine D. in Betracht; sie schwankt zwischen 1,07—1,09. Eine Probe des Öles von angeblich niedrigerer D. zeigte die oben angegebene D., als ein Teil davon abgegossen und der Rest vor der Bestimmung der D. kräftig durchgeschüttelt wurde. Bei längerem Stehen scheidet sich selbst auch ganz reines Öl in drei Schichten von verschiedener D. Bei einer Unters. von Sassafrasöl muß daher die Hälfte der Probe abgegossen, die sich ausscheidenden Krystalle von Safrol durch Erwärmen gel. und erst dann die D. bei 15° bestimmt werden. (Amer. J. Pharm. **70**. 340—42. Juli.) ROTH.

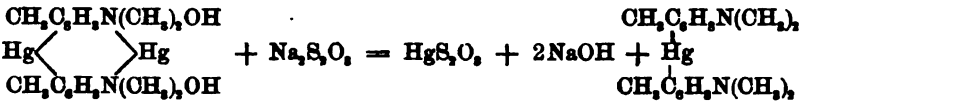
L. Pesci, *Organische Quecksilberverbindungen des Dimethyl-p-toluidins und des p-Toluidins.* (Ins Deutsche übertragen von **A. Miolati.**) Die aus der Wechselwirkung von Quecksilbersalzen mit nicht substituierten Anilinen hervorgehenden Verbb. enthalten das Hg in p-Stellung an den aromatischen Kern gebunden. Versuche mit p-substituierten Basen verliefen in gleicher Weise, und bei Anwendung von Dimethyl-p-toluidin ließ sich mit aller Sicherheit feststellen, daß das Hg, wie vorauszusehen war, in dem aromatischen Kerne die Stelle 3 zu der Methylgruppe eingenommen hatte.

I. *Organische Quecksilberverbindungen des Dimethyl-p-toluidins.* In diesen ist das Radikal I. enthalten, das als *3-Quecksilberditoluilen-4-tetramethylmerkuridiammonium* bezeichnet werden muß. Das *Hydrat* dieses Ammoniums II. wurde durch Behandlung des entsprechenden Acetats mit einer starken KOH und 24-stündiges Stehenlassen dargestellt. Farblose Nadeln, wl. in h. W., sll. in Bzl. und Methylalkohol, F. 117°. *Acetat*, $C_{22}H_{30}O_4N_2Hg_2$. Ein Grammmolekül Quecksilberacetat, in



möglichst wenig W. gel., wurde mit dem gleichen Volum A. verd. und nach dem Filtrieren ein Grammmolekül von in A. gel. Dimethyl-p-toluidin hinzugefügt. Aus sd. Bzl. farblose, glänzende, feine Nadeln, F. 131,5°, unl. in W., zl. in A., sll. in Methylalkohol. *Nitrat*, $C_{18}H_{24}N_4O_6Hg_2$. Beim Mischen einer alkoh. Lsg. des Acetats mit einer alkoh. Calciumnitratlsg. erhält man eine klare Fl., aus der sich farblose Nadeln, F. 131°, wl. in Bzl. und A., abscheiden. *Chlorid*, $C_{18}H_{24}N_2Cl_2Hg_2$. Sehr feine Nadeln, F. 159—159,5°, unl. in W., l. in Bzl. *Bromid*, $C_{18}H_{24}N_2Hg_2Br_2$. Farblose, glänzende Nadeln, F. 149—150°, l. in h. Bzl. *Jodid*, $C_{18}H_{24}N_2Hg_2J_2$. Nädelchen, F. 126°, unl. in W., ll. in Bzl. — *3-Quecksilberdimethyl-p-toluidin*, $C_{18}H_{24}N_2Hg$, glänzende, farblose Blättchen, F. 60°, sll. in Bzl., entsteht durch Einw. einer konz. wss.

Lsg. von Natriumhyposulfit auf das oben erwähnte 3-Quecksilberditoluilen-4-tetramethylmerkuridiammoniumhydrat nach folgendem Schema:



Die Konstitution des 3-Quecksilberdimethyl-p-toluidins bewies Vf. durch seine Synthese aus dem *3-Bromdimethyl-p-toluidin*, das mit 2 g Essigäther und 290 g 1½%ig. Natriumamalgam während 48 Stunden am Rückflußkühler bei 120—125° erhitzt wurde.

II. *Organische Quecksilberverbindungen des p-Toluidins.* In diesen ist das zweiwertige Radikal enthalten, das als *3-Quecksilberditoluilen-4-merkuridiammonium* bezeichnet werden kann. Sein *Hydrat*, gelbliche Blätter, F. 212—213°, zeigt stark alkal. Rk. *Acetat*, $C_{18}H_{22}N_2O_4Hg_2$, Blättchen, F. 184°, unl. in W., ll. in A., Ä. und Bzl. *Chlorid*, $C_{14}H_{16}N_2Hg_2Cl_2$, prismatische Krystalle, F. 170°, unl. in W., zl. in A. Die von Klein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 743) beschriebene Verb. ist offenbar eine Vereinigung dieses Chlorids mit dem p-Toluidinchlorhydrat, und zwar in dem Verhältnis von $C_{14}H_{16}N_2Hg_2Cl_2 + 2C_7H_7NH_2HCl$. — *3-Quecksilber-p-toluidin*, $C_{14}H_{16}N_2Hg$, Blättchen, F. 156°. Aus dem entsprechenden 3-Brom-p-toluidin diese Verb. darzustellen, gelang nicht, doch ergiebt sich ihre Konstitution aus der analogen B. des 3-Quecksilberdimethyl-p-toluidins. (Z. anorg. Ch. **17**. 276—83. 30/7. [März.] Univ. Parma.) Roth.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Em. Bourquelot u. H. Hérissey, *Über das Vorkommen eines auf Pektin einwirkenden löslichen Fermentes in gekeimter Gerste.* Das zu den Verss. benutzte Pektin wurde durch Digestion von Gentianapulver, welches vorher mit 80%igem sd. A. erschöpft war, mit W. bei 110° im Autoklaven gewonnen. Dieses Pektin wurde mit Legg. verschiedener Fermente behandelt. Nur die Diastaselsg. gekeimter Gerste wirkte auf das Pektin ein, wobei reduzierende Substanzen gebildet wurden. Vff. folgern aus ihren Verss., daß die gekeimte Gerste neben Amylase u. Trehalase noch ein speziell auf Gentianapektin wirkendes Ferment enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 191—94. [18/4.*].) Hesse.

Gustav Korff, *Einfluß des Sauerstoffs auf Gärung, Gärungsenergie und Vermehrungsvermögen verschiedener Heferassen unter verschiedenen Ernährungsbedingungen.* (Forts. zu S. 441.) Bevor Vf. zu den Schlußfolgerungen übergeht, die sich aus seinen Verss. ergeben, stellt er noch einige gärungsphysiolog. Begriffe fest. Die Gesamtarbeit der Hefe setzt sich zusammen aus dem „Gärvermögen", d. h. dem Vermögen, Zucker und andere Nährstoffe zu spalten, u. dem „Vermehrungsvermögen", d. h. neue Zellen hervorzubringen. Unter „Vermehrungsenergie" ist die Vermehrung zu verstehen, welche die Zellen innerhalb der ersten 4 Tage erfahren, während mit „Vermehrungsvermögen" der Befund der Anzahl Zellen nach vollendeter Gärung, also nach 14 Tagen, bezeichnet wird. „Gärungsenergie" bedeutet die Menge Zucker, welche die Hefe nach 4 Tagen zers. hatte, während das „Gärvermögen" diejenige Zuckermenge angiebt, welche die Hefe nach beendeter Gärung zerlegt hatte.

Für die versuchten Hefen ist die „Vermehrungsenergie" bei mäßiger Luftzufuhr derjenigen ohne Luftzufuhr annähernd gleich gefunden worden, das „Vermehrungsvermögen" im ersteren Falle etwas Größer. O-Zufuhr vermehrt die „Vermehrungsenergie", sowie das „Vermehrungsvermögen" wesentlich. Entzug von O-, bezw. H reduziert beides erheblich. O-Zufuhr vermindert „Gärungsenergie u. -vermögen";

O-, bezw. H-Entzug vermindert, wohl infolge der langsameren Zellenausbildung, die „Gärungsenergie" sehr bedeutend, während das „Gärvermögen" kaum eine Einbuſs erleidet. — Asparaginnährung reduziert die „Vermehrungsenergie" u. das „Vermehrungsvermögen" sowohl mit als ohne Luftzufuhr. Die „Gärungsenergie" der Hefe ist jedoch bei Asparaginernährung ohne Luftzufuhr eine viel höhere, als bei Hefewasserernährung. Das Gleiche gilt für das Gärvermögen" der Hefe. Auf die erwähnten Eigenschaften der Hefe ist ferner die Aussaatmenge von Einfluſs.

Bei Hefewassergärungen war sowohl ohne Gaszufuhr, als auch bei Luft- u. O-Zufuhr die Inversion nach 4 Tagen vollständig. In einer H-Atmosphäre waren nach 4 Tagen erst 77,17% Rohrzucker invertiert; es trat also eine Verzögerung der Inversion bei O-Abwesenheit ein. Bei den Verss. mit Asparaginernährung fand das Umgekehrte statt. Ohne Gaszufuhr war die Inversion nach 4 Tagen eine vollständige, bei mäſsiger Lüftung waren jedoch nur 88% Rohrzucker invertiert. Hieraus ergiebt sich der bedeutende Einfluſs verschiedener Ernährung der Hefe. — Die Produktion der Zelle an A. entspricht im allgemeinen der Menge des vers. Zuckers in der Weise, daſs die Zellen, welche mehr Zucker produzieren, auch mehr A. liefern. Dagegen schwankt die auf 100 Teile des verbrauchten Zuckers gebildete Menge A. bei allen Hefen nicht unbeträchtlich. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 561—69. 20/7. Vers.-Stat f. Brauerei Nürnberg.) PROSKAUER.

H. Lange, *Beitrag zur alkoholischen Gärung ohne Hefezellen.* Zu den Einwänden, welche gegen die Zymase BUCHNER's geltend gemacht wurden, gab u. a. die Erscheinung Veranlassung, daſs ein Filtrieren des Hefepreſssaftes durch Kieselguhrfilter eine erhebliche Abnahme in der Gärwirkung zu Folge hat. Die Behauptung, daſs die geringere Wirksamkeit des filtrierten Preſssaftes lediglich darauf beruhe, daſs die im unfiltrierten Rohsaft noch vorhandenen Hefezellen durch das Filter zurückgehalten, ihre Thätigkeit im filtrierten Preſssaft nicht mehr entfalten könnten, war naheliegend und konnte nur dadurch widerlegt werden, daſs erwiesen wurde, in wieweit die im Rohsaft, wenn auch in verhältnismäſsig geringer Anzahl, noch vorhandenen Hefezellen beim Hervorbringen der Gärungserscheinungen von Belang seien. Zur Feststellung dieser Frage hat Vf. auf Anregung von DELBRÜCK Verss. angestellt. Die wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen, daſs eine mehr als zehnfache Hefemenge, wie die im rohfiltrierten (d. h. durch Faltenfilter) Preſssafte vorhandene nicht im stande war, auch nur eine annähernd so lebhafte Gärung in hochprozentigen Zuckerlsgg. (30—60% Saccharose) hervorzubringen, als der Hefepreſssaft. Die in letzterem nach zweimaligem Filtrieren durch Filterpapier noch vorhandenen Zellen sind in bezug auf die schon nach wenigen Minuten eintretende Gärung des mit Preſssaft versetzten Rohrzuckers von keiner Bedeutung. Der rohfiltrierte Preſssaft kann daher ohne Bedenken zu Verss. in hochprozentigen Rohrzuckerlsgg. Verwendung finden. In einer 40%igen Rohrzuckerlsg., welche durch Preſssaftzusatz in lebhafte Gärung versetzt wird, ist mit untergäriger Bierhefe bei 0,1%iger Hefengabe kaum noch eine Gärung zu erzielen.

Der Konzentrationsgrad der Zuckerlsgg., bei welchen Hefen aufhören eine Gärwirkung zu äuſsern, ist für verschiedene Heferassen verschieden begrenzt. Von den drei bei den Verss. verwendeten Hefenrassen vermochte die untergärige Bierhefe nur in Rohrzuckerlsgg. bis zu etwa 30% mit den beiden anderen hinsichtlich ihres Gärvermögens zu konkurrieren. Am leistungsfähigsten erwies sich die Preſshefe. — Die drei Hefen wurden auf Preſssaft verarbeitet, und dieser erzeugte in allen drei Fällen in einer 37%igen Rohrzuckerlsg. Gärung, der Preſssaft aus der Bierhefe die stärkste. Die Hefen waren in frischem Zustande aus der Brauerei, bezw. Hefefabrik in Arbeit genommen. Vf. zieht unter Berücksichtigung der obwaltenden Verhältnisse den Schluſs, daſs der verschiedene Wirkungswert der Säfte nur durch einen verschiedenen

Zymasevorrat in den Zellen zu erklären sei. Dieser Vorrat wird in gewissem Grade von dem N-Gehalt abhängig sein, und dieser ist nach HAYDUCK maſsgebend für die Gärkraft der Hefe. Bestimmungen des N-Gehaltes bestätigten, daſs Gärkraft und N-Gehalt der Hefen korrespondierten, und daſs mit dem N-Gehalt Gärkraft und Zymasewirkung wuchsen. Wie es nach den Verss. HAYDUCK's gelungen ist, Hefe durch passende Ernährung in einen eiweiſsreichen oder eiweiſsarmen Zustand zu versetzen, so wird es auch möglich sein, durch passende Behandlung Hefe zur Aufspeicherung von Zymase zu bringen. Daſs hierbei auch die Art der N-Ernährung von Einfluſs ist, wird neuerdings durch noch im Gange befindliche Verss. sicher. (Wchschr. Brauerei **15**. 877—78. 22/7. Lab. Vers.- u. Lehranst. für Brauerei. Berlin.)

PROSKAUER.

Alfred Jörgensen, *Über die Veredelung der Hefe.* Nach früheren Unterss., die unter Leitung des Vf.'s ausgeführt worden waren, hat sich die im praktischen Brauereibetriebe verwendete, von einer einzigen Zelle abstammende Hefe als ein Gemisch verschiedener Varietäten herausgestellt. HANSEN hat aus einer Zelle entwickelte Kulturen in der Brauerei Untergärung durchgeführt, Vf. hat es versucht, dasselbe Prinzip auch für die Obergärung zu verwerten. Das erstere Prinzip wird allgemein als richtig, das letztere als nicht verwendbar angesehen. Vf. bleibt dabei, daſs eine aus einer einzigen Zelle entwickelte Hefe die ganze Arbeit, sowohl Haupt- als Nachgärung durchzuführen vermag. Die von mehreren verschiedenen Arten zusammengesetzten u. verwendeten Mischungen von Oberhefe fungieren beim Gebrauche gar nicht als Mischungen, indem eine Art die Übermacht bekommt und schnell die vorherrschende wird. Neuerdings ist es dem Vf. gelungen, einen neuen Beweis aus der Brauereipraxis für seine Ansicht zu erbringen. Hier handelte es sich um eine Hefe, die zwei Typen enthielt, welche sich bei der Entw. wesentlich verschieden stellten. Diese beiden Typen *A* u. *B* wurden zu Massenkulturen entwickelt, welche in sachverständiger Weise in den Betrieb eingeführt wurden, um jede für sich im Groſsen, in der nämlichen Weise, wie früher die Mischung, verwendet zu werden. *A* war im stande, die Gärungen in zufriedenstellender Weise und mit dem gleichen Resultat, wie die früher benutzte Mischung, durchzuführen, während *B* ganz unbrauchbar war.

Eingehendere Unterss. haben dargethan, daſs immer wieder Mischungen verschiedener Varietäten entstehen, wenn man die Einzellenkultur in die Praxis einführt. Daher ist es ganz überflüssig, sich mit dem Problem der Darst. künstlicher Mischungen zu beschäftigen. Während des Kampfes bei der Anpassung an die gegebenen Verhältnisse werden die Zellen in natürlicher Weise verschiedene Eigenschaften annehmen, und es hat sich ergeben, daſs es für einige dieser Zellen möglich ist, neu erworbene Eigenschaften eine Zeitlang zu bewahren. Die Umbildung einer Hefenmasse unter günstigen Verhältnissen kann derselben diejenigen Eigenschaften der Art verschaffen und erhöhen, auf welche man besonders Wert legt, also die Hefe „veredeln." Dies bezieht sich nicht nur auf die Gärung und Klärung nach der Hauptgärung, sondern auch auf die aromagebenden Eigenschaften der Hefe. (Z. ges. Brauw. **21**. 379—82. Gärungsphysiol. Lab. Kopenhagen.)

PROSKAUER.

William P. Mason, *Ein neuer Bakterienzähler.* Zum Verständnis des App., der es sowohl ermöglicht, die Schale gegen die linierte Platte festzustellen, und so ein doppeltes Zählen gleicher Kolonien vermeidet, als auch die Verwendung einer „MIGUEL"-Flasche gestattet, muſs auf die Abbildung im Orginal verwiesen werden. Der App. ist bei EIMER und AMEND, 211 Third Avenue, New-York City, erhältlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 507—8. Juli. 15/3.)

POSNER.

Campbell Mc Clure, *Über einen in der Milch gefundenen Bacillus.* Vf. beschreibt die morphologischen und biologischen Eigenschaften eines diphtherieähnlichen

Stäbchens, das er aus Milch gezüchtet hatte. Nachträglich aufgetretene Erscheinungen liefsen vermuten, dafs hier der Bac. lactis pituitosus oder ein in diese Gruppe gehörender Bac. vorliege. Gegen diese Annahme sprach jedoch das Verhalten der Milch, die nach Essigs. roch, und die B. einer schleimigen Subst., die sich nicht in Fäden ausziehen liefs. Die Verss. bezüglich der Pathogenität des Bac. sind noch nicht abgeschlossen.. (Dtsch. med. Wchschr. **24**. 414—15. Glasgow. Bakter. Inst. von Dr. PIORKOWSKI in Berlin.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Oechsner de Coninck, *Ausscheidung von Chloriden bei Rachitischen.* Aus den Unterss. des Vf.'s über die Ausscheidung von Kalk, Magnesia und Schwefel geht hervor, dafs bei 28% der untersuchten rachitischen Kinder der Kalkverlust die Ursache der Rachitis war. Bei der Bestimmung der Ausscheidung von Chloriden, welche nach der in den C. r. de la Société de la Biologie **1896** beschriebenen Methode erfolgte, ergab es sich, dafs die sehr beträchtliche Ausscheidung von 11,22—12,14 g Chloride pro Liter Harn stattfand, während man für einen erwachsenen Menschen nur 12 g annimmt. In Anbetracht der wichtigen Rolle der Chloride ergiebt sich aus diesen Daten, wie sehr die rachitischen Kinder geschwächt werden müssen. Der grofse Verlust von Kalk und Chlor bewirkt Anämie, aufserdem findet eine Verminderung der Ernährung u. der Oxydationsvorgänge statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 72. [4/7.*] Montpellier. Fakultät d. Wiss.) HERZ.

K. B. Hofmann, *Über das wahrscheinliche Vorkommen von Carbaminsäure bei Eklampsie.* In der Cerebrospinalfl. einer Eklamptischen wies Vf. einen alkal. Kupfersulfatlsg. reduzierenden Körper, der nicht gärungsfähig war, nach; über die Natur desselben wurde kein Aufschlufs erzielt. Nach dem Verf. von DREICHSEL untersucht enthielt die Fl. Carbamins., deren Menge er quantitativ bestimmte. Der Harn der Kranken enthielt ebenfalls Carbamins. und Eiweifs, gab eine sehr dunkle Urophairt (Huminsubstanzen) und auf Zusatz von Kalkmilch so reichliche Mengen NH_3, dafs sie unmöglich nur von zers. carbaminsaurem Ammonium herrühren konnten. Vielleicht war ein Teil des NH_3 an Milchs. gebunden. Der Befund von Carbamins. erklärt sich durch die Annahme, dafs sich in der Cerebrospinalfl. Alkalidicarbonat immer findet, welches bei gleichzeitiger Ggw. eines Ammonsalzes und CO_2 sich teilweise zu Ammoniumcarbaminat umsetzt. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **19**. 725—29. Juni. Graz. Med.-chem. Inst.) PROSKAUER.

Johann Lenarčič, *Punktionsflüssigkeit einer Pankreascyste.* In der braunroten Flüssigkeit fehlten die von anderen beobachteten Fettkörnchen; Hämatin liefs sich nicht nachweisen, wohl aber ein Derivat des Hämoglobins, dessen Natur zu bestimmen, nicht gelang. Das von BOAS beobachtete Aufbrausen am frischen Pankreassekret bei Zusatz von Salzs. zeigte die untersuchte Punktionsflüssigkeit nicht. Zucker war durch FEHLING'sche Lsg. und durch Gärung nachweisbar, ebenso Spuren von Mucin. Pepton, Tryptophan, Harnstoff liefsen sich nicht auffinden. Die Fl. enthielt 98,21% W., 1,79% feste Stoffe, 1,005% organische Stoffe, 0,818% Eiweifs u. 0,785% Asche u. glich in ihrer Zus. sehr der Zus. des Pankreassaftes aus der permanenten Fistel eines Hundes. Während die Fl. kein Trypsin enthielt, zeigte sie eine sehr starke amylolytische Wirkung, indem Stärke in ein Gemenge von Achroodextrin, Maltose und Isomaltose (und vielleicht auch Dextrose) verwandelt wurde. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **19**. 773—76. 30/7. Graz. Inst. f. med. Ch.) PROSKAUER.

Max Mosse, *Über das Verhalten des Orthoforms im Organismus.* Vf. studierte die Frage, ob das Orthoform (vgl. EINHORN und HEINZ, Münch. med. Wchschr. 44

Nr. 34; C. 97. II. 671) vom Organismus resorbiert wird und als solches oder in seinen Abbauprodd. zur Ausscheidung gelangt. Orthoform ist p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylester u. giebt demnach eine Anzahl von Rkk., die für die Amidophenolgruppen charakteristisch sind. Chlorkalk erzeugt in seiner wss. Lsg. violette Färbung, in stärkerer Konzentration einen Nd., der zuerst violett, dann gelbbraun bis braun ist; CrO_3 liefert eine schwarzrote Färbung, $FeCl_3$ zuerst eine violette, dann rotbraune Färbung. Ebenso läfst sich durch Überführung in Diazo- oder Azoverb. der Nachweis der Verb. führen. Im Harn befindliches Orthoform läfst sich namentlich mit der CrO_3-Rk. nach Entfärben der Fl. mit Tierkohle feststellen. Orthoform und Orthoformharn liefern auch die von Jolles für den Nachweis des Paramidons angegebene Rk. mit alkoh. Jodlsg. Orthoformgaben veranlafsten eine beträchtliche Vermehrung der Ätherschwefelss. im Harn; wahrscheinlich verläfst das Amidophenol mit H_2SO_4 gepaart den Organismus. Orthoform, per os verabreicht, erscheint zum Teil im Harn wieder, und zwar sehr schnell, woraus zu schliefsen ist, dafs es bereits im Magen resorbiert wird. Die Verb. wirkt ferner fäulniswidrig, da Lsgg. von Eiweifs beim Stehen bei Ggw. von Orthoform weder Phenole, noch Indol enthielten. Harn, in dem die Verb. sich befindet, kann tagelang stehen, ohne sich ammoniakal. zu zers. (Dtsch. med. Wchschr. 24. Nr. 26. 405—7. Berlin. I. Med. Univ.-Klinik.)
Proskauer.

O. Voges und **B. Proskauer**, *Beiträge zur Ernährungsphysiologie und zur Differenzialdiagnose der Bakterien der hämorrhagischen Septikämie.* Die verschiedenen hämorrhagischen Septikämiebacillen vermögen alle auf sonst schwefelfreien Nährböden aus schwefelhaltigen Handelspeptonsorten, wie namentlich aus dem Peptonum Witte, Schwefelwasserstoff und dessen Derivate zu entwickeln; bei Ggw. von Ammonsulfat trat auch in peptonfreien Nährlsgg. die Schwefelwasserstoffrk. ein. Die Indolbildung fand nur auf peptonhaltigen Nährsubstraten statt, und zwar bei der Mehrzahl von Arten der Septikämiebacillen. Die Quantität des erzeugten Indols schwankte nach der verwendeten Peptonsorte. So erwies sich das Peptonum e carne von Koenig sehr geeignet für die Peptonabspaltung, am wenigsten das Drüsenpepton von Kühne und Caseïnnatron. Eine Reduktion von Nitraten zu Nitriten konnte bei einzelnen Arten zwar hin und wieder beobachtet werden, jedoch war dieselbe in allen Fällen nur äufserst gering. Die Bacillen der Schweinepest zerlegten, unter B. von CO_2 und H_2 und Erzeugung von S., wahrscheinlich Butters., Traubenzucker, Mannose, Lävulose, Rohrzucker, Milchzucker, Raffinose, Dextrin, Stärke, Glycerin, Adonit, Dulcit und Mannit, diejenigen der Hogcholera vergärten von den ebengenannten Verbb. Traubenzucker, Lävulose, Maltose, Dextrin, Glycerin, Dulcit und Mannit und die Bakterien der Swine plague nur Traubenzucker. Alle übrigen geprüften Bakterienarten brachten keine Gärung unter Gasentw. hervor. Zu erwähnen ist noch, dafs bei der Vergärung der genannten Verbb. durch Schweinepestbacillen ein in alkal. Lsg. auftretender, fluorescierender Farbstoff erzeugt wird, der etwa nicht als Prod. der Einw. des Alkalis auf die Zuckerart anzusehen ist. Die keine Gärung erzeugenden Septikämiebacillen vermögen das Nährsubstrat nicht sauer zu machen, wie die gärungsfähigen Bacillen. Durch ihr Verhalten gegen Kohlehydrate läfst sich eine Diagnose einzelner Gruppen der Septikämiebakterien bewerkstelligen. (Z. Hyg. 28. 20—32. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.)
Proskauer.

Julius Pohl, *Über Synthesenhemmung durch Diamine.* I. Toxikologisches über Diamine. Das Äthylendiamin ruft bei 1,5 kg schweren Kaninchen in Dosen von 1 g subkutan injiziert anfangs keine Symptome hervor. Gröfsere Gaben (2 g) bewirkten nach mehreren Stunden Anfälle klonischer Krämpfe, dann centrale motorische Lähmungen der Extremitäten. Bei einem 2,5 kg schweren Hunde bewirkte intravenöse Injektion von 1 g Äthylendiamin allmählich zunehmende Blutdrucksenkung,

tiefe Schlafsucht, Ausfall der Reflexe. Am zweiten Tage starb das Tier unter den Arsen- u. Schwermetallvergiftung ähnlichen Symptomen. 0,25 g subkutan injizierte Trimethylendiamins riefen bei einem 1070 g schweren Kaninchen nach einer Stunde Verlangsamung und Vertiefung der Atmung, höchste Dyspnoe hervor. 0,4 g Tetramethylendiamins (Putrescins) beim 1850 g schweren Kaninchen andauernde tonische Krämpfe abwechselnd mit Paresen der hinteren Extremitäten.

II. Die Hippursäuresynthese bei Ggw. von Äthylendiamin. Verfütterung von Äthylendiamin setzt die Menge der Hippurs. im Harne wesentlich herab. Da gleichzeitig die Menge der Benzoës. entsprechend vermehrt ist und die Zufuhr von Glykokoll die Hippursäureausscheidung nicht vermehrt, so hemmt Äthylendiamin die Synthese der Hippurs.

III. Phenolversuche. Die B. der Phenolglykurons. und Phenolätherschwefels. wurde nicht durch Verfütterung von Äthylendiamin beeinflufst.

IV. Versuche über die Synthese der Urochloralsäure. Die Fähigkeit des tierischen Körpers, eingeführtes Chlorhydrat in Urochlorals. umzuwandeln, wird durch gleichzeitige Darreichung von Äthylendiamin wesentlich herabgesetzt. Dies beruht nicht auf einer Spaltung der gebildeten Urochlorals., da Piperazin, das dieselben örtlichen Reizerscheinungen wie das Äthylendiamin hervorruft, ohne Einfluss auf die B. der Urochlorals. ist. Da die Phenolglykuronsäurebildung nicht, wohl aber die Urochloralsäurebildung durch das Äthylendiamin gehemmt wird, können beide Glykuronsäureverbb. nicht an derselben Stelle im tierischen Körper entstehen. Während das Tetramethylendiamin die B. der Urochlorals. nicht änderte, hemmte Tri- und Pentamethylendiamin.

V. Versuche mit Amylalkohol und Euxanthon. Da bei der B. der Urochlorals. der Trichloräthylaldehyd zu Trichloräthylalkohol reduziert wird, wurde, um zu entscheiden, ob die Synthese oder nur die Reduktion durch die Diamine gehemmt wird, die Einw. der Diamine auf die B. der Glykuronsäureverbb. aus Amylalkohol und Euxanthon, bei der keine Reduktion stattfindet, geprüft. Auch hier wurde die B. gehemmt, beim Euxanthon sogar aufgehoben.

VI. Chininversuche. Chinin hatte keinen Einfluss auf die Synthesen der Phenolätherschwefels. und der Glykuronsäureverbb. u. hemmte nur in sehr geringem Grade die der Hippurs.

VII. Bei Hühnern und Hunden änderten Diamine nicht die Harnsäureausscheidung; bei subkutaner Injektion von Tetramethylendiamin wurde Cystein ebenso wie normaler Weise teilweise oxydiert.

In obigen Verss. wurden die Diamine als Acetate verwendet. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 97—113. 26/7. [Januar.] Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ.) SIEGFRIED.

E. Mebert, *Über das Dijodacetylen*. Das Dijodacetylen wirkt, in Dosen von 0,2—0,3 g während zweier Tage Kaninchen von 1500—2000 g Körpergewicht subkutan injiziert, tödlich. Es bewirkt die B. von Ödemen und verhindert nicht das Auftreten von Abscessen an der Injektionsstelle. Die dem Jodgehalte entsprechende Menge Jodoform erwies sich ohne besondere Wirkung. Das Dijodacetylen wirkt fäulniswidrig, ist aber praktisch wegen seines penetranten Geruches und seiner Giftigkeit nicht verwendbar. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 114—42. 26/7. Greifswald. Pharmak. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

C. Binz und **C. Laar**, *Die Oxydation der arsenigen Säure im Organismus*. Es wurden menschliche Harne nach Injektion von arseniger S. untersucht und fast alle arsenige S. als Arsens. gefunden. Da hier eine Wirkung der Darmbakterien ausgeschlossen ist, und da Blut u. Organbreie stark reduzierend auf Arsens. einwirken,

S. Bein, *Ein ptomaïnhaltiger Kaffee*, Die Unters. eines stark schwarz gebrannten Kaffees, dessen Genuſs Krankheitserscheinungen hervorgerufen hatte, ergab (auſser sonstigen Verfälschungen) die Ggw. von Ptomaïnen. Der Kaffee hatte jedenfalls im havarierten Zustande in schlecht ventilierten Räumen längere Zeit gelagert, wodurch tiefer gehende Ptomaïn bildende Zersetzungen hervorgerufen worden waren. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 658—61. 12/7. Berlin. Lab. von Dr. Bein.) v. Soden.

A. Partheil, *Über den gegenwärtigen Stand der Margarinefrage*. Die Ausführungen Vf's. gipfeln in folgenden Schluſssätzen: 1. Die Forderung der getrennten Verkaufsräume ist überflüssig, sobald der Bundesrat von seiner Befugnis Gebrauch macht und ein allgemeines Kennzeichnungsmittel für die Margarine vorschreibt, welches es jedermann ermöglicht, Margarine von Butter zu unterscheiden. — 2. Der jetzt vorgeschriebene Sesamölzusatz ist kein allgemeines Kennzeichnungsmittel, wohl aber geeignet, die Interessen der Butter produzierenden Landwirtschaft schwer zu schädigen; er muſs daher baldmöglichst abgeschafft werden. — 3. Allen berechtigten Anforderungen an ein brauchbares Kennzeichnungsmittel für die Margarine entsprechen gewisse Azofarbstoffe, wie beispielsweise das Dimethylamidoazobenzol. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 729. [15/5.*] Bonn.) Hefelmann.

H. Droop Richmond, *Die Berechnung des „Wasserzusatzes" bei verfälschter Milch*. Von seiner Gleichung für die Berechnung der fettfreien Trockensubstanz ausgehend (The Analyst **19**. 81; **20**. 57; C. **95**. I. 795) zeigt Vf., daſs man für $T = 2{,}25\ G + 1{,}2\ F + 0{,}14$, wo T die gesamten festen Stoffe, G die Grade der Dichte und F den Fettgehalt bedeuten, setzen kann $F + S = 0{,}25\ G\ 1{,}2\ F + 0{,}14$. Hier ist S der fettfreie Trockenrückstand. Letzterer ist somit $S = 0{,}25\ G + 0{,}2\ F + 0{,}14$. Diesen Wert kann man in die Gleichung:

$$\frac{S}{100-F} \times 100 = K_1$$

substituieren (K_1 stellt den Wert für den Prozentgehalt von fettfreier Trockensubstanz in Milch vor, welcher das Fett entzogen ist); woraus sich dann die Gleichung zu:

$$G + F = 4 \times K_1 - 0{,}56 - 0{,}20\ F - \frac{4 \times K_1}{100} \times F,$$

gestaltet, und da K_1 nach früheren Bestimmungen einen Wert von ca. 9 besitzt, so läſst sich die Gleichung umwandeln in:

$$G + F = 4 \times K_1 - 0{,}56 - 0{,}16\ F.$$

Für relativ kleine Werte von F wird der Ausdruck $(-0{,}56 - 0{,}16\ F)$ nahezu konstant, so daſs sich die Gleichung „$G + F$ = Konstante" gestaltet. Vf. hat nun eine Reihe von Milchsorten analysiert, welche nicht gewässert waren. Als Mittel für die feste Nichtfettsubstanz ergab sich hierbei die Zahl 8,88, für $G + F$ die Zahl 36,02. Auch wenn der Fettgehalt bei der nämlichen Milch Schwankungen unterliegt, bleibt, wie Analysen zeigen, die Summe der Grade der D. der Milch und Fett, also $G + F$, nahezu konstant. Daher ist Vf. zu dem Schlusse gelangt, daſs man die Summe $G + F$ für die Berechnung des zur Milch hinzugesetzten Wassers an Stelle der fettfreien Trockensubstanz substituieren kann. Hierfür kann der Wert 36 als das normale Mittel gelten und benutzt werden, sobald der mittlere Prozentgehalt des Wasserzusatzes ermittelt werden soll. Der Wert von 34,5 für $G + F$, der in der zweiten Analysenreihe festgestellt wurde, kann zur Berechnung dienen, sobald man einen sicheren Prozentgehalt des Wasserzusatzes haben will. Vf. zeigt die Verwendung des Wertes $G + F$ an einer Reihe von Analysen. (The Analyst **23**. 169 bis 174. Juli. [16/3.*].) Proskauer.

nen bei 110° einen Feuchtigkeitsgehalt von 8,3%, Aschengehalt von 7,0%. In der Asche wurden nachgewiesen: Natrium, Kalium, Aluminium, Spuren von Calcium u. Eisen, Kiesels. und Spuren von Salzs. und Schwefels. Beim Extrahieren der Droge mit Chlf. wurde ein grünlichbraunes Öl erhalten. Ein Teil desselben ist mit Wasserdämpfen flüchtig und zeigt den charakteristischen Geruch der Droge. Der zurückbleibende Anteil giebt beim Verseifen mit Kalilauge und Ausäthern eine Substanz in weifsen Krystallen vom F. 24—26°, die nach der Analyse einen Dodecylalkohol und zwar wahrscheinlich den normalen, darstellt. Die an den A. gebundenen Sr. sind wahrscheinlich ein Gemisch von Stearin- und Palmitins. Aus dem Rückstand der Chloroformextraktion liefs sich mit A. ein Glykosid in dunkelbraunen Nadeln isolieren, welches die Vff. „Purshianin" nennen. Dasselbe wird zunächst mit basischem Bleiacetat gefällt und dieser Nd. dann wieder mit Schwefelwasserstoff zer. Das Glykosid wird durch alkoh. Salzsäure in einen Zucker und *Emodin* gespalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 534—46. Juli. [August.] Baltimore.) Posner.

P. V. D. Wielen, *Das Sterilisieren in der Rezeptur.* (Forts. zu S. 373.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**. 196—208. Juli.) Mühlert.

C. F. Boehringer u. Söhne, *Ferratin kein Geheimmittel.* Die Polizeibehörde zu Kreuznach hatte die Firma wegen öffentlicher Ankündigung des bekannten Eisenpräparates Ferratin zu einer Geldstrafe verurteilt, weil letzteres unter die Geheimmittel falle, deren freier Verkauf gesetzlich untersagt sei. Das Gericht, an welches die beklagte Firma appellierte, hob auf ein Gutachten des Professor Schär die Strafe auf. Zur Begründung wurde ausgeführt, dafs Ferratin als eine bekannte einheitliche chemische Verb. (Ferrialbuminsäure) überhaupt kein Geheimmittel sein könne, da hierunter nur solche Mittel zu verstehen seien, deren Bestandteile und Zus. durch ihre Namen nicht für jedermann deutlich erkennbar seien. — Dieser Fall hat insofern eine prinzipielle Bedeutung, als hiernach einheitliche chemische Verbb. überhaupt nicht unter Geheimmittel gerechnet werden können. (Briefl. Mitteilung. Walkhof. 1898. Juli.) v. Sodeн.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. H. Pratt, *Ursprung des Korunds der Peridotite von Nordcarolina.* Vf. zählt zunächst die Gründe auf, welche für die eruptive Natur der von Gneifsen umhüllten Peridotite sprechen. Er weist dann darauf hin, dafs Korund in der Egypt Mine, Yancey County, frei von chloritischen Mineralien in Dunit eingeschlossen gefunden worden ist, und ebenso in aus Dunit hervorgegangenem Serpentin, sowie umhüllt oder vergesellschaftet mit Spinell. Das Auftreten des Korunds im Dunit ist ein doppeltes, einmal findet er sich nämlich in der Kontaktzone des letzteren mit dem durchbrochenen Gneifs, dann aber auch in schlierigen Adern des Dunits selbst. Indem Vf. dieses verschiedene Auftreten einer eingehenden Besprechung unterzieht, kommt er zu der Überzeugung, dafs der Korund dem glutflüssigen Magma entstammt und befindet sich so in Übereinstimmung mit den Verss. von Morozewicz und Logorio (Z. Krystall. **24**. 285), welche bei der Prüfung der Löslichkeit der Thonerde Korund u. Spinell als erste Ausscheidungsprodd. aus einem basischen Glasfluss erhielten. (Am. J. Science, Silliman [4] **6**. 49—65.) Hazard.

A. S. Eakle, *Erionit, ein neuer Zeolith.* Das Mineral findet sich in Form haarfeiner, häufig zusammengeballter, schneeweifser, perlglänzender Fäden in einem Rhyolithtuff von Durkee, Oregon, dessen amorphe, an mit Opal ausgefüllten Höhlungen reiche Grundm. frische Sanidine und Plagioklase neben Zersetzungsprodd. erkennen läfst. Im Bunsenbrenner schmilzt es leicht und ruhig zu farblosem Glas. Im Rohr erhitzt, wird es dunkel, riecht brenzelig u. giebt reichlich alkal. reagierendes W. ab

Das so gefundene Ggewicht des $PbCrO_4$ ist noch nicht richtig; der richtige Betrag sei X, und das richtige überschüssige $Pb(NO_3)_2$, wie es durch vollständiges Filtrieren und Auswaschen sich ergeben würde, sei R, das kleiner als r ist. Man hat dann:

$$X = \alpha(C-R).$$

Ist nun s D. des getrockneten Nd. (für $PbCrO_4$ $s = 6$), so nimmt der getrocknete Nd.: $\frac{X}{1000 \cdot s}$ ccm ein; so ist:

$$R = r\left(1 - \frac{X}{1000 \cdot s \cdot m}\right),$$

woraus:

$$r - R = \frac{X \cdot r}{1000 \cdot s \cdot m}.$$

Der Fehler ist also:

$$X - x = \alpha r - \alpha R = \frac{\alpha \cdot r \cdot X}{1000 \cdot s \cdot m}.$$

Aus dieser fortlaufenden Gleichung ergiebt sich sofort:

$$X - x = \frac{\alpha X \cdot R}{1000 \cdot s \cdot m - X} = \frac{\alpha \cdot x \cdot r}{1000 \cdot s \cdot m - \alpha r}.$$

Der Fehler beträgt also:

$$\frac{\alpha \cdot r \cdot x}{1000 \cdot s \cdot m - \alpha r}, \text{ bezw. } \frac{\alpha \cdot R \cdot X}{1000 \cdot s \cdot m - X}.$$

X und $\alpha \cdot r$ sind nun gegenüber $1000 \cdot s \cdot m$ so klein, daſs sie bei der Korrektion vernachlässigt werden können, auch genügt es, statt s das aufs Ganze oder $^1/_{10}$ abgerundete D. zu setzen, so daſs der Fehler in der Berechnung des Nd. wird zu:

$$\frac{\alpha \cdot r \cdot x}{1000 \cdot s \cdot m}, \text{ bezw. } \frac{\alpha \cdot R \cdot X}{1000 \cdot s \cdot m}.$$

Das gefundene Resultat des Nd.:

$$\text{I.} \quad x = \alpha(C-r)$$

muſs also nachträglich korrigiert werden durch Addition von:

$$\text{II.} \quad \frac{\alpha \cdot r \cdot x}{1000 \cdot s \cdot m} \text{ mg},$$

wobei: $\alpha = \frac{\text{äq. Nd.}}{\text{äq. Fällungsmittel}}$; s = D. des Nd.; m = ccm der Maſsflasche C = Menge des Fällungsmittels und r = Menge des Überschusses an Fällungsmittel ist.

Beträgt die Korrektion nur Zehntel eines Milligrammes, so unterbleibt sie; insbesondere, wenn der Überschuſs des Fällungsmittels r gering genommen wird. Die D. D. des Nd. können, wie bekannt, pyknometrisch bestimmt werden. (Z. anal. Ch. **37**. 422—26. August. [Februar.] Cannstadt-Stuttgart.) HEFELMANN.

Felix Marboutin und **Marcel Molinié**, *Notiz über die volumetrische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure.* Die von den Vff. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 953) angegebene Bestimmung der Schwefels., die darauf beruht, daſs man die Schwefels. als Ba-Sulfat, das überschüssige Ba als Chromat fällt und die in Lsg. gebliebene Chroms. mittels arseniger S. und J titriert, läſst sich vereinfachen durch Anwendung von Lsgg., von welchen nur eine, die J-Lsg., titriert ist. — Der von TELLE und von ROBIN kürzlich gemachte Vorschlag, hierbei äquivalente Kalium-

SiO_2	Al_2O_3	Mn_2O_3	CaO	Summe
36,72	56,99	6,91	Spur	100,62.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **18**. 386. 1896; Jahrb. f. Miner. **1898**. I. 444—45. Ref. SCHEIBE.) HAZARD

J. H. van't Hoff und **A. P. Saunders**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers* In einer bei 25° gesättigten NaCl-Lsg., welche daneben Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid enthält, sind, wie zum Teil schon früher (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1897**. 1022) dargethan (**97**. I. 844. 86) vorhanden, 1. Steinsalz, NaCl, 2. Sylvin, KCl, 3. Kaliummagnesiumchlorid (Carnallit) $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$, 4. Magnesiumchlorid (Bischoffit), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 5. Magnesiumsulfathexahydrat, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, 6. Magnesiumsulfatheptahydrat (Reichardtit), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 7. Magnesiumkaliumsulfat (Schönit), $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 8. Kaliumnatriumsulfat (Glaserit), $K_3Na(SO_4)_2$, 9. Magnesiumsulfatpentahydrat, $MgSO_4 \cdot 5H_2O$, 10. Magnesiumsulfattetrahydrat, $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, 11. Natriumsulfat (Thenardit), Na_2SO_4, 12. Natriummagnesiumsulfat (Astrakanit), $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. — Durch die Ggw. von Chlornatrium wird die Temperatur, bei der Glaubersalz sein Anhydrit, also Thenardit, bildet, wie experimentell erwiesen wurde, von 32,6° so weit herabgedrückt, daſs bei 25° eben bloſs der letztere in Lsg. vorhanden sein kann. Ebenso wurde erwiesen, daſs Sättigung an NaCl das Auftreten von Kaliumsulfat vollständig ausschlieſst, es erfolgt nämlich in mit NaCl gesättigter Lsg. auf Kaliumsulfatzusatz nach Einengung direkt Glaseritb. und auf weiteres Einengen oder erneuten Sulfatzusatz nicht Ausfall von Kaliumsulfat, sondern B. von Kaliumchlorid, die weiterhin auf Kosten des NaCl fortschreitet. Andererseits entsteht in mit Kaliumsulfat gesättigter Lsg. auf NaCl-Zusatz Glaserit, dessen B. fernerhin auf Kosten des NaCl anhält. — Es lag nahe, den von HIDDEN und MACKINTOSH (Am. J. Science, SILLIMAN 1888. 463) beschriebenen Sulfohalit ($3Na_2SO_4 \cdot 2NaCl$) synthetisch nachzuweisen, doch fielen diese Verss. negativ aus, indem Chlornatriumwürfel neben chlorfreien rhombischen Thenarditpyramiden entstanden. Als die Vff. sich dann aus Amerika natürlichen Sulfohalit verschrieben, ergaben sich die gesandten Proben als Steinsalz, so daſs die Existenz des Sulfohalits sehr fraglich geworden ist. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1898**. 385—93.) HAZARD.

F. W. Clarke und **W. F. Hillebrand**, *Gesteinsanalysen und analytische Methoden.* Eine Zusammenstellung sämtlicher von der nordamerikanischen geologischen Landesuntersuchung angefertigter Analysen, nämlich 692 von eruptiven u. krystallinischen Gesteinen, 78 von Einzelmineralien, 58 von Meteoriten und Mineralien aus ihnen, 36 von Sandsteinen und Quarziten, 183 von Carbonatgesteinen, 45 von Schiefern, 93 von Thonen, Humusarten etc. Das reiche Material ist dadurch besonders wertvoll, daſs zumeist auch Titans., Chromoxyd, Manganoxydul, Strontium, Barium, Lithium, W. unter 110, über 110° und bei Rotglut, Kohlendioxyd, Phosphors., Schwefels., Fluor und Chlor quantitativ bestimmt sind, was auffallender Weise zumeist schon bei Einwägen von 2 g möglich ist. Aus 80 vollständigen und 180 unvollständigen Analysen berechnen die Vff. die durchschnittliche Zus. aller eruptiven und krystallinischen primären Gesteine und erhalten folgende, etwas von den früher auf Grund unvollständigeren Materiales für die durchschnittliche Zus. der gesamten festen Erdrinde abweichende Werte:

O	Si	Al	Fe	Ca	Na	Mg	K	Ti	H	C	P
47,13	27,89	8,13	4,71	3,53	2,68	2,64	2,35	0,32	0,17	0,13	0,09

Mn	S	Ba	Cr	Ni	Sr	Li	Cl	F
0,07	0,06	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01.

hinreichender Menge zu versetzen und mit $PtCl_4$ zur Trockne zu verdampfen, um bei Zusatz von nicht zu wenig A. eine leicht zu filtrierende Fl. zu bekommen. Die sauren Fe- und Al-Citrate sind ll. in A., und in dem rückständigen, oft unreinen K_2PtCl_6 läßt sich der K_2O-Gehalt leicht nach VILLIERS-BORG bestimmen. — Einw. verschiedener Reduktions- und Fällungsmittel auf die Pt-Lösungen. Amorpher P reduziert Pt-Lsgg. nicht; Natriumhypophosphit reduziert nur bis zum $PtCl_2$; Schwefelblumen fällen langsam in Siedehitze, aber unvollständig; Thioessigs. fällt h. gut, aber sehr voluminös, daher nur bei Spuren Pt vorteilhaft anwendbar. Mg leistet dieselben Dienste, Cd-Pulver reduziert nur gut in der Hitze, u. der Überschuſs ist swl. in HCl. Na-Amalgam liefert ein halbflüssiges, schmieriges Pt-Amalgam, met. Hg dagegen met. Pt. Die Reduktion erfolgt nur in der Wärme und ergiebt ein schweres, kompaktes Pt-Pulver. Am besten versetzt man die stark konz. Pt-Lsg. in tiefer Porzellanschale auf dem sd. Wasserbade mit nicht zu wenig Hg unter stetem Umrühren. Bei der quantitativ verlaufenden Rk. bildet sich nur $HgCl_2$. Dies Verf. empfiehlt sich da, wo man nach Abscheidung des K_2O als K_2PtCl_6 in dem Pt-haltigen Filtrat Na und Mg bestimmen will. Die Reduktion darf nicht in Pt-Schalen ausgeführt werden, da das reduzierte Pt fest an der Schale haftet. — Mg, Hg u. Thioessigs. sind nach Vf's. Verss. die besten Reduktionsmittel; will man das Pt wägen, so ist Mg vorzuziehen. — Zur Abscheidung des Pt aus Pt-haltigen Waschfil. ist zweifellos Magnesiumband das bequemste Mittel, das Pt k. in 24 Stdn. vollständig in leicht filtrierbarer Form ausfällt. Nach Reinigung mittels HCl, Glühen und wiederholter HCl-Behandlung ist es zur $PtCl_4$-Darst. hinreichend rein. (Chem.-Ztg. **22**. 538—39. 6/7. Kalmar [Schweden].) HEFELMANN.

R. Ewers, *Zur kolorimetrischen Bestimmung des Eisens. I. Bestimmung des Eisens im Wasser und im Wein.* Zunächst prüfte Vf. die kolorimetrische Fe-Bestimmung im W. mittels Ferrocyankalium und Rhodankalium; ersteres erwies sich als vollkommen unbrauchbar, weil die durch dasselbe hervorgerufene Färbung dem Fe-Gehalt der Fl. nicht proportional ist, bei Rhodankalium hingegen ist unter sonst gleichen Bedingungen die Färbung der Konz. entsprechend. Da völlig Fe-freie HCl schwer zu beschaffen ist, so verwendete Vf. zur Darst. der Typuslsg. wie auch zur Oxydation des FeO an Stelle von HCl und $KClO_3$ stets H_2SO_4 und HNO_3. Dieselbe Modifikation erwies sich auch als praktisch bei der Fe-Bestimmung im Wein nach A. BORNTRÄGER (Chem.-Ztg. **20**. 398; **96**. II. 207). Die Asche von 50 ccm wird mit verd. H_2SO_4 aufgenommen, mit W. versetzt und nach Zusatz von 5 ccm 1:5 verd. H_2SO_4 und 5 ccm Rhodankaliumlsg. zunächst auf 100 ccm aufgefüllt. — Als sehr bequem zur Fe-Bestimmung im Trinkwasser ergab sich F. GERHARD's Verf. (Arch. der Pharm. **230**; C. **93**. I. 366), das auf der Färbung von Fe-Salzen durch Tanninlsg. in schwach alkal. oder neutraler Lsg. beruht und dadurch ausgezeichnet ist, daſs die Überführung von Fe^{II}- in Fe^{III}-Salze deshalb entbehrlich erscheint, weil beide Salzreihen die gleiche Färbung zeigen. Da freie Ätzalkalien die Rk. stören, so führt man das Fe in das Natriumpyrophosphatdoppelsalz über. Die zur Bestimmung nötigen Lsgg. sind folgende: 1. Natriumpyrophosphatlsg. (1:20); 2. Tanninlsg. (1:20 verd. A.); 3. Fe-Lsg. (0,1 g Fe:1000). Die Fe-Lsg. wird entweder bereitet durch Lsg. von 0,895 g Kaliumeisenalaun oder 0,86 g Ammoniumeisenalaun und 2,5 g Natriumpyrophosphat zu 1 l oder durch Verd. von 1 g Liq. ferr. sesquichlorat. Ph. G. und 50 ccm Natriumpyrophosphatlsg. zu 1 l. Zur Ausführung werden 100 ccm W. mit 20 ccm Natriumpyrophosphatlsg. u. 1 ccm Fe-Lsg. versetzt und 5 Tropfen Tanninlsg. hinzugefügt. Ferner werden 100 ccm des zu untersuchenden W. mit 20 ccm Natriumpyrophosphatlsg. u. 5 Tropfen Tanninlsg. versetzt. Ist das Fe infolge längerer Aufbewahrung teilweise oxydiert und abgeschieden, so entnimmt man 150 ccm des gut umgeschüttelten W. und löst das $Fe(OH)_3$ mittels Oxals. auf,

Strom von höchstens 1,6 Ampère bei 2,2 Volt. — Ein genaues Verf. zur Trennung des Eisens vom Chrom fand Vf. nicht, zur Trennung des Eisens vom Zink eignet sich die VORTMANN'sche Methode. — Zur Trennung des Eisens (und Mangans) von Nickel wird die (eventuell vorher mit Wasserstoffsuperoxyd) oxydierte Lsg. der Sulfate mit überschüssigem NH_3 versetzt, bis sich das ausgefallene Nickelhydroxyd wieder gel. hat, u. dann ohne vorherige Filtration mit einem Strome von höchstens 1 Ampère elektrolysiert. Nach Beendigung der Nickelabscheidung wird die Fl. dekantiert und das in ihr suspendierte Eisen- (bezw. Mangan-) hydroxyd gewogen. — Die Trennung des Eisens (und Mangans) vom Kobalt gelingt nach dieser Methode nicht. (Z. f. Elektrochemie **5**. 37—38. 21/7. Referat nach Dissertation Bern: L'éclairage électrique **14**. 106.) ROTH.

C. Ahrens und **P. Hett**, *Beitrag zur Bestimmung des Perchlorats im Chilesalpeter*. Für Handelszwecke hat sich behufs Bestimmung des Perchlorats im Chilesalpeter folgende Methode als exakt und schnell erwiesen: 20 g der gehörig zerkleinerten, gesiebten Probe werden in einer flachen Platinschale von ca. 200 ccm Inhalt mit 2—3 ccm k. gesättigter Sodalsg. durchtränkt, etwa 1 g chlorfreies Mangansuperoxyd hinzugefügt u. zur Trockne eingedampft. Dann wird das Gemisch am zweckmäfsigsten mittels eines MASTE-Brenners zum Schmelzen erhitzt und die Schale bei aufgelegtem Deckel 15 Minuten bis zur Rotglut erwärmt. Die erkaltete Schmelze wird mit ca. 100 ccm h. W. übergossen, kurz bis zur Lsg. erhitzt und in einen 250 ccm-Kolben gebracht, der bis zur Marke aufgefüllt wird. 50 ccm (entsprechend 4 g Salpeter) des stets klaren Filtrates werden in einem Becherglase mit 10—15 ccm HNO_3 (D. 1,20) angesäuert und unter Umrühren 1%ige $KMnO_4$-Lsg. zugetröpfelt, bis die rote Färbung eine Minute bestehen bleibt. Nach beendigter Oxydation wird Eisenalaun zugesetzt und nach VOLHARD titriert. Andererseits werden 20 g der ursprünglichen Probe ebenfalls zu 250 ccm gelöst, filtriert und in 50 ccm die Chloride bestimmt. Aus der Differenz der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$-N.-Silberlsg. vor und nach dem Schmelzen wird das Perchlorat als Kaliumperchlorat berechnet. — Der Zusatz von Soda vor dem Schmelzen hindert die Verflüchtigung von HCl, der von Braunstein soll die Zers. des Perchlorats erleichtern, während die Behandlung mit Permanganat einmal die HNO_2 beseitigt und aufserdem das in der Schmelze vorhandene Jodid (aus dem beim gewöhnlichen Chilesalpeter nur geringe Mengen betragenden KJO_3 entstanden) in Jodat überführt. — Vff. bringen Beleganalysen von selbst hergestellten Mischungen von reinem Natronsalpeter mit wechselnden Mengen von NaCl, $KClO_4$ und KJO_3. (Ztschr. f. öffentl. Chemie **4**. 445—48. 21/6 [7/6.] Öffentl. chem. Lab. GILBERT. Hamburg.) ROTH.

C. Meineke, *Über den gegenwärtigen Stand der titrimetrischen Eisenbestimmung*. Vf. erwähnt die verschiedenen Verff. zur titrimetrischen Bestimmung des Eisens, die auf Oxydations- und Reduktionsvorgängen beruhen, und faſst sein Urteil über das REINHARDT'sche Verf. auf Grund mitgeteilter Verss. in folgende Sätze zusammen: Ferriverbb. wirken auch bei groſser Verdünnung, entsprechend der Menge des vorhandenen Quecksilberchlorürs, auf dieses ein. Permanganat wirkt ebenfalls, aber viel langsamer oxydierend, auf Quecksilberchlorür; diese Oxydationswirkung kommt nicht in Betracht, wenn man sich an schnelles Beobachten der Endrk. gewöhnt und mit dem Zusatze von Permanganat beim ersten Farbenumschlage sofort aufhört. Der Zusatz von Zinnchlorür muſs auf das geringste Maſs beschränkt werden, während ein selbst erheblicher Überschuſs von Quecksilberchlorid gar nicht stört, ja sogar zu empfehlen ist, um die Rk. mit dem vorhandenen Zinnchlorür zu beschleunigen. Jedenfalls ist die Titrierung mit Permanganat derjenigen mit Chromat vorzuziehen. Die oxydierende Titration mit Permanganat (oder auch mit Chromat) kann leicht mit einer direkten Titrierung durch Zinnchlorür verbunden werden, und ergaben ver-

gleichende Verss. nach dem REINHARDT'schen und nach dem Zinnchlorürverf. sehr gute Übereinstimmung. — Vf. teilt des weiteren mehrere Versuchsreihen mit, die er ausgeführt hat, um eine Erklärung für die Differenzen der Titerwerte zu finden, die beobachtet werden, wenn man bei der direkten Einstellung von einem Oxalat, bezw. einer Ferroverb. oder aber von einem Ferrisalze ausgeht. Die Differenzen zwischen beiden Arten der Titerstellung sind ziemlich beträchtlich; so erhielt Vf. durch direkte Titerstellung mit Tetraoxalat den Eisentiter 14,741 mg, durch Einstellen mittels einer Ferrilsg. 14,014. Vf. führt diese Differenzen ausschliefslich auf die schon angedeutete Rk. zwischen Quecksilberchlorür und dem entstandenen Eisenchlorid zurück, für die er folgende Gleichung aufstellt:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2HCl = 2HgCl_2 + SnCl_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4.$$

Die Einstellung der Titerfl. mufs daher unter möglichst genau denselben Verhältnissen geschehen, wie die Titrierung bei der Analyse, d. h. bei Titerstellung und bei Analyse müssen ungefähr die gleichen Mengen Eisen vorhanden sein, ein Überschufs von Zinnchlorür mufs vermieden, der Einw. des Quecksilberchlorids auf das überschüssige Zinnchlorür mufs genügend lange Zeit gelassen und die Titrierungen selbst möglichst schnell ausgeführt werden.

Zum Schlufs macht Vf. einige Bemerkungen über die geeignetsten Grundlagen für die Titerstellungen. Stahlspäne, Draht oder ähnliche Stoffe sollten nur benutzt werden, wenn man ihre Zus. genau kennt. Ein Kupfergehalt des Eisens ist in der Weise zu berücksichtigen, dafs ein Molekül Cu einem Molekül Fe äquivalent u. der entsprechende Wert dem Eisengehalt zuzuzählen ist. Auch mit dem MOHR'schen Salze als Urmafs hat Vf. keine besonders günstigen Erfahrungen gemacht, da es in der Regel so viel Mangan und Phosphors. enthält, dafs diese Mengen in Betracht gezogen werden müssen. Weit reiner ist der sogen. Eisenammoniakalaun, das Ferriammoniumsulfat. Vf. verwendet es ausschliefslich in Form von Lsg., die er in gröfseren Mengen sich bereitet und unter Vaselinöl aufbewahrt; durch Fällen mit NH_3 läfst sich der Eisengehalt dieser Lsg. leicht kontrollieren. Nach REINHARDT ist auch das Kaliumtetraoxalat sehr gut verwendbar, wofern man durch vergleichende Verss. mit einer Eisenverb. von genau bekanntem Gehalte seinen Wirkungswert ermittelt. (Ztschr. f. öffentl. Chemie **4**. 433—45. 24/6. Wiesbaden.) ROTH.

Leopold Schneider, *Die Bestimmung des Bleies in Bleierzen.* Die Genauigkeit der verschiedenen Bleibestimmungsproben, der gewichtsanalytischen, wie titrimetrischen, läfst sehr zu wünschen übrig. Vf. geht auf die Fehlerquellen bei den einzelnen Methoden ein und hat Verss. über die Gröfse des Einflusses der verschiedenen bei der Bleiprobe verwendeten Reagenzien angestellt, die er in fünf Tabellen mitteilt. Salpeters. u. in geringerem Mafse Weins. dissociiert das schwefelsaure Bleioxyd. Übersteigt jedoch der Gehalt an freier Salpeters. nicht 1%, so kann man mit Schwefels. und schwefelsaurem Ammon eine so genaue Fällung erzielen, wie in salpetersäurefreier Lsg. Vf. empfiehlt daher, die Bleiprobe in Bleierzen auf folgende Weise auszuführen: 1 g des Erzes (Bleiglanz oder dessen Verwitterungsprodd.) wird in einem bedeckten Becherglase von ca. 200 ccm Inhalt mit 5 ccm konz. HCl 10—15 Min. gekocht und sodann nach Zusatz von 5 ccm konz. HNO_3 bis zum Aufhören der Entw. brauner Dämpfe erhitzt. Darauf setzt man 25 ccm einer Weinsäurelsg., die etwa 10 g Weins. enthält, hinzu und erwärmt kurze Zeit. Nach dem Erkalten werden, um die Metallsalze in Lsg. zu bringen, 25 ccm konz. NH_3 hinzugegeben und wieder kurze Zeit erwärmt. Bei reineren Erzen bleibt als Rückstand nur etwas Quarz oder auch $BaSO_4$. Ein dreimaliges Auswaschen des Filters mit schwach ammoniakal. W. genügt, um dasselbe völlig von Blei zu befreien. Das Filtrat wird auf etwa 300 ccm gebracht, mit 50 ccm mäfsig konz. H_2SO_4 (1 Tl. S., 1 Tl. W.) das Blei als schwefelsaures Salz gefällt, dann erhitzt, bis sich der Nd. zusammenballt u.

leicht zu Boden setzt. Nach dem Erkalten wird der Nd. entweder durch Dekantieren oder Filtrieren von der Lsg. getrennt, mit W., welches etwa 1% Schwefels enthält, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Fällung des Bleies durch Schwefels. ist, wie jede Fällung des Bleies als Sulfat, unvollständig; nach übereinstimmenden Verss. enthält das Filtrat, etwa 500 ccm, 0,003 g schwefelsaures Bleioxyd. Unter den angegebenen Verhältnissen wird man daher durch eine Korrektur von 3 mg den Fehler, der in der geringen Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds liegt, eliminieren. (Österr. Z. Berg-Hütt. **46**. 431—34. 16/7. K. K. General-Probieramt. Wien.) Rotn.

Franklin R. Carpenter, *Die Trennung von Gold und Kupfer auf trockenem Wege.* Auf der Suche nach einem Verf., Gold und Kupfer in Kupfersteinen, bezw. Kupferbottoms, ohne Anwendung der Elektrolyse, voneinander zu trennen, hat V. die verschiedenen Methoden, soweit sie nicht geheim gehalten werden, geprüft. V. empfiehlt, beim Mangel an Schwefel und Pyrit durch oxydierend verschlackende Schmelzen eine Scheidung des Goldes u. Silbers vom Kupfer zu bewirken. In den gebildeten Kupfersilikat und Kupferoxydul sind Edelmetalle nur in geringem Maße enthalten; die Hauptmenge des Goldes und in geringerer Menge das Silber bleibt bei den letzten Anteilen des metallischen Kupfers. Gegen das Ende des Prozesses wird Blei hinzugefügt, das das Silber aufnimmt. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **57**. 272—73. 22/7.; Referat nach Engin. Min. J. **1898**. 193. 12/2.) Rotn.

Paul Wolff, *Über die Verwendung des Acetylens bei Prüfung des Flammpunkts von Mineralölen.* Bei Ausführung von Flammpunktsbestimmungen im offenen Tiegel macht sich da, wo kein Leuchtgas zur Verfügung steht, der Mangel eines brauchbaren Lötrohrzündflämmchens unangenehm bemerkbar. Diesem Mangel kann man in einfachster Weise durch Verwendung eines Acetylengasentwicklers begegnen, bei dem das Gas stets unter gleichem Druck steht und stets von gleicher Zus. in gereinigtem Zustande zum Brenner gelangt. Der Acetylenapp. von der Allgemeinen Carbid- und Acetylengesellschaft m. b. H., Berlin SW., entspricht allen diesen Anforderungen und eignet sich ebenso gut auch zur Speisung der Zünd- u. Heizflamme beim PENSKY-MARTENS'schen App. wie beim offenen Tiegelapparat. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **5**. 139.) HEFELMANN.

A. Reinsch, *Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für die Zeit vom 1. April 1894 bis 31. März 1898.* Untersa. von Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen etc., die ausgeführt wurden, mögen folgende interessante Fälle hier mitgeteilt werden. Ein Brot, dessen Inneres aus einer klebrigen, fadenziehenden M. bestand und einen widerlichen, süfslich-aromatischen Geruch besafs, enthielt ebenso wie das zu seiner Bereitung verwendete Mehl Kartoffelbacillen und mehrere zu seiner Gruppe gehörige Mikroben. Das Innere des Brotes enthielt fast eine Reinkultur des Kartoffelbacillus. Brotteig, der mit den aus dem Mehle isolierten Kartoffelbacillenarten geimpft war, lieferte nach dem Backen ein Brot von fast genau denselben Eigenschaften, wie das oben erwähnte. Die Hefe war von den erwähnten Mikroorganismen frei. — Ein unter dem Namen „*Kaobi. Ersatz für Kakao*" untersuchtes Pulver war ein Gemisch von 1 Tl. Kakaopulver u. 9 Tln. Getreidemehl. — Eine Probe *Citronenöl*, D^{15}. 0,8522 und $[\alpha]_D = +40°$ 1' erwies sich mit 16% A. und anscheinend mit Terpentinöl verfälscht. — Echte Sepia zeigte folgende Zus.:

	W.	Gesamt-N	Äther-extrakt	Zucker (Invert)	Asche	NaCl
Englische . .	26,32%	0,23%	0,31%	45,13%	9,55%	6,88%
Japanische . .	77,30 „	0,64 „	0,23 „	0,24 „	14,73 „	13,76 „

(Sep. vom Vf.) PROSKAUER.

Rudolf Hefelmann und **Winny Schmitz-Dumont**, *Zur Untersuchung stärkereicher Handelsdextrine.* Nach kurzer Besprechung der bei der Handelsanalyse der Dextrine üblichen Bestimmungen empfehlen Vff. folgendermafsen zu verfahren: 1. Ermittelung der Trockensubstanz. Man wägt 2 g Dextrin in eine mit Glasstab u. ausgeglühtem Sand beschickte kleine Porzellanschale ein, l. das Dextrin in wenig W., verdampft unter Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne u. trocknet den Rückstand 4 Stdn. bei 105°. — 2. Asche. 5 g werden vorsichtig verascht. — 3. Lösliches u. Unlösliches. 5 g Dextrin werden im 250 ccm-Kolben in k. W. gelöst und bis zur Marke aufgefüllt; 100 ccm davon pipettiert man in ein 110 ccm-Kölbchen, giebt 7 ccm Ä. DAB. hinzu, verkorkt das Kölbchen u. schüttelt gut um. Die Stärke ballt sich als flockiger Nd. zusammen, während alles Dextrin gel. bleibt. Nach kurzem Stehen filtriert man durch ein bedecktes Faltenfilter ab, dampft 50 ccm Filtrat (entsprechend 0,945 g Dextrin), wie unter 1. beschrieben, ein. Die Gewichtszunahme des Sandschälchens ergiebt das Lösliche (Dextrin, Zucker u. ll. Salze), das Unlösliche ergiebt sich aus der Differenz des Löslichen und der Trockensubstanz. — 4. Zucker. 25 ccm der Ätherwasserlsg. werden nach Allihn behandelt, das ausgeschiedene Kupferoxydul durch Filtrieren im Goochtiegel gesammelt und nach Hefelmann durch einfaches Glühen über dem Teclu-Brenner in Kupferoxyd (berechnet auf Maltose) übergeführt. — 5. Dextrin wird aus der Differenz der ll. Bestandteile und des Zuckers, eventuell unter Berücksichtigung der Asche des l. Teiles, berechnet.

Die angegebene Methode hat sich seit $^3/_4$ Jahren auch in der Betriebskontrolle einer Dextrinfabrik bewährt. Vff. geben zum Schlufs als Beispiel für die Zus. stärkereicher Dextrine die Analysen von zwei primaweifsen Dextrinen. (Ztschr. f. öffentl. Chemie **4**. 448—50. 24/6. Öffentl. chem. Lab. Hefelmann. Dresden.) Roth.

H. Gerber u. **M. M. Craandyk**, *Die Acidbutyrometrie, angewendet auf Rahm, Butter und Käse.* III. *Die Käsefettbestimmung* (vgl. **98**. I. 534. 1244). Zum Vergleiche wurde ein gewichtsanalytisches Verf. herangezogen, das E. Schulze für die Fettbestimmung in Käse angegeben hat. Die Probeentnahme für die Analyse ist verschieden je nach der Käsesorte. Von angeschnittenen Käsen nimmt man einen Querschnitt von der ganzen Fläche inkl. eines Teils der Kruste; ganze Käse werden angebohrt, der Krustenteil wird dann aber abgeschnitten u. damit wieder das Bohrloch verschlossen. Alle störenden Nebenbestandteile, wie Farbstoffe, Gewürzteilchen, Pilze sind möglichst zu beseitigen. Alsdann zerreibt man 20—100 g in einem Mörser aufs feinste, wägt 20—100 g in kleinen Mörsern ab, stellt die Proben 15—30 Min. bei höchstens 60° in den Trockenschrank und dann sofort unter einen Vakuumexsikkator mit $CaCl_2$. Jedesmal nach dem Öffnen des Exsikkators wurde die zusammenklebende oder bröcklige Masse nochmals verrieben. Das Trocknen dauerte 2—3 Tage. Es ist nicht nötig, bis auf die letzten Spuren W. zu trocknen, sondern man zieht erst den gröfsten Teil des Fettes aus u. wiederholt das Trocknen in vacuo. Vff. trockneten 3—6-mal im Vakuum, zogen dann im Extraktor 4—6 Stdn. mit Ä. aus und liefsen die Käse darauf über Nacht im Ä. stehen. Am nächsten Morgen wurde dann noch einige Zeit extrahiert und dann erst die Käsem. aufs neue in den Mörser gethan und bis zu Pulver zerrieben (was sehr mühsam ist); dieses kurz bei 100° getrocknet, dann ca. 12 Stdn. ins Vakuum gestellt und darauf abermals 4 bis 6 Stdn. extrahiert. Es ist ratsam, das Käsepulver auch bei der zweiten Extraktion zweimal 24 Stdn. in Ä. stehen zu lassen. Das Trocknen des extrahierten Käsefettes geschah in kleinen Zwischenräumen von 20 zu 20 Minuten. In den meisten Fällen bleibt das Gewicht nach 4—5-maligem Trocknen während 20 Minuten konstant.

Die Fettbestimmung im Butyrometer bietet Schwierigkeiten. Der Käse wird mittels Spatels ziemlich fest in das Gerber'sche Becherchen hineingedrückt u.

dieses in das Butyrometer hineingeschoben. Durch eine qualitative Vorprobe orientiert man sich nun zunächst über die Löslichkeit der betr. Käsesorte. Alsdann lockert man die Käsem. mittels eines Eisenstäbchens, das an einem Ende mit einer Öse versehen, am anderen Ende spatelförmig plattgeschlagen und etwas gebogen ist, und bringt die M. in den bauchigen Teil des Butyrometers. Nachdem das Becherchen entleert und mittels des Spatels die an der Glaswand etwa haftende Käsem. abgerieben ist, füllt man das Butyrometer mit 20 ccm oder bis zum Teilstrich 20 mit verd. H_2SO_4 (1 Tl. engl. S. von D. 1,820—1,825 und 1 Tl. W.) und 1 ccm Amylalkohol. Magerkäse, die nicht >6% Fett enthalten, werden nur mit $^1/_2$ ccm Amylalkohol versehen, sonst tritt hierbei ein störender Zapfen zwischen S. und Fett auf. Mitunter ist dies bei Magerkäse nicht ganz zu vermeiden, auch nicht durch Änderung des Verhältnisses in dem Säurezusatz. Das Butyrometer wird nun mit dem Stopfen, woran man die Käse vom Stäbchen abgestrichen hat, verschlossen, kräftig geschüttelt, der kleine Pfropfen wieder gelüftet und die Mischung im Wasserbade bei 50—60° angewärmt. Nach kurzer Zeit wird das Butyrometer wieder mit demselben kleinen Stopfen verschlossen. Beide Kautschukstopfen sind sehr kräftig u. fest in das Butyrometer hineinzuschieben. Die Lsg. der Käse in der verd. S. geht nur langsam vor sich und erfordert wiederholtes u. sehr kräftiges Schütteln. Die Lsg. erfordert meist $^1/_2$—$^5/_4$ Stdn. Wenn die letzten Käseteilchen gel. sind, wird das Butyrometer noch kurz in das Wasserbad gelegt u. einmal, höchstens zweimal zentrifugiert. Vor dem Ablesen erwärmt man das Butyrometer bis auf 65—70°. In der Regel ist die Fettabscheidung, besonders wenn man bei niederer Temperatur von ca. 55° gel. hat, völlig klar, so daſs man das Fett, wie bei Rahm u. Butter, bis auf 0,1—0,2% abschätzen kann. Die Berechnung des Resultates geschieht nach der Gleichung:

$$Q : P = 5 : x,$$

wobei Q = Einwage von Käse, P die am Butyrometer abgelesene Zahl ist.

Nimmt man die Gewichtsanalyse als Basis, die bekanntlich schon wegen partieller Verflüchtigung der flüchtigen Fettss. beim Trocknen des Käsefettes keine ganz zuverlässige Methode ist, so ergiebt sich beim acidbutyrometrischen Verf. eine Differenz von 0,06—1,89%. Vff. empfehlen, einstweilen im Mittel $^1/_2$% von dem butyrometr. Resultat abzuziehen, um mit der Gewichtsanalyse genügend übereinstimmende Zahlen zu erhalten. Die Frage, ob bei dem Butyrometerverf. Amylalkohol in das Käsefett eingeht, ist noch nicht gelöst. — Das Verf. der Vff. soll ein Mittel bieten, die Prodd. der Käserei leicht in magere, halbfette und vollfette Käse zu klassifizieren, und eine technische Handhabe zur Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbes im Käsehandel darbieten. (Milch-Ztg. **27**. 449—54. 16/7. Zürich.) HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Zur Nikotinbestimmung im Tabak.* Im Anschluſs an die Mitteilung C. C. KELLER's (vergl. S. 388) macht Vf. darauf aufmerksam, daſs auch in seinem Laboratorium seit zwei Jahren die Extraktion des Nikotins durch bloſses Ausschütteln des mit alkoh. NaOH durchfeuchteten Tabakpulvers mittels Ä. bewirkt wird. 20 g des bei 50° im Trockenschrank oder im Exsikkator getrockneten Tabakpulvers werden in einem Pulverglas von 300 ccm Inhalt mit gut eingeriebenem, angefeuchtetem Glasstopfen nach Zusatz von 20 ccm 6%ig. alkoh. NaOH so lange durchgeschüttelt, bis der Tabak gleichmäſsig durchfeuchtet ist. Darauf fügt man 200 ccm Ä. hinzu, schüttelt wieder und läſst bis zur Klärung der Ä.-Lsg. stehen. Bei nur **angenäherten** Bestimmungen pipettiert man alsdann 50 ccm der äth. Lsg. in eine Porzellanschale; im Verdunstungsrückstand hinterbleibt neben dem Nikotin ein schmieriges, grüngelb gefärbtes Harzfettgemisch, das, in 10 ccm neutralisiertem A. gel., mit 50 ccm W. unter Umrühren verd. und mit $^1/_{10}$-N.-Schwefels. u. frischer Kochenilletinktur oder 1%ig. alkoh. Hämatoxylinlsg. als Indikator bis zum Umschlag in Gelbrot, bezw. in Gelb titriert wird. Zur **scharfen** Nikotinbestimmung destilliert

Vf. nach KISSLING 50 ccm des Ätherextraktes ab, setzt nach dem Erkalten einige Tropfen NaOH und 10 ccm W. hinzu und treibt das Nikotin mit Wasserdämpfen über, worauf es scharf titriert werden kann. In den sogen. nikotinfreien Tabaken, Cigarren und Cigarretten fand Vf. durchweg Nikotin; ebenso erwiesen sich Gesundheitscigarren mit präparierter Spitze zum Aufsaugen des Nikotins und seiner Zersetzungsprodd. als völlig unzureichend. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit der Nikotinbestimmungsverff. empfiehlt Vf. das von ihm dargestellte *Nikotinsalicylat*, farblose, sechsseitige Tafeln, F. 117,5°, das, unter dem Namen *Eudermol* fabrikmäßig hergestellt, von HEIMANN (Inaug.-Dissertation Leipzig 1897) bezüglich seiner therapeutischen Eigenschaften untersucht worden ist. (Pharm. Centr.-H. **39**. 523—24. 21/7. Dresden.) ROTH.

J. J. A. Wijs, *Zur Jodzahlfrage*. Vf. repliziert auf die Beurteilung seiner Arbeiten durch R. HENRIQUES. Die Hauptfrage, ob die Jodzahl eine rationelle Zahl ist oder zu gestalten ist, möchte Vf. noch nicht behandeln. Die weitere Frage, ob die vom Additionsprod. abgespaltene S. HJ oder HCl ist, kann nicht so gel. werden, daſs man nach Beendigung der Rk. die in der Fl. vorhandene S. untersucht. Neben dem vorhandenen JCl und HJO kann möglicherweise abgespaltene HJ nicht oder nur spurenweise existieren. Für jedes auf irgend eine Weise verschwindende Molekül HJO muſs 1 Mol. HCl zur überschüssigen HCl gerechnet und nach der Titrierung als freie S. gefunden werden, wie Vf. jüngst zeigte (Z. anal. Ch. **36**. 293; C. **98**. I. 1066). In der Lsg. selbst ist, auch wenn HJ abgespalten wäre, nur HCl. Die zweite Frage ist deshalb nur durch Unters. des Additionsprod. selbst zu lösen. Aller Wahrscheinlichkeit nach findet HJ-Abspaltung gar nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maſse statt. Für die nochmalige Addition an der neugebildeten Doppelbindung ist zwar noch kein Beweis erbracht, doch erscheint die Annahme einer solchen nicht ganz unmotiviert. Vor allem ist die Thatsache zu berücksichtigen, daſs bei Anwendung der WALLER'schen Lsg., wo die Abspaltung von S. auf ein Minimum reduziert ist, stets niedrigere Jodzahlen als mit HÜBL'scher Jodlsg. erlangt werden. Was schlieſslich die Verwendung von JCl in Eg.-Lsg. betrifft, so hat diese Lsg. nicht nur die Vorteile der schnelleren Additionsfähigkeit und gröſseren Wohlfeilheit, sondern liefert auch besser übereinstimmende Zahlen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz- Ind. **5**. 137—38.) HEFELMANN.

Leopold Singer, *Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen des Handels*. Auf die Entgegnung von R. KISSLING hin (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **5**. 87; C. **98**. I. 1311) beharrt Vf. auf seinen bereits dargelegten Anschauungen über die Unzuverlässigkeit des KISSLING'schen Verfs. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **5**. 65; C. **98**. I. 1210). (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **5**. 138—39.) HEFELMANN.

D. Holde u. L. Allen, *Die quantitative Bestimmung des Paraffins in Destillaten des Rohpetroleums und des Braunkohlenteers*. (Schluſs von Seite 138.) (Chem. Rev Fett- u. Harz-Ind. **5**. 131—34. — C. **98**. II. 138.) HEFELMANN.

Bibliographie.

Alvarez, E. P., Quimica moderna. Principios de Quimica mineral y organica. Valladolid 1898. 4. VIII. et 710 pg. Mark 20.

Baucher, F., et Dommergue, G., Traité pratique d'Analyse chimique et microbienne des Eaux d'alimentation. Paris 1898. 8. 108 pg.

Bokorny, T., Lehrbuch der Pflanzenphysiologie mit besonderer Rücksichtnahme auf Landwirtschaft und Gärungsindustrie. Berlin 1898. gr. 8. Mit 88 Abbildungen. Leinenband. Mark 6.

Bunge, G. v., Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie. 4. Auflage. Leipzig 1898. gr. 8. Mark 12.

Denigès, G., Précis de Chimie analytique. Lyon 1898. 8. 800 pg. av. 150 figures toile. Mark 6,50.

Dulk, L., Atomgewicht oder Atomgravitation? Breslau 1898. 8. mit 2 Tafeln u. 46 Holzschnitten. Mark 3.

Dziegielewski, J. v., Obergärige Biere. Herstellung verschiedener Biersorten unter Anwendung von Rohfrucht. Stuttgart 1898. 8. 48 SS. Leinenband. Mark 1.

Gattermann, L., Die Praxis des organischen Chemikers. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. Leipzig 1898. gr. 8. VIII und 323 SS. mit 84 Abbildungen. Leinenband. Mark 6,20.

Gross, G., Die mechanische Wärmetheorie (Thermodynamik), unter besonder Berücksichtigung der Molekukartheorie und der sich daraus ergebenden Erweiterung des Anwendungsgebietes der Thermodynamik; nebst Anwendungen auf Wärmemotoren, Kältemaschinen u. a. technische Einrichtungen. Band I. Jena 1898. gr. 8. XIII u. 254 SS. mit 47 Abbildungen. Mark 8.

Hanausek, T. F., Lehrbuch der Materialienkunde auf naturgeschichtlicher Grundlage. Zweite, umgearbeitete Auflage. (3 Bände.) Band I: Materialienkunde des Mineralreiches. Wien 1898. 8. IX u. 162 SS. mit 101 Abbildungen. M. 1.50.

Hegel, S., Die Chromgerbung. Unter besonderer Berücksichtigung der in- u. ausländischen Patentlitteratur. Berlin 1898. 8. VIII u. 103 SS. Mark 3.

Heumann, K., Die Anilinfarben und ihre Fabrikation. Fortgesetzt und herausgegeben von P. Friedländer. (Drei Teile.) Teil II. Braunschweig 1898. gr. 8. VIII u. 687 SS. mit Holzschnitten.
Teil I. 1898. 611 SS. mit Holzschnitten. Mark 20.

Höfer, J., Die Fabrikation künstlicher plastischer Massen, sowie der künstlichen Steine, Kunststeine, Stein- und Cementgüsse. Ausführliche Anleitung zur Herstellung aller Arten künstlicher Massen aus Papier, Papier- u. Holzstoff, Cellulose, Gips, Leim etc., zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Wien 1898. 8. 336 SS. mit 54 Abbildungen. Mark 4.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von R. Meyer. Jahrgang VI: 1897. Braunschweig 1898. gr. 8. Mark 14.

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1897, im wissenschaftlichen Teile bearbeitet von W. Nernst, im technischen von W. Borchers. Jahrgang IV. Halle 1898. gr. 8 mit Abbildungen. Mark 15.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie u. verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig u. H. Kopp, herausgegeben von F. Fittica. Für 1891. Heft VI. Braunschweig 1898. gr. 8. 2401—2858 SS. Mark 10.
Heft I—V. 1896—98. 2400 u. (Register zu Teil I) 74 SS. Mark 56,50.

Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel, bearbeitet von H. Beckurts. (Aus: Jahresbericht der Pharmazie.) Jahrgang VI: 1896. Göttingen 1898. gr. 8. 232 Seiten. Mark 6.

Jahresbericht über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Zuckerfabrikation. Begründet von K. Stammer, herausgegeben von J. Bock. Jahrgang 37: 1897. Braunschweig 1898. gr. 8 mit Holzschnitten. Leinenband. Mark 12.

Kohlhammer E., Übungsbeispiele u. Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse zum Gebrauche am chemischen Institut der tierärztlichen Hochschule in Berlin. Berlin 1898. 8. 63 SS. Mark 1.

Lindner, P., Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben; mit einer Einführung in Hefenreinkultur, Infektionslehre und Hefenkunde. 2. Auflage. Berlin 1898. Lex. 8. X und 365 SS. mit 4 Tafeln u. 156 Abbildungen. Leinenband. Mark 15.

Monographien aus der Geschichte der Chemie, herausgegeben von G. W. A. Kahlbaum. (In zwanglosen Heften.) Heft II: **Roscoe, H. E.**, und **Harden, A.**, Die Entstehung der Dalton'schen Atomtheorie in neuer Beleuchtung; ins Deutsche übertragen von G. W. A. Kahlbaum. Leipzig. 1898. 8. XIV und 169 SS. mit einem Portrait und 6 Tafeln (Facsimiles). Mark 6.

Paracelsus. — **Sudhoff, K.**, Versuch einer Kritik der Echtheit der Paracelsischen Schriften. Teil II: Paracelsushandschriften, gesammelt u. besprochen. 1. Hälfte. Berlin 1898. gr. 8. Mark 12.

Rosenbusch H., Elemente der Gesteinslehre. Handbuch für Studierende. Stuttgart 1898. gr. 8. VI und 546 SS. mit 2 Tafeln und 93 Abbildungen. Mark 20.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. Band III. Heft 5: **Rot, W.**, Justus v. Liebig; ein Gedankblatt zu seinem 25-jährigen Todestage, 18. April 1898. Stuttgart 1898. gr. 8. 165 bis 200 SS. Mark 1.

Schroeder, J. v., Gerberei-Chemie. Sammlung von Aufsätzen, veröffentlicht in der Deutschen Gerberei-Zeitung 1886—1895. Berlin 1898. gr. 8. VIII und 672 SS. mit 1 Bildnis. Mark 7,50.

Schoop, P., Handbuch der elektrischen Akkumulatoren. Stuttgart 1898. gr. 8. X u. 514 SS. mit 193 Abbildungen. Mark 12.

Seyffart, J., Kesselhaus und Kalkofenkontrolle. Genaue Anweisung zur Handhabung der Hempel'schen Apparate bei Untersuchung der Rauchgase und der Kalkofengase, sowie zur Ausführung kalorimetrischer Heizwertbestimmungen, nebst einigen Kapiteln über Verbrennungswärme, theoretischen und praktischen Heizeffekt. Mit Vorwort von W. Hempel. Magdeburg 1898. 8 mit 23 Abbildungen. Leinenband. Mark 5.

Speyers, C. L., Text-Book of Physical Chemistry. New-York 1898. 8. Mark 9,50.

Vaubel, W., Stereochemische Forschungen. Teil I: Der Benzolkern. München 1898. gr. 8. Mark 3.

Wahlburg, V., Die Schleif-, Polier- u. Putzmittel für Metalle aller Art, Glas, Holz, Edelsteine, Horn etc., ihr Vorkommen, ihre Eigenschaften, Herstellung u. Verwendung. Zweite, vollständig umgearbeitete Auflage. Wien 1898. 8. 400 SS. mit 97 Abbildungen. Mark 4,50.

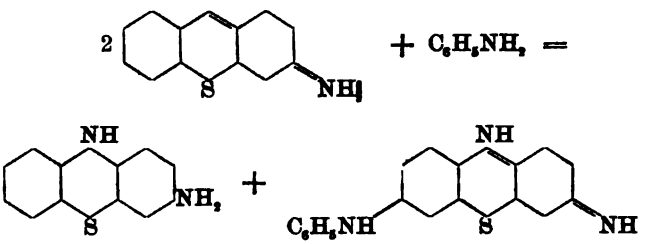
Walter, F., Ausgewählte Kapitel aus dem Gebiete der chemischen Technologie, nebst einem Abrisse aus der Eisen- und Metallhüttenkunde. Wien 1898. gr. 8. 544 SS. mit 390 Abbildungen. Mark 9.

Weinschenk, E., Der Graphit, seine wichtigsten Vorkommnisse u. seine Bedeutung. Hamburg 1898. 8. Mark 0,75.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Farbstoffe. **F. Kehrmann & W. Schaposchnikoff**, Genf, *Verfahren zur Darstellung methylenblauartiger Farbstoffe.* Das von Bernthsen (Liebig's Annalen 230. 103) beschriebene Imidothiodiphenylimid reagiert mit außerordentlicher Leichtigkeit schon in der Kälte mit primären, sekundären und tertiären Aminbasen unter Bildung alkylierter Thionine nach folgender Gleichung:



Statt vom Imidothiodiphenylimid selbst auszugehen, kann man mit dem gleichen Resultate dessen Leukobase, das p-Amidothiodiphenylamin (Liebig's Annalen 230, 101), bei Gegenwart des betreffenden Amins oxydieren. Während primäre und sekundäre

Amine meist schon in der Kälte glatt reagieren, entstehen mit tertiären Aminen die Farbstoffe etwas schwieriger, wahrscheinlich weil hierbei ein Alkyl abgespalten wird

Im allgemeinen läßt sich das Verfahren so ausführen, daß man das gleichzeitig als Lösungsmittel dienende Amin im Überschuß auf das Imidothiodiphenylimid, bezw. ein Salz desselben einwirken läßt.

Sämtliche Farbstoffe färben Seide, Wolle und gebeizte Baumwolle in schwach essigsaurem Bade in violettstichig blauen bis grünlichblauen Tönen an. Die einzelnen Färbungen sind licht-, säure- und seifecht und übertreffen darin meistens das Methylenblau. Violettblau bis blau färben die Kombinationen aus Imidothiophenylimid mit den folgenden Basen: Ammoniak, Methylamin, Äthylamin, Benzylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Trimethylamin, Piperidin. Reinblau bis grünlich blau färben dagegen die Farbstoffe aus Imidothiodiphenylimid mit:

Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, o-Anisidin, p-Phenetidin, Methylanilin, Äthylanilin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Äthyl-o-toluidin, Dimethyl-o-toluidin, Dimethyl-p-toluidin, o-Chloranilin, m-Chloranilin, p-Chloranilin, m-Nitranilin, Diamidoazobenzol, Benzidin, Tolidin, Dianisidin, m-Amidoacetanilid, p-Amidoacetanild, m-Toluylendiamin, Methyl-, Äthyl- und Benzyl-m-toluylendiamin, α-Naphtylamin, Äthyl- und Benzyl-α-naphtylamin, β-Naphtylamin. (Patentbl. **19**. 423. DRP. 96859. 14/5. 97.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung roter Säurefarbstoffe aus benzylierten Metaamidophenolen.* Während die einfachen Benzeïne nach den Patenten 54190, 56018, 62574 etc. (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 500 und 284. **26**. Ref. 658 und C. **91**. I. 558 und **92**. II. 354 56018 ist im C. nicht referiert), neben den äußerst farbreinen und leuchtenden Rhodaminen ohne besondere technische Bedeutung geblieben sind, hat sich gezeigt, daß es durch Einführung der Benzylderivate des m-Amidophenols in die Benzeïne und nachträgliche Sulfierung der erhaltenen Spritfarbstoffe gelingt, eine Reihe wertvoller roter Säurefarbstoffe herzustellen, die speziell für die Wollfärberei infolge des vorzüglichen Egalisierungsvermögens, der guten Licht-, Säure- und Alkaliechtheit ein großes Interesse beanspruchen. Zu ihrer Darstellung bringt man Benzyläthyl(methyl)-m-amidophenol mit Benzaldehyd oder dessen Substitutionsprodd. in Reaktion, z. B. durch Erhitzen der Komponenten in wässeriger oder alkoholischer Lsg. bei Ggw. freier Mineralss. am Rückflußkühler auf Wasserbadtemperatur, und behandelt diese Kondensationsprodd. nach einander oder gleichzeitig mit wasserentziehenden, sulfierenden u. oxydierenden Agentien. Für die Praxis hat sich die Schwefels. hierzu als besonders geeignet erwiesen. Die so erhältlichen Farbstoffe erzeugen auf Wolle und Seide gelb-blaurote Nüancen.

Werden nämlich die erwähnten Kondensationsprodd., welche nach dem Erkalten der Reaktionsmasse gewöhnlich vollständig ausfallen, durch Umkrystallisieren oder durch Extraktion vermittels Sprit von etwa noch anhaftendem Benzylalkylamidophenol befreit und hierauf mit ca. 3 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure während $1^1/_2$ Stunden auf 130° erhitzt, so wird unter Austritt von W. der Pyronring gebildet und gleichzeitig tritt Sulfierung ein, zum Teil auch Oxydation.

Immerhin nimmt hierbei der Pyronleukokörper nicht alle Sulfogruppen auf, die er aufzunehmen befähigt ist; in einigen Fällen sind die durch Weiteroxydieren erhaltenen Farbstoffe wl., man erhält jedoch ll. Prodd., wenn man entweder den Pyronkörper vor der Oxydation oder die fertigen Farbstoffe nachträglich vermittels rauchender Schwefelsäure, vorzugsweise bei niederer Temperatur, weitersulfiert. Zur Oxydation lassen sich alle für derartige Fälle gebräuchlichen Oxydationsmittel anwenden, wobei Eisenchlorid besonders gute Dienste leistet. Anstatt die Kondensationsprodd. von benzylierten Amidophenolen mit Aldehyden zu verwenden, können auch die Kondensationsprodd. der sulfobenzylierten Rhodaminphenole, wie sie aus den benzylierten Amidophenolen vermittels rauchender Schwefelsäure gewonnen werden, Verwendung finden, wobei man mit Aldehyden direkt sulfierte Leukokörper erhält. Auch kann das Verf. dahin abgeändert werden, daß die Aldehydkondensationsprodd. von Benzylalkyl-m-amidophenol durch längeres Erhitzen mit konz. Schwefels. auf höhere Temperatur (140 bis 150°) — wobei Entwickelung von schwefliger S. stattfindet — direkt in die neuen Farbstoffe übergeführt werden, indem alle drei Reaktionsphasen: Wasserabspaltung, Sulfierung und Oxydation in eine Operation vereinigt werden. Das eingangs erwähnte Verf. ist aber allen anderen vorzuziehen. Auch lassen sich die Kondensationsprodd. aus 2 Mol. der benzylierten m-Amidophenole mit

1 Mol. eines Aldehydderivates durch die gemischten Leukokörper aus 1 Mol. eines benzylierten und 1 Mol. eines nicht benzylierten m-Amidophenols und 1 Mol. eines Aldehydderivates ersetzen, ohne daſs dabei ein wesentlich anderes Resultat erhalten würde. (Patentbl. **19**. 364. DRP. 97015. 20./2. 97.)

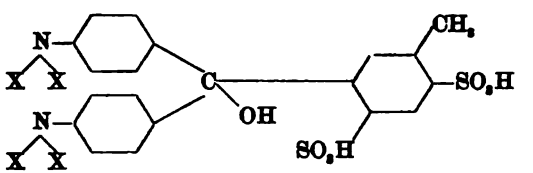
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen aus Amidophenylbenzidinsulfosäure und deren Homologen.* Die Prodd., welche bei der Einw. von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure auf Benzidin, Tolidin, Dianisidin etc. und durch nachfolgende Reduktion der Nitrogruppe entstehen und die nebenstehende allgemeine Zus. (I.) haben, ergeben bei ihrer Tetrazotierung und Kombination mit den üblichen Komponenten eine Reihe wertvoller Farbstoffe vom allgemeinen Typus II, wobei X und Y sowohl Amine, Phenole, Amidophenole als auch Azokörper sein können.

I. $D<\begin{matrix}NH-C_6H_3-NH_2\\ NH_2 \quad SO_3H\end{matrix}$ (D=Diphenyl etc.)

II. $D<\begin{matrix}SO_3H\\ NH-C_6H_3-N=N-X\\ N=N-Y\end{matrix}$

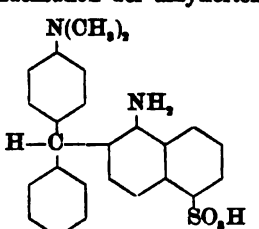
Diese Farbstoffe leiten sich von der p-Amidophenylbenzidin-o-sulfosäure ab und erzeugen auf der ungebeizten Baumwolle je nach der Beschaffenheit der angewendeten Komponenten die verschiedenartigsten Nüancen. Es werden sowohl einfache und gemischte Disazo-, als auch Polyazofarbstoffe hergestellt. (Patentbl. **19**. 380. DRP. 97105. 10/5. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Disulfosäuren der Malachitgrünreihe.* Bei der Kuppelung von Diamidobenzhydrolen mit den Amidosulfosäuren der Benzolreihe, welche in Metastellung zur Amidogruppe eine Sulfogruppe enthalten, entstehen Triphenylmethanderivate, die eine Sulfogruppe in Orthostellung zum Methankohlenstoff enthalten. Ersetzt man nun in diesen die Amidogruppe nach dem Verf. des Patentes 95830 (vergl. C. **98**. I. 813) durch die Sulfogruppe, so erhält man bei der darauffolgenden Oxydation prächtig grünstichich blaue Farbstoffe der Malachitgrünreihe mit zwei Sulfogruppen. Dieselben sind wegen ihrer grünblauen bis blauen Nüance, ihrer Alkaliechtheit und ihres Egalisierungsvermögens wegen sehr wertvoll; derselben kommt nachstehende Konstitution zu:



(Patentbl. **19**. 380. DRP. 97106. 18/12. 96.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Diphenylnaphtylmethanreihe.* Ersetzt man in den durch Kondensation der alkylierten Diamidobenzhydrole mit den Sulfosäuren der Naphtylamine erhältlichen Leukoverbb. die Amidogruppe nach dem Verfahren des Patentes 95830 durch die Sulfingruppe und oxydiert die so erhaltenen Sulfinsulfosäuren, so erhält man wertvolle Farbstoffdisulfosäuren. Besonders wertvolle Farbstoffe liefern diejenigen Leukoverbb., in denen die Amidogruppe des Naphtalinkerns in Orthostellung zum Methankohlenstoff sich befindet. Derartige Leukoverbb. erhält man, wenn man die Hydrole mit denjenigen Sulfosäuren des α-Naphtylamins kondensiert, die auch bei der Kuppelung mit den Diazoverbb. die Azogruppe in Orthostellung aufnehmen. Es sind dies



z. B. α_1-α_2-Naphthionsäure; ferner α_1-α_3-β_4-Naphtylamindisulfosäure, α_1-α_2-Naphthionsäure, α_1-α_2-β_4-Naphtylamindisulfosäure. Die erhaltenen Farbstoffe erzeugen auf Wolle im sauren Bade echte grünblaue Töne. Dem aus Tetramethyl-

diamidobenzhydrol und α_1-α_2-Naphtylaminsulfosäure erhaltenen Farbstoff kommt die vorstehende Konstitution zu. (Patentbl. **19**. 424. DRP. 97286. 3/6. **96**.; Zus-Patent zu 97106. 18/12. 96.; vergl vorstehend.)

Ch. Gafsmann, Mühlhausen i. E. und **Société française de couleurs d'Aniline Edmond Ruch & Cie.**, Pantin, Seine, Frankreich, *Verfahren zur Darstellung löslicher indulinartiger Farbstoffe.* Nach Patentschrift 45803 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. Ref. 41 und C. **89**. I. 496) werden mittels Amidoazoverbb. u. p-Phenylendiamin basische lösliche Indulinfarbstoffe erhalten. Nach den Patenten 57346 und 69096 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 809 und **26**. Ref. 660 und C. **91**. II. 512 u. **93**. II. 782) gelangt man zu demselben Resultat, wenn man die Amidoazokörper durch einfache Nitrokörper, bezw. durch die Umwandlungsprodukte der Amidoazokörper ersetzt.

Nach Patent 60748 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 356 u. C. **92**. I. 576) wird Amidoazobenzol durch Erhitzen mit Benzidin in lösliche Farbstoffe übergeführt, dieselben sind aber swl. u. besitzen keine einheitliche Nüance. Zu äufserst wertvollen Farbstoffen gelangt man aber, wenn man Amidoazokörper, und zwar vorteilhaft die salzsauren Amidoazokörper, der Naphtalinreihe mit Benzidin und seinen Homologen verschmilzt. Die erhaltenen Farbstoffe sind als Basen violette Pulver, deren Chlorhydrate und Acetate sich mit rotblauer Farbe lösen. Die Sulfate sind wl., die Chlorplatinate unl. Die Farbstoffe färben sowohl tannierte als ungebeizte Baumwolle und zeichnen sich durch eine grofse Alkaliechtheit aus. Ferner sind die Ausgangskörper sehr billig, besonders Benzidin gegenüber p-Phenylendiamin. Die Farbstoffe, welche nach dem Verf. des Patentes 60748 dargestellt sind, besitzen eine weniger grofse Echtheit.

Als Amidoazokörper liefern die Benzol-azo-α-naphtylamine, deren Homologe und die α-Amidoazonaphtaline als Ausgangsprodd. mit Benzidin und seinen Homologen ziemlich gleichwertige Resultate. Die Nüancen der erhaltenen Ausfärbungen sind wenig verschieden. (Patentbl. **19**. 381. DRP. 97212. 7/10. 97.)

Druckfehlerberichtigung.

Band **1897** I.

S. 1275 Sp. 1 Z. 26 v. o. statt: Dupony lies: Dupouy.
„ 1287 Sp. 1 Z. 9 v. o. statt: ulisch lies: Kulisch.
„ 1287 Sp. 2 Z. 20 v. o. statt: 942 lies: 943.

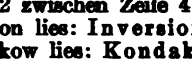
Band **1897** II.

„ 1205 Sp. 1 Z. 18 v. u. statt: Elektromotors lies: Elektrometers.
„ 1243 Sp. 2 Z. 14 v. u. statt: 1010 lies: 1009.

Band **1898** I.

„ 1316 Sp. 1 Z. 21 v. o. statt: Bertram (E.) lies: Bertrand (G.).
„ 1316 Sp. 1 Z. 24 v. o. statt: Leiochem. lies: Biochem.
„ 1320 Sp. 2 Z. 3 u. 2 v. u. statt: Crampredon lies: Campredon u. schalte nach S. 1318 Sp. 2 zwischen Zeile 4 u. 3 v. u.
„ 1326 Sp. 2 Z. 29 v. u. statt: Invasion lies: Inversion.
„ 1334 Sp. 1 Z. 21 v. o. statt: Kontakow lies: Kondakow.
„ 1438 Z. 2 v. o. statt: **1898** II. lies: **1898** I.

Band **1898** II.

„ 35 Z. 5 v. o. statt: o-Xylylen-bis-β-naptylamin, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$ lies: N-β-Naptyldihydroisoindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N \cdot C_{10}H_7$.
„ 98 Z. 3 v. o. statt: 1272—87 lies: 1159—74.
„ 187 im Formelbild III oben lies: 
„ 190 Z. 22 v. u. statt: $C_{26}H_{18}O_4$ lies: $C_{14}H_8O_4$.
„ 337 Z. 9 v. u. statt: Scholz lies: Scholtz.
„ 365 Z. 17 v. u. statt: Sajabohne lies: Sojabohne.

Schlufs der Redaktion: den 8. Aug. 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. **Nr. 9.** **31. August.**

Apparate.

Paul Murrill, *Ein wirksamer Gasdruckregulator.* Der App. besteht aus einem Gasometer mit Wasserverschluſs, in dessen Gasraum die Gaszu- u. -ableitungsröhre mündet. Die auf- und abwärts bewegliche Glocke des Gasometers ist durch einen Hebel mit dem Gaszuleitungshahn verbunden und dreht diesen bei ihrer Bewegung. Steht die Glocke in ihrer tiefsten Stellung, so ist der Hahn weit offen. Tritt Gas in den inneren Behälter, so steigt derselbe im W. empor und schlieſst im selben Maſse den Zuleitungshahn, so daſs der Gasdruck im Ableitungsrohr entsprechend dem Gewicht der Gasometerglocke konstant bleibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 501 bis 504. Juli. 14/4. Univ. of Michigan, Ann. Arbor. Lab. of General Chemistry.)
POSNER.

M. Siegfried, *Ein Dialysierapparat.* Der in Fig. 27 abgebildete *Dialysierapparat* besteht aus drei Glasgefäſsen, von denen die beiden äuſseren die Form einer

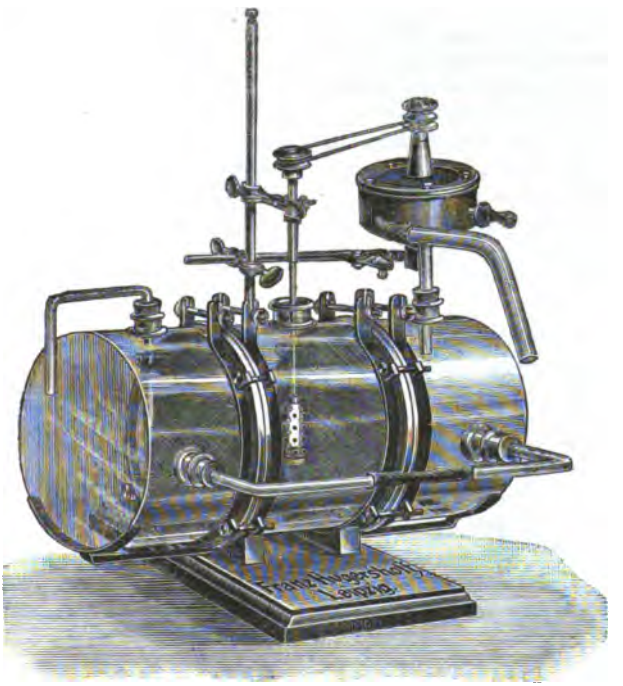


Fig. 27.

cylindrischen Schale haben, während das mittlere ringförmig gestaltet ist. Zwischen den mit abgeschliffenen breiten Rändern versehenen Gefäſsen werden zwei Scheiben Pergamentpapier mit Hilfe von Gummiringen und federnden Klemmen wasserdicht

eingespannt. Die beiden äufseren Gefäfse tragen je einen seitlichen und oberen Tubus; erstere kommunizieren mit einander durch rechtwinkelig gebogene Glasröhren u. ein kurzes Stück Gummischlauch. Das mittlere Gefäfs besitzt oben einen weiten Tubus, durch den ein Rührer eingeführt wird, welcher mittels der am gleichen Stativ wie der ganze App. befestigten Turbine in Umdrehung zu versetzen ist. Das zum Antrieb der Turbine benutzte W. wird durch das T-Rohr, welches das Gefäfs rechts in seinem oberen Tubus trägt, teils in dieses Gefäfs, teils in den Abflufs geleitet; das in das rechte Gefäfs eintretende W. gelangt durch die Verbindungsröhre in das linke und fliefst aus diesem durch dessen oberen Tubus mittels einer kurz abgeschnittenen Glasröhre nach aufsen ab. — Der App. wird von der Firma FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig in verschiedenen Gröfsen angefertigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1825—26. 25/7. [2/7.] Leipzig.) STELZNER.

W. Meyerhoffer, *Apparat zur Vornahme von chemischen Operationen aller Art in einem Raume, der mit einem beliebigen Gas gefüllt werden kann.* Der App. ist im wesentlichen ein grofser aus Glas u. Messing gebauter Exsikkator, der auf einer mit rechteckiger Vertiefung versehenen Holzplatte ruht. Die Länge beträgt 50 cm, die Höhe 40 ccm, die Tiefe 40 cm. Zwei seitliche, auf der Skizze (Fig. 28) nicht sichtbare Glas- oder Metallhähne gestatten, den Apparat mit irgend einem Gas zu füllen, während andererseits die Dicke des Glases auch ein Evakuieren gestattet.

Zum Einbringen grofser Gefäfse, Wagen und dergl. kann man die obere Glasplatte losschrauben, die einen absolut hermetischen Verschluſs bildet. Zum bequemen Arbeiten in dem Gefäfs selbst, ohne dafs sich das innere Gas mit Luft mischt, sind zwei vordere u. eine seitliche Öffnung im Glase vorhanden, durch die kurze Stutzen führen; die vordere Öffnung des Stutzens ist mittels dicker Messingplatte u. Gummidichtung durch eine äufsere Stellschraube verschliefsbar. Das rückwärtige Ende ist mit einer dünnen Kautschukmembran verschlossen, die in der Mitte eine etwa der Form und Gröfse des menschlichen Handgelenks entsprechende Öffnung trägt. Die Membran spannt sich dann um die eingesteckten Hände u. schliefst den Innenraum völlig ab. Der App. kann dienen: 1. als Exsikkator im grofsen Mafsstabe; 2. als App. zum Arbeiten mit hygroskopischen Stoffen und mit Stoffen in der Atmosphäre irgend eines Gases. (Bezugsquelle: MAX KAEHLER und MARTINI, Berlin W. — Z. f. angew. Ch. **1898**. 702—3. 26/7.) HEFELMANN.

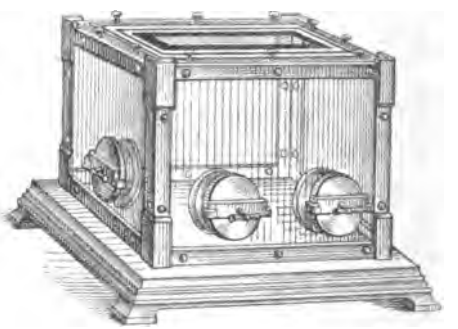


Fig. 28.

Fig. 29.

R. Walther, *Ein neuer Absaugkolben.* Die Konstruktion der „Trichterkolben" ist aus der Figur 29 ersichtlich. In den trichterförmigen Kolbenhals kommt der eigentliche Trichter; der luftdichte Verschluſs wird mittels eigens zu diesem Zwecke angefertigter Gummiringe mit Luftfüllung erreicht. Ein Gummiring paſst für alle Kolben-

u. Trichtergröfsen; durch das Eigengewicht des aufgesetzten Trichters wird der Ring zusammengedrückt und bildet nach dem Verbinden mit der Luftpumpe einen unbedingt dichten Verschluſs. Die Elastizität des Ringes paſst sich selbst unregelmäſsig geformten Trichtern an, auch erleichtert die Ringvorrichtung das Herausnehmen und Umwechseln der Trichter, wie andererseits bei gefälligerer Form der Rauminhalt des Kolbens und seine Stabilität vergröſsert wird. Das Absaugrohr ist erheblich verkürzt und ausgezogen worden, und hat es sich als praktisch erwiesen, die meist unnötige Länge der Trichterhälse auf ca. 4 cm zu reduzieren. (Pharm. Centr.-H. **39**. 550 bis 551. 28/7. Dresden.) ROTH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hans Jahn, *Über galvanische Polarisation.* Bei Fortführung der früheren Unters. (Z. physik. Ch. **18**. 399; C. **96**. I. 145) stellte hich heraus, daſs der Energieverlust, den die Batterie bei der Zers. eines Metallsalzes erleidet, von dem Grade der Platinierung der Anode sehr abhängig ist. Es muſsten deshalb die kalorimetrischen Messungen der von einer Batterie während der Elektrolyse eines Salzes abgegebenen Energiemengen unter Benutzung gut platinierter Anoden wiederholt werden. Es ergaben sich die folgenden Werte der Polarisationen bei 0° und 40°, p_0, p_{40}, und der an der Kathode u. an der Anode lokalisierten Wärmetönungen w_k u. w_a bei 20°.

	p_0 Volt	p_{40} Volt	w_k cal.	w_a cal.
$CuSO_4$	1,57	1,42	— 10,07	+ 21,84
$ZnSO_4$	2,62	2,48	— 10,17	+ 20,06
$CdSO_4$	2,33	2,18	— 8,77	+ 21,13
$Cu(NO_3)_2$	1,56	1,42	— 10,07	+ 25,43
$Pb(NO_3)_2$	2,03	1,89	— 2,43	+ 23,51
$Ag_2(NO_3)_2$	1,10	0,99	+ 2,35	+ 28,17

Von den bei der Zers. eines mg-Moleküls Kupfersulfat verbrauchten 67,77 cal. entfallen 56 cal. auf den chemischen Energiegewinn, während 11,77 cal. an den Elektroden lokalisiert werden. Da w_k = 10,07 cal. an der Berührungstelle von Kupfer und Kupfersulfat verbraucht werden, werden 11,77 — (— 10,07) = 21,84 cal. (w_a), an der Anode entwickelt. Analoge Bedeutung haben die anderen für w_a und w_k angegebenen Werte. Die Werte für w_a sind vielleicht bei allen Salzen gleich. Der Temperaturkoeffizient der Polarisation ist für alle Salze nahe gleich 0,0035. Die anodische Polarisation beträgt für die sechs Salze 2,03—2,10 Volt und ist für alle nahezu gleich. Bei der Elektrolyse von verd. Schwefels. ergab sich die Polarisation bei 0° zu 2,017 Volt und bei 40° zu 1,8688 Volt, der Wärmeverlust beträgt 17,35 u. 15,88 cal. Die Polarisation steigt sehr erheblich mit steigender Stromintensität. In verd. Lagg. der Sauerstoffsäuren ist die Polarisation von dem Dissociationszustand der SS. unabhängig, solange man mit so schwachen Strömen arbeitet, daſs die Konvektion der Wasserstoffionen vernachlässigt werden kann. Dieser Schluſs wurde durch Versuche mit Phosphors. bestätigt. Daſs die Konzentration des in den Elektroden gelösten Gases den Wert der Polarisation sehr beeinfluſst, ergab sich aus Verss. über die Polarisation in verd. Schwefels. bei Anwendung einer Quecksilberkathode. Sie beträgt 2,7920 Volt, während sie bei Anwendung einer platinierten Elektrode 2,0170 Volt beträgt. Dieser hohe Wert der Polarisation bei Anwendung einer Quecksilberkathode wurde durch kalorimetrische Messungen bestätigt. In den Lagg. der Sulfate aller Alkalimetalle muſs die Polarisation gleich groſs sein, wenn die an der Kathode entstandene Base gleich stark ist. Dieser Schluſs wurde durch Verss. mit Natrium-

sulfat u. Lithiumsulfat bestätigt. In Lgg. von Ammoniumsulfat ist die Polarisation kleiner, weil das Ammoniumhydroxyd eine schwache Base ist. (Z. physik. Ch. 26. 385—429. 29/7. Berlin. II. Chem. Inst.) BODLÄNDER.

W. C. Roberts-Austen, *Über Überschmelzung von Metallen u. Legierungen.* Die Erstarrungskurven von Metallen und Legierungen wurden direkt mit Hilfe einer Thermonadel aufgenommen. Der Spiegel des mit dem Thermoelement verbundenen sehr empfindlichen Galvanometers wirft einen Lichtstrahl auf einen gleichmäßig vorbeibewegten Streifen lichtempfindlichen Papiers. Beim Erstarren des Goldes findet eine geringe, zuweilen auch größere, Überschmelzung statt; die Kurve sinkt unter den F. u. steigt dann schnell auf den F. Es wurde eine größere Anzahl von Kurven aufgenommen, die die Temperaturänderung von erstarrenden Legierungen von Zinn und Blei ausdrücken. Zinn und Blei mischen sich im festen Zustande nicht. Aus Schmelzen mit weniger als 62 % Zinn erstarrt zuerst reines Blei, aus zinnreicheren Schmelzen erstarrt zuerst reines Zinn. Die eutektische Mischung mit 62% Zinn erstarrt bei 183°. Die Erstarrungskurven zeigen für zwei, zuweilen für drei Temperaturen Knick- oder Wendungspunkte. Der erste Punkt zeigt das Auftreten der ersten Krystalle von Blei oder von Zinn an, je nachdem die Mischung mehr oder weniger als 38% Blei enthält. Es folgt der F. der eutektischen Legierung, bei welchem Blei und Zinn gleichzeitig erstarren. Ein dritter ausgezeichneter Punkt zeigte sich an einigen Legierungen, die mehr Zinn enthielten, als die eutektische Mischung. Hier verzögerte sich infolge von Unterkühlung die Ausscheidung der Zinnkrystalle; beim Sinken der Temperatur wird die Schmelze für Blei übersättigt, und dieses scheidet sich vor dem Zinn aus. Wird die Übersättigung für Zinn durch eine Erschütterung aufgehoben, so steigt die Temperatur auf den eutektischen Punkt u. höher unter Abscheidung von Zinnkrystallen, während die Bleikrystalle zum Teil wieder einschmelzen und sich erst bei weiterer Wärmeentziehung neu abscheiden. Der oberste Punkt wird nur scharf beobachtet, wenn durch heftiges Rühren die Unterkühlung verhindert wird, der unterste nur, wenn die Fl. von Erschütterungen frei bleibt. Der mittlere eutektische Punkt konnte an Legierungen mit 59—67,5% Zinn übereinstimmend zu 183° beobachtet werden. Im allgemeinen ist der Überschmelzungszustand bei Metallen und Legierungen sehr labil. Vielleicht wird die Überschmelzung durch die Leichtigkeit der Krystallbildung im Metalldampf verhindert. Daß auch bei gewöhnlicher Temperatur manche Metalle eine merkliche Dampfspannung besitzen, läßt sich an Zink, Kadmium, Magnesium, selbst an Eisen und Kobalt zeigen. Bei 50° destillierte Kadmium im Vakuum merklich und schlug sich auf einer Silberplatte nieder, deren Farbe die Ggw. des Kadmiums anzeigte. (Proc. Royal. Soc. London **63**. 447—54. [26/5*.].) BODLÄNDER.

P. Curie und **S. Curie**, *Über eine neue, Strahlen aussendende, in der Pechblende enthaltene Substanz.* Die Fähigkeit, Strahlen auszusenden, die die Luft leitend machen und photographisch wirksam sind, kommt manchen Uran und Thor enthaltenden Mineralien in stärkerem Maße zu, als diesen Elementen selbst. Die Vff. gingen von der Ansicht aus, daß diese Mineralien wechselnde Mengen eines neuen Stoffes enthalten, der besonders großes Strahlungsvermögen besitzt. Es wurde das Mineral nach chemischen Methoden zerlegt, und die einzelnen Bestandteile und Fraktionen wurden auf ihr Strahlungsvermögen quantitativ durch Messung der Leitfähigkeit der bestrahlten Luft untersucht. Es ergab sich, daß die wirksamsten Bestandteile dieselben Rkk. zeigten wie Wismut, also durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lsg. gefällt wurden etc. Das wirksame Sulfid ist in Salpeters. etwas weniger l. als Wismutsulfid. Bei der Verdünnung der Lgg. durch W. fallen die wirksamsten Teile zuerst aus. Eine Trennung des wirksamen Stoffes vom Wismut gelang durch Sublimation der Sulfide im Vakuum bei 700°. Das wirksame Sulfid scheidet sich als

schwarzer Nd. in den Teilen des Rohres ab, die eine Temperatur von 250—300° besitzen, während das Schwefelwismut in den wärmeren Teilen bleibt. Es gelang, durch mehrfache Wiederholung dieser Operationen ein Präparat zu erhalten, dessen strahlende Wirksamkeit die 400-fache von der des Urans ist. Die Vff. glauben, daſs die wirksame Substanz ein neues Element enthält; sie schlagen für das Element, wenn seine Existenz sich bestätigen sollte, den Namen *Polonium* vor. Charakteristische Spektrallinien konnten in der Substanz bisher nicht aufgefunden werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 175—78.) BODLÄNDER.

James Locke, *Über das periodische System und die Eigenschaften unorganischer Verbindungen. Teil I.* Es wird nach Ansicht des Vfs. bei der Vergleichung der einzelnen Elemente der Charakter ihrer Verbb. nicht genügend berücksichtigt. Insbesondere müssen die verschiedenen Oxydationsstufen, auch die unbeständigen, mehr berücksichtigt werden und der Einfluſs, den sie auf die Beziehungen eines Elementes zu anderen ausüben. (Amer. Chem. J. **20**. 581—92. Juli.) BODLÄNDER.

H. C. Jones und **H. M. Roese**, *Die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Praseodymium- und Neodymiumsulfat.* Es wurden die Salze untersucht, welche JONES (Amer. Chem. J. **20**. 345; C. **98**. II. 172) zur Bestimmung der Atomgewichte beider Elemente benutzt hatte. Die molekulare Leitfähigkeit, bezogen auf das Molekulargewicht 569,1 des Praseodymsalzes und 574,4 des Neodymiumsalzes stieg von 98,33 auf 482,61 bei Verdünnungen von 14,71 bis 5884,0 beim Praseodymsalz und von 115,03 auf 462,5 bei Verdünnungen von 25,33—5065,2 des Neodymsalzes. (Amer. Chem. J. **20**. 606—7. Juli. Johns Hopkins Univ.) BODLÄNDER.

Viktor Rothmund, *Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten u. der kritische Lösungspunkt.* Viele Flüssigkeitspaare mischen sich gegenseitig nicht in allen Verhältnissen, sondern bilden zwei Schichten. Es läſst sich in vielen Fällen eine Temperatur feststellen, oberhalb oder unterhalb welcher die zwei Fll. sich in allen Fällen mischen. Diese als kritischer Lösungsdruck bezeichnete Temperatur wird als kritischer Lösungsdruck bezeichnet. Um ihn u. die gegenseitige Löslichkeit bei anderen Temperaturen zu bestimmen, hat der Vf. meist die Methode eingeschlagen, daſs er für Mischungen nach bekannten Verhältnissen die Temperatur aufsuchte, bei der völlige Mischbarkeit eintrat. Im allgemeinen entsprechen jeder Temperatur zwei Flüssigkeitsgemische, die sich dabei eben zu einer homogenen Fl. vereinigen. Je näher die Temperatur dem kritischen Lösungspunkt rückt, um so mehr nähert sich die Zus. der beiden dazu gehörigen Gemische, bis bei dem kritischen Lösungspunkt selbst beide Schichten gleiche Zus. haben, also eine homogene Fl. bilden. Der Einfluſs des Druckes auf die Lage des kritischen Lösungspunktes wurde nicht unters.; er scheint gering zu sein. Für die folgenden Flüssigkeitspaare wurden die kritischen Lösungspunkte t und die Zusammensetzungen der Lagg. bei diesem Punkte, die kritischen Konzentrationen c nebst den gegenseitigen Löslichkeiten bei anderen Temperaturen bestimmt. Die Werte von c, beziehen sich auf den Gehalt der Mischung an dem zuerst genannten Bestandteil in Gewichtsprozenten (s. Tabelle).

Bei Mischungen aus Diäthylketon u. W. konnte die kritische Temperatur nicht erreicht werden. Während die oben angeführten Mischungen oberhalb des kritischen Punktes in allen Verhältnissen homogen werden, haben Gemische aus Triäthylamin und W., sowie aus β-Collidin und W. kritische Punkte $+18°$ und $+6°$, oberhalb welcher sie sich entmischen, während sie unterhalb in allen Verhältnissen mischbar sind.

Die Löslichkeitskurve zeigt zuweilen im unteren Ast ein Minimum u. im oberen ein Maximum. Vielleicht sind sämtliche Löslichkeitskurven geschlossen. Die Löslichkeitskurve ist einheitlich und zeigt keineswegs Knicke, die etwa darauf schlieſsen

Mischung	t Grade	c
Phenol und Wasser	68,4	36,1
Propionitril und Wasser	113,1	48,3
Furfurol und Wasser	122,7	51,0
Acetylaceton und Wasser	87,7	56,5
Isobuttersäure und Wasser	24,7	36,3
Hexan und Methylalkohol	42,6	68,9
Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol	40,5	80,5
Resorcin und Benzol	109,3	42,4
Methyläthylketon und Wasser	151,8	44,2
Anilin und Wasser (nach ALEXEJEW)	165	48,2

lassen könnten, daſs die Löslichkeitskurve von A in B prinzipiell von der von B in A verschieden ist. Theoretisch wurde der Satz abgeleitet: Nimmt der osmotische Druck oder der Partialdruck der einen Fl. irgendwo mit ihrer Konzentration ab, so tritt eine Trennung in zwei Schichten ein; dagegen bleibt die Lsg. stets homogen, wenn diese beiden Gröſsen mit der Temperatur immer zunehmen. Wenn man in den Löslichkeitskurven die zu einer Temperatur gehörigen beiden Punkte, die die Konzentrationen ausdrücken, durch Gerade verbindet, so liegen die Halbierungslinien dieser Geraden auf einer geraden Linie, die die Löslichkeitskurve bei dem kritischen Lösungspunkte schneidet. Dieses „Gesetz des geraden Durchmessers“ folgt aus der Analogie der kritischen Lösungserscheinungen mit den Erscheinungen des kritischen Punktes. Es fand in den Verss. des Vf's. Bestätigung. Dagegen wurde eine andere Konsequenz dieser Analogie, das Gesetz der übereinstimmenden Zustände in seiner Anwendung auf Lsgg. im allgemeinen nicht bestätigt gefunden, u. zwar weder, wenn man die Konzentration nach dem Gewicht, noch wenn man sie nach dem Volum definiert. Wenn die Löslichkeitskurve für den festen Körper diejenige für den flüssigen Körper schneidet, findet ein Schmelzen unter dem Lösungsmittel statt. Schneiden sich die Kurven nicht, so sind zwei mit einander im Gleichgewicht stehende flüssige Schichten im metastabilen Gleichgewicht. Zur Prüfung dieses Gesetzes wurde die Löslichkeit des festen und flüssigen Resorcins im Benzol bestimmt. In groben Zügen ergiebt sich, daſs die Fll., deren Dielektrizitätskonstanten die gröſsten Verschiedenheiten aufweisen, sich am wenigsten in einander lösen. (Z. physik. Ch. **26**. 433—92. 29/7.) BODLÄNDER.

Samuel Lawrence Bigelow, *Katalytische Wirkungen auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Natriumsulfits durch den Sauerstoff der Luft.* Durch Lsgg. von Natriumsulfit wurde ein Luftstrom geleitet; nach bestimmten Zeiten wurden Proben der Fl. jodometrisch untersucht. Es stellte sich heraus, daſs eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu erhalten war, W. derselben Bezugsquelle und in genau gleicher Weise aufbewahrt und behandelt, gab Lsgg. von Natriumsulfit, deren Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb sehr erheblicher Grenzen variierte. Viele organische Substanzen verzögern schon in äuſserst geringen Mengen die Oxydation. Wenn die Luft, welche durch die Lsgg. geleitet wurde, durch Absorptionsmittel, z. B. Natronkalk vorher gereinigt worden war, so beeinfluſste sie den Gang der Rk. in ganz unregelmäſsiger Weise, wahrscheinlich, weil die Luft aus dem Natronkalk irgend welche flüchtige Bestandteile mitriſs, die die Rk. verlangsamten. Ungereinigte Luft wirkt gleichmäſsig, ohne störende Komplikationen herbeizuführen.

Es wurden von verschiedenen organischen Substanzen die Konzentrationen bestimmt, durch welche die Oxydationsgeschwindigkeit so vermindert wurde, daſs 50% des Sulfits nach 30 Minuten oxydiert waren. Solche Verss. durften immer nur mit Verss. mit demselben W. verglichen werden. Versuchsgruppen mit verschiedenem

W. waren nur dann vergleichbar, wenn sie Verss. enthielten, die unter gleichen Bedingungen auch gleiche Resultate geliefert hatten. Die gleiche verzögernde Wirkung hatten die folgenden Stoffe in den darunter angegebenen Konzentrationen:

Glycerin	Isobutylalkohol	Kaliumtartrat	Kaliumsuccinat
$^1/_{22270}$	$^1/_{40000}$	$^1/_{4000}$	$^1/_{20}$

Phenol	Benzaldehyd	Mannit
$^1/_{4000}$	$^1/_{62250}$	$^1/_{22270}$

Grammmoleküle im Liter.

Die Oxydationsgeschwindigkeit steigt mit der Geschwindigkeit des Luftstromes; auch die gröfste Luftgeschwindigkeit vermag nicht, die Lsg. stetig mit Sauerstoff gesättigt zu erhalten. Zu dem gleichen Ergebnis führte eine Messung des Einflusses der Anfangskonzentration des Sulfits auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die verzögernden Stoffe beeinflussen aber wahrscheinlich nicht die Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes, sondern die Geschwindigkeit der Rk. des Natriumsulfits mit dem gelösten Sauerstoff. Beschleunigende Katalysatoren sind als einziger Zusatz zur Lsg. unwirksam, weil die Rk. zwischen dem gel. Sauerstoff und dem Sulfit an und für sich zu schnell erfolgt. Nur wenn gleichzeitig ein verzögernder Katalysator zugesetzt wird, wird die Geschwindigkeitszunahme meſsbar. Eine Beschleunigung der Oxydation bewirkt bei Ggw. von Mannit die Bernsteins., sowie Kohlens. und Ozon. Die verzögernde Wirkung wurde für die folgenden Stoffe ermittelt, die nach abnehmender Wirksamkeit geordnet sind: Benzylalkohol, Sekundärbutylalkohol (sekundär); Allylalkohol, Benzaldehyd, Isobutylalkohol, Normalbutylalkohol, Propylakohol, Äthylalkohol, Mannit, Anilin, Äthylenglykol, Methylalkohol, Glycerin, Acetaldehyd, Natriumhydroxyd, Terpentinöl, Äthyläther, Benzol, Tertiärbutylalkohol. Säuren, Natriumsulfat, Essigester und Aceton scheinen unwirksam zu sein. (Z. physik. Ch. **26**. 493—532. 29/2. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

Ed. v. Stackelberg, *Über Lösungs- und Verdünnungswärmen.* Es wurden die Lösungswärmen von Kaliumchlorat, Kaliumbromat, Kaliumjodat, Kaliumperchlorat, Bariumnitrat, Kaliumdichromat, Chlorkalium, Chlorammonium, Chlornatrium, Natriumnitrat, Kaliumnitrat u. Rohrzucker in ihren wss. Lsgg. bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Durch Intra- und Extrapolation wurden die Lösungswärmen der Salze bei unendlicher Verd. und nahe beim Sättigungspunkte, sowie die Verdünnungswärmen bestimmt. Die Verdünnungswärme läſst sich aus der Zustandsänderung des gel. Stoffes, seiner Verdünnungs- und seiner Dissociationswärme nicht berechnen. Auch die Änderung des Binnendruckes des Lösungsmittels muſs mit in Betracht gezogen werden. Indessen stimmen auch bei Berücksichtigung dieser Gröſse die berechneten Lösungswärmen nicht genau mit den gefundenen überein. Es wurden die Temperaturkoeffizienten der Lösungswärmen bestimmt und diskutiert. Deren Beziehung zum Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit wurde an Kaliumchlorat, Bariumbutyrat u. Natriumsulfat geprüft. Insbesondere wurde theoretisch die Frage erörtert, unter welchen Bedingungen die Löslichkeit bei steigender Temperatur erst wächst und dann abnimmt. (Z. physik. Ch. **26**. 533—67. Juli. Dorpat.) BODL.

Organische Chemie.

G. Errera, *Kondensationsprodukte aus Acetondicarbonsäureester und Orthoameisensäureester.* (Gaz. chim. ital. **28**. I. 481—99. — C. **98**. II. 414.) FROMM.

Wl. Markownikoff, *p-Pseudopropylnaphtensäure (p-Pseudopropylcyklohexancarbonsäure).* (Ber. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 52—59. [Oktober 1897.] Moskau. Chem. Univ.-Lab. Abtlg. Prof. MARKOWNIKOFF's. — C. **98**. I. 731.) DAUGE.

Wl. Markownikoff, *Untersuchungen im Gebiete cyklischer Verbindungen. Aus der Reihe des Hexamethylens oder der Naphtene.* Allgemeiner Teil. Darstellungsmethoden. — Darst. der Naphtene aus Naturprodd. Bei dem gegenwärtigen Stande der Synthese von Naphtenen, einigen anderen cyklischen Polymethylenverbb. und deren Derivaten, sowie einiger Paraffinabkömmlinge (besonders zweibasischer SS.) ist vorzügliches Ausgangsmaterial zur Darst. gröfserer Mengen kaukasische Naphta. Als beste — weil am wenigsten Paraffine enthaltend — hat Vf. diejenige der Halbinsel Apscheron gefunden. Kriterium der Reinheit der Prodd. ist die D., denn D. der Benzolhomologen >D. der Naphtene >D. der Paraffine. Hexa- und Heptanaphten (auch Pentamethylen und seine nächsten Homologen) wurden aus Bzn. D. 0,710—0,730 erhalten. Bzn. von 0,730 giebt schon viel Oktanaphten, doch dient zur Darst. des letzteren gewöhnliches Kerosin. — Reinigungsmethoden. Bzn. u. Kerosin enthalten aufser Paraffinen u. aromat. KW-stoffen auch ungesättigte cyklische Verbb. Letztere werden leicht durch rauch. H_2SO_4 entfernt, indem sie teils sich polymerisieren u. oxydieren, teils als Oxydationsprodd. Schwefelsäureäther bilden. Die Benzolhomologen und besonders Bzl. selbst werden aber leichter durch ein Gemenge von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. rauch. HNO_3 als Nitroprodd. entfernt. Höhere cyklische KW-stoffe werden durch dieses Gemisch nicht angegriffen, wohl aber durch rauch. HNO_3 allein. Der Reinigungsprozefs besteht also aus 1. Fraktionieren innerhalb 10°, 2. Schütteln der Fraktionen 15 Min. mit 10 Vol.-% H_2SO_4 unter anfänglicher Kühlung, 3. Schütteln mit dem halben Volum Salpeterschwefels. unter anfänglicher Kühlung, 4. nach vielfacher Dephlegmation (Dephlegmator Le-Bel) zur Entfernung der höheren Homologen vorsichtige Behandlung mit rauchender HNO_3. Angewandt wurden ferner ammoniakalische Silberlsg. für Acetylene, die Bayer'sche H_2SO_4-Rk., Bromw. oder $KMnO_4$ für ungesättigte KW-stoffe und Triphenylmethan. Dies letztere Reagens bewies auch die Anwesenheit von Bzl. in dem vom Vf. und Schpadi früher als Hexamethylen angesprochenen KW-stoffe Kp. 70—71°. Nach Entfernung des Bzls. hatte derselbe genau denselben Kp., gab aber mit Salpeterschwefels. nicht mehr Dinitrobenzol. Letztere Rk. dient auch zur *Erkennung des Benzols in Kohlenwasserstoffgemischen:* das in W. gegossene Säuregemisch giebt nach dem Erkalten charakteristische Dinitrobenzolkrystalle, 60—70% vom enthaltenen Bzl. entsprechend.

An der Hand von aus D. und Kp. hergeleiteten Kurven findet Vf., dafs die Naphta der Apscheronschen Halbinsel verschiedener Herkunft fast quantitativ sich gleich bleibt, was auch die Fabrikpraxis bestätigt. Diese Kurven lassen schliefsen, dafs, entgegengesetzt der bisherigen Meinung, auch in den Fraktionen über 100° Paraffine enthalten sind. Bis 140° herrschen von Paraffinen Pentane u. Hexane vor, mit den Heptanen anfangend, nehmen die Paraffine ab. Normalhexan ist am wenigsten vorhanden. Die Maxima und Minima der Kurven, ebenso wie die Fraktionsmaxima lassen immer auf selbstständige Individuen schliefsen. Dies bewährte sich bei Diisopropyl, Pentamethylen, Hexa-, Hepta- u. Oktanaphten und läfst in einzelnen Fraktionen bedeutende Mengen Äthylisobutyl, Methyldiäthylmethan und Dimethylpentamethylen vermuten. Die steigende Abnahme der Amplituden der Kurve über 78° läfst schliefsen, dafs über 120° die D. kein Kriterium der Reinheit mehr sein wird.

Darst. von Naphtenderivaten. — Chlorierung. Um Polychloride zu vermeiden, wird entweder Chlorgas langsam durch den Dampf des schwach siedenden KW-stoffes streichen gelassen oder der KW-stoff über W. bei 25° chloriert. Je komplizierter die Struktur, desto schwieriger wirkt das Chlor. Direktes Sonnenlicht begünstigt die Rk., mufs aber bei den niederen Homologen wegen Explosionsgefahr vermieden werden. Da beim Fraktionieren die Polychloride HCl abspalten, so mufs beim Aufbewahren, besonders höherer Homologen, darauf gesehen werden, dafs sie HCl-frei sind. (Über KOH stehen lassen und schnell destillieren.) — Jodierung.

Darst. der Jodide aus Alkoholen ist wegen schwierigen Erhaltens der letzteren zu vermeiden. Bequemes Ausgangsmaterial sind die Chloride. Bei der Methode von GUSTAVSON — Chlornaphtene in CS_2-Lsg. mit AlJ_3 — bildeten sich wenig Jodür, viel Polymere. Die Methode von ROMBURG (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1. 151) — Erwärmen des Chlorids mit CaJ_2 — ergab chlorfreie Prodd. Die besten Resultate ergab die Methode von LIEBEN: 24-stündiges Erwärmen des Chlorids mit 6 Vol. rauch. HJ im Einschlufsrohr, um Polymerisation zu vermeiden, nicht über 140°. Ausbeute 60%. Es bleibt etwas Chlorid nach, geht aber bei Wasserdampfdest. zuerst über und schwimmt dann auf dem W.

Rk. mit Br und $AlBr_3$. Diese Rk. zur Erhaltung von krystallisierten Perbromiden der entsprechenden aromatischen KW-stoffe gelingt nicht immer unter den von GUSTAVSON angegebenen Bedingungen. Besser ist nach Vf.: Im ausgezogenen Rohr werden zu reinem Br einige Milligramm Al-Draht gefügt, nach dem Verbrennen schnell der trockene KW-stoff, dann wird zugeschmolzen und 24 Stdn. stehen gelassen. Die M. erstarrt meist zu Krystallen, welche vom fl. Bromid durch niedrigsiedenden Petroläther getrennt u. aus h. Bzl. umkrystallisiert werden. Hierbei tritt manchmal Isomerisation ein. So geben die den drei Xylolen entsprechenden Dimethylnaphtene *ein und dasselbe Tetrabromparaxylol.* Hexanaphten giebt Derivate des Methylpentamethylens, Suberan (Cykloheptan) giebt *Pentabromtoluol.* Abspaltung und Anlagerung von Seitenketten tritt analog ein, wie dieses JACOBSEN für $AlCl_3$ und aromat. KW-stoffe gezeigt hat. — Nitrierung. Alle Naphtene reagieren mit konz. HNO_3; doch da hierbei die erforderliche Temperatur und Konzentration für jeden KW-stoff schwierig zu finden sind, ist es vorläufig besser, nach M. J. KONOWALOFF im Einschlufsrohr mit HNO_3, D. 1,025—1,075, Temp. 115—125°, bei 5 ccm KW-stoff zu arbeiten. Es bilden sich fast nur Mononitroprodd. Bei Naphtenen mit Seitenketten ergiebt sich die Gesetzmäfsigkeit, dafs hauptsächlich das tertiäre H-Atom nitriert wird, weniger bildet sich sekundäres, gar nicht primäres Nitroprodukt. Zur Trennung von sekundären und tertiären Nitroprodd. wird konz. Natriumalkoholat angewandt. Das tertiäre Prod. scheidet sich ab, das sekundäre bleibt in Lsg. und wird, nach Ansäuern mit Essigs., abdestilliert. Die mononitrosubstituierten KW-stoffe sieden bei 40 mm unzersetzt.

Amine. Durch Reduktion mit Sn u. HCl oder Zn-Staub u. Essigs. Letzteres giebt mehr Keton. Das Keton wird durch Wasserdampf abdestilliert, der Rest mit $NaHSO_3$ entfernt. Die niederen Amine geben das W. schwer ab.

Darst. von Naphtenolen. Aus Chloriden und Jodiden schwer zu erhalten. Silberhydroxyd reagiert auf Jodid sehr leicht, es bilden sich aber hierbei Naphtylene, ÄÄ. u. wenig Naphtenol. Über 50° bilden sich metallisches Ag und harzige Prodd. Silberacetat, auch bei Ggw. von Eg., reagiert auch leicht, besonders auf Jodid. Zur Beendigung sind aber 120° nötig. Höhere Temperatur verursacht ebenfalls Oxydation unter Ag-Abscheidung. Es bildet sich hierbei genügend Essigester, leider aber ist er schwer zu isolieren, da Isomerisation eintritt, z. B. aus sekundärem Jodid sich tertiäres Naphtylen und daraus ein Essigester eines tertiären A. sich bildet. Ebenso wirkt essigs. Kalium bei 200—210°. Reines W. bei 100—130° bildet vorzugsweise nur Naphtylene. Bequem ist die Darst. von Naphtenolen aus Amidonaphtenen durch Kochen des salzsauren Salzes mit KNO_2; ebenso durch Reduktion der entsprechenden Ketone mit Na (nicht Amalgam) in Lösungsmitteln. Je nach den Lösungsmitteln bilden sich mehr oder weniger Pinakone. Am besten ist A. u. Ä. zu gleichen Teilen bei Ggw. von K_2CO_3.

Darst. von Naphtylenen. Aus Chloriden u. Metalloxyd (CuO). Aus Chloriden und Chinolin oder alkoh. KOH. Als Nebenprodd. bei Darst. von Naphtenolen aus Aminen. Mit Na-Acetat aus dem Chlorid 75%. Bei verschiedenen Rkk. der Chloride u. Jodide. Bei Reduktion mit Zn bilden sich Naphtylene neben Naphtenen.

Reindarst. von Naphtenen. Zur Bestimmung von physikal. Konstanten sind die direkt aus Naphta gewonnenen Naphtene nicht rein genug, da eine Spur Fremdkörper Fehler ergiebt, die aufserhalb der Fehlergrenze liegen. Chloride und Jodide mit HJ geben zu viel Isomerisations- und Zersetzungsprodd. Am besten ist nach Vf. die Reduktion von Jodiden mit Cu + Zn und HCl, mit dem Vorteil der Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels. Dieses Cu-Zn-Paar wird aus granuliertem Zn durch Übergiefsen mit $CuSO_4$ dargestellt. Naphtylene werden durch $KMnO_4$ zerstört oder, um sie zu erhalten, auf Kosten eines kleinen Teiles der Naphtene mit Br in NaCl-Lsg. behandelt, u. die Naphtene mit Wasserdampf abgetrieben. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 59—99. 12/3. Moskau. Chem. Univ.-Lab. Abtlg. Prof. MARKOWNIKOFF's; LIEBIG's Ann. **301**. 154—202.) DAUGE.

Wl. Markownikoff, *Untersuchungen im Gebiete cyklischer Verbindungen. Aus der Reihe des Hexamethylens oder der Naphtene.* (Fortsetzung.) Zweites Kapitel. Über einige Derivate des Naphtens oder Hexanaphtens. Nach einer kritischen Übersicht der Arbeiten über C_6H_{12} kommt Vf. zu dem Schlufs, dafs der von ihm und SCHPADI (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**. 118) Hexahydrobenzol oder Hexanaphten genannte Körper, Kp. 69—70°, ein Gemisch von Methylpentamethylen, Hexan und Benzol gewesen ist. *Hexanaphten* stellte Vf. durch Reduktion des Jodids vom Kp. 193° mittels Zink-Kupfer dar und erhielt das gleiche Produkt, ob das Jodid aus Hexanaphtenol (aus Amid oder Keton) oder aus Chlorhexanaphten bereitet war (vgl. unten). Das Reaktionsprod. wurde mit HCl neutralisiert, durch Wasserdampf übergetrieben, getrocknet und bis 84° dephlegmiert. Diese Fraktion wurde bei Ggw. von Soda mit $KMnO_4$ behandelt, abermals mit Wasserdampf destilliert und fraktioniert. $Kp_{761,5}$. 80,50—80,80°. D^{20}_0. 0,7727. D^0. 0,7902. Salpeterschwefels. wirkt bis 100° fast nicht ein, über 100° Explosion, rauchende HNO_3 selbst nicht nach ½ Jahr Stehen. HNO_3 von der D. 1,32 giebt beim Kochen etwas Nitroprodukt, hauptsächlich aber Adipinsäure.

Zur Darst. nachstehender Derivate wurde Naphtahexanaphtenfraktion 80—82°, durch Salpeterschwefelsäure und HNO_3 gereinigt, D^{15}. 0,755—0,764, benutzt. — *Chlorhexanaphten*, $C_6H_{11}Cl$. Mit feuchtem Cl in der Kälte, oder trockenem Cl und Erwärmen bei zerstreutem Licht. Letzteres giebt mehr Polychloride. Farblose, stechend riechende Fl. Kp_{765}. 143°. D^{15}. 0,978. Auch aus Hexanaphtenol und rauchender HCl. Mit alkoh. KOH entsteht Naphtylen und $C_6H_{11}\cdot O\cdot C_2H_5$. Fraktion 192—200° gab richtige Chlorzahlen für *Dichlorhexanaphtene*. — *Jodhexanaphten*, bei 145° im Einschlufsrohr aus Chlorid und HJ, D. 1,96. Hierbei bildet sich kein KW-stoff. Gelbliche Fl. Kp_{765}. 193°. Kp_{40}. 96°. D^{15}. 1,626. — *Einwirkung von Brom auf Hexanaphten.* Monobromid bildete sich nicht. Bei Ggw. von $AlBr_3$ entstanden weifse Krystalle, F. 121—123°, der Analyse nach wahrscheinlich:

$$\begin{matrix} CHBr-CBr_2 \\ \downarrow \\ CBr_2-CBr_2 \end{matrix} > CBrCH_2 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2-CBr_2 \\ \downarrow \\ CBr_2-CBr_2 \end{matrix} > CBrCH_2.$$

Nitronaphten, $C_6H_{11}NO_2$. Mit HNO_3 D. 1,075 bei 120°. Ausbeute 10%, viel Adipins. Farblose Fl. Kp_{765}. 205,5—206°. Kp_{40}. 109°, D^{20}. 1,0616. Mit alkoh. NaOH weifser Nd. — *Hexanaphtenketon* (Ketohexamethylen), $C_6H_{10}O$, aus Nitronaphten, Eg. und Zn-Staub. Farblose Fl., nach Aceton riechend. $Kp_{751,4}$. 154,5 bis 154,6°. D^{20}_0. 0,9473, ll. in W. — *Naphtenol* oder Hexanaphtenol (Cyklohexanol, Oxyhexamethylen), $C_6H_{11}OH$. Durch Reduktion der ätheralkoh. Lsg. des Ketons + K_2CO_3 mit Na und des salzsauren Amins mit $NaNO_2$. Nadelförmige Krystalle. F. 25°, l. in W. Kp_{758}. 160,5°. Na wirkt in der Kälte nicht ein. — *Amidonaphten* oder Amidohexanaphten (Hexamethylenamin), $C_6H_{11}\cdot NH_2$. Aus der Nitroverb. durch Zn-Staub, schwach rauchende nach NH_3 riechende, farbl. Fl., Kp_{765}. 134°. D^{20}. 0,8678.

– Chlorid, $C_6H_{11}NH_2Cl$, ll. in W. und A., Nadeln, F. 204—205°. — Chloroplatinat, $(C_6H_{11}NH_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$, ll. in W. und A., unl. in Ä., orangefarbene Nadeln. — Chloroaurat, $C_6H_{11} \cdot NH_2 \cdot ClAuCl_2 + H_2O$, ll. in W., A., Ä., gelbe, glänzende Platten, F. 190—191° (zers.). — $C_6H_{11}NH_2 \cdot Cl \cdot HgCl_2$, Nadeln. — Bromid, $C_6H_{11}NH_2Br$, l. in W., lange, vierseitige Prismen. $PtCl_4$ und $AuCl_3$ geben schöne hellrote Krystalle, welche aber $(C_6H_{11}NH_2Cl)_2 \cdot PtBr_4$, resp. $C_6H_{11}NH_2Cl \cdot AuBr_3 + H_2O$ sind. — $C_6H_{11} \cdot NH_2Br \cdot AuBr_3$ krystallisiert dimorph. Rubinfarbene Krysalle, zerfallen in schwarzes Pulver von mikr. dunkelbraunen Prismen, F. 196—197°. — Jodid, ll. in W. u. A., Nadeln. — Nitrat, ll. in W., lange Nadeln. — Sulfat, ll. in W., lange Blättchen. — Oxalat, ll. in W., Nädelchen. — *Benzoylamidonaphten*, $C_6H_{11}NH \cdot C_7H_5O$. Aus dem Amid, Benzoylchlorid u. Alkali, ll. in A., Ä., unl. in W., lange, seidenartige Nadeln, F. 146—146,5°.

Naphtylen oder Hexanaphtylen (Tetrahydrobenzol, Cyklohexen), C_6H_{10}. Aus Monochlornaphten mit alkoh. KOH oder alkoh. Chinolin. Bewegliche Fl. Charakteristischer Geruch. Kp_{752}. 83—84°, D^0. 0,808 93. Rauchende HNO_3 wirkt sehr energisch und giebt neben wenig Adipins., F. 149°, eine S. F. 137—139°. — *o-Chlornaphtylen*, $C_6H_{10}Cl_2 \cdot 1 \cdot 2$. Aus den Komponenten. Kp. 187—189°. *Bromhexanaphtylen* zersetzte sich beim Destillationsversuch, während BAEYER Kp. 215—220° giebt. — *o-Naphtenglykol*, $C_6H_{10}(OH)_2 \cdot 1 \cdot 2$. Nach WAGNER's Methode aus Naphtylen durch Oxydation mit 2—4% $KMnO_4$, ll. in W., A., Essigäther; wl. in Ä.; rhomb. Tafeln; F. 99—100°; Kp. 225°.

Hexaterpene, C_6H_8. Aus oben erwähnten Dichlorhexanaphtenen wurden durch Chinolin zwei verschiedene Terpene erhalten. Chloridfraktion 190—192° gab ein Terpen (I.), Kp_{767}. 82—85°, D^0. 0,8706, D^{20}_0. 0,853. Zieht W. an. Oxydiert sich an der Luft. Mit H_2SO_4 nach BAEYER's Vorschrift Himbeerfärbung. Tetrabromid, rhombische Flächen, F. 184°. Chloridfraktion, F. 196—198°, ergab ein Terpen (II.), Kp_{757}. 85—86°, D^0. 0,8650, D^{20}_0. 0,8463. H_2SO_4-Rk. dunkelviolett. Tetrabromid flüssig. Ein drittes Terpen (III.) aus $C_6H_{10}Cl_2$ und C_6H_9Cl (durch PCl_5 auf Ketohexanaphten erhalten) entstand mit Chinolin höchstens spurenweise. Der erste Destillattropfen hatte Terpengeruch und gab die H_2SO_4-Rk. hellhimbeerfarbig. Das Hauptprod. war *Chlornaphtylen*, C_6H_9Cl, Kp_{762}. 142—143°. Theoretisch möglich sind drei Terpene:

I. II. III.

Die Existenz der Allene, RC=C=CR, spricht für die Möglichkeit von III. Daſs es BERKENHEIM, aus Menthonchlorid u. Vf., aus Ketohexanaphten das entsprechende Terpen nicht darzustellen gelang, beweist noch nicht die Nichtexistenz. Da $C_6H_{10}Cl_2$. 1.1 sich beim Destillieren vollständig zers. und $C_6H_{10}Cl_2 \cdot 1 \cdot 2$ mit Chinolin C_6H_{10}, giebt, so stammen obige Terpene von $C_6H_{10}Cl_2 \cdot 1 \cdot 3$, resp. $1 \cdot 4$ ab, und zwar schreibt Vf. dem Terpen I. die Formel I. zu (mit event. geringer Beimengung von III.), als vom Metachlorid abstammend. Ebenso dem Terpen II. die Formel II. (event. mit Beimengung von I.). BAEYER's Dihydrobenzol sei ein Gemisch von I. und II., und eine Erklärung der beiden Bromide durch cis- und trans-Form dann überflüssig. Das krystallisierte Bromid ist übrigens kein einheitlicher Körper, da durch fraktionierte Krystallisation und Erwärmen Fraktionen zwischen F. 117—192° erhalten wurden, auch von verschiedener Krystallform. Vf. will darauf später zurückkommen.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Hexanaphten und dessen Derivate (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1214; C. **97**. II. 195). HJ wirkt auf Cyklohexan nicht, aus seinen Derivaten bilden sich aber Methylpentamethylen, Hexamethylen und wenig Hexan. Je höher die Temperatur, desto mehr Methylpentamethylen. Freies J vermehrt nur die Kondensationsprodd., z. B.:

$$2C_nH_{2n} + J_2 = (C_nH_{2n-1})_2 + 2HJ.$$

Zink bildet bei der Reduktion ungesättigte Kondensationsprodd.

Wirkung von Oxydationsmitteln auf Naphtene. Chamäleon wirkt fast gar nicht auf Naphtene. HNO_3 unter Erwärmung ist das beste Oxydationsmittel (s. oben). Nichtsubstituierte KW-stoffe geben zweibasische Säuren von gleicher C-Anzahl. Substituierte verhalten sich anders, so giebt Methylpentamethylen neben hauptsächlich tertiärem Nitroprod. Glutars., u. aus dem Dinitroprod. gleichzeitig Bernsteins. und Essigsäure.

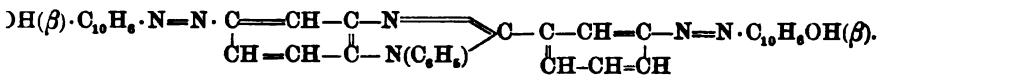
Allgemeine Charakteristik. Hexanaphtenhomologe sind ebenso verschieden von Benzolabkömmlingen, wie diese von Paraffinen. Cyklohexan ist Hexan sehr ähnlich, besonders beim Vergleich von Naphten- mit sekundären Hexanderivaten. Beide geben in diesem Falle ungesättigte KW-Stoffe. — **P. W. Suboff** fand die Verbrennungswärme für Hexanaphten, bezogen auf ein Grammmolekül, 946,2 Cal. — An die von STOHMANN und LANGBEIN gefundenen Verbrennungswärmen für C_6H_{12} bis C_6H_{14} (J. pr. Chem. **48**. 447; C. **94**. I. 6) knüpft Vf. Betrachtungen, „ohne ihnen entscheidende Bedeutung beizumessen". Die KEKULÉ'sche Benzolformel entspricht nicht mehr den wissenschaftlichen Anforderungen. Die thermischen u. chemischen Erscheinungen beim Übergang von Bzl. zu Hydronaphtenen werden am besten durch CLAUS' Diagonalformel u. LADENBURG's prismatischer Formel erklärt. Die kalorimetrischen Daten zeigen, daſs beim Übergang von Benzol zum sogen. Dihydrobenzol eine innere Umgruppierung im Benzolring nach Sprengung einer Parverb. eintritt. Zu neuen Formeln liege keine Notwendigkeit vor.

Drittes Kapitel. *Entdeckung cyklischer Kohlenwasserstoffe.* HEUSLER hat bei Unters. von Teer aus schottländischem Schiefer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2743; C. **98**. I. 190) in der Fraktion 105—170° quantitativ die Paraffine bestimmt. „Bei sehr guter Abkühlung" wurde mit rauchender HNO_3 behandelt. HEUSLER glaubt, daſs „bei erwähnten Bedingungen eine vollständige Zerstörung der Polymethylene eintritt". In Anbetracht einer solchen Meinung eines Spezialisten hält sich Vf. zu nachstehenden Mitteilungen berufen. „Wir haben bis dato keine Methode zur vollständigen Entfernung der Polymethylene aus einem Gemenge mit Paraffinen mit der Cautel, daſs nicht gleichzeitig Paraffine entfernt werden. Insbesondere gilt dies für Fraktionen über 120°, da unsere Kenntnis der höheren cyklischen Isomeren und komplizierteren Paraffine eine noch zu geringe ist. — Rauchende H_2SO_4 wirkt auf einige Naphtene schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter bei 40°. — Salpeterschwefels. zerstört ungesättigte cyklische u. aliphatische KW-stoffe, wirkt aber auf alle Polymethylene bei 0° nur schwach. Methylpentamethylen kann sogar mit ihr destilliert werden. — Rauchende rote HNO_3 wirkt bei 0° fast nicht auf Naphtenhomologe, auf Hexanaphten sogar nicht bei 30 bis 35°. Pentamethylen wird erst über 20° zers. Obiges gilt nur für Körper, deren Kp. unter 170°, und für reine KW-stoffe. Im Gemenge mit Paraffinen wird die Wirkung der HNO_3 abgeschwächt. Methylpentamethylen z. B. wird oberhalb 0° heftig von HNO_3 unter Erwärmen zerstört, mit 20% Hexan geht die Rk. langsam zwischen 0—3° vor sich, und zur vollständigen Zers. muſs bis 40° erwärmt werden. Undekanaphten bleibt unzers., Dodekanaphten kann mit HNO_3 destilliert werden. Eine bequeme Methode ist oft die Bestimmung der D. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 151—95. Moskau. Chem. Univ.-Lab. Abtlg. Prof. MARKOWNIKOFF's.)

DAUGE.

F. Muttelet, *Über einige Iminoamine (Amidine). Beitrag zur Untersuchung der Azofarbstoffe.* Zweiter Teil. Farbstoffe (Forts. von S. 342). Kapitel I. Diazotierung und Kuppelung. Aus der Diazotierung der im ersten Teil (S. 342) beschriebenen Basen ergiebt sich, daſs die Monamine die molekulare Menge Na-

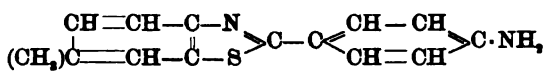
Nitrit zur Diazotierung gebrauchen, während die Diamine die doppelte Menge nötig haben. Die so entstehenden Diazoverbb. kuppeln mit β-Naphtol. Vf. beschreibt ein Verf. zur Ermittelung der Menge des Kupplers. Es ergiebt sich aus diesen Ermittelungen, daſs z. B. das p-Amidobenzenyl-p-amido-o-amidophenylanilin sich in der Kälte in HCl-Lsg. vollständig diazotieren läſst und sich bei gewöhnlicher Temperatur direkt mit 2 Mol. β-Naphtol verbindet unter B. des Tetrazofarbstoffes:



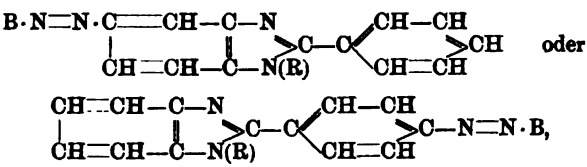
Vf. beschreibt dann eingehend die Darst. von Farbstoffen unter Verwendung von anderen Kupplern, wie z. B. 2-Oxy-3.6-Disulfonaphtalin oder Säure R, von 1-Oxy-8-amido-3.6-disulfonaphtalin oder Säure H, von 1-Oxy-7-amido-3-sulfonaphtalin oder Säure G. Bezüglich der Einzelheiten über diese Azofarbstoffe sei auf das Original verwiesen.

Im Kapitel II. spricht Vf. von den Färbeverss., welche mit diesen Azofarbstoffen angestellt wurden. Es ergiebt sich, daſs die Monoazofarbstoffe nicht direkt färben, während die Tetrazofarbstoffe sehr gut färben, substantiv sind. Die Nuance wechselt mit dem Farbstoff. Mit den Farbstoffen, welche vom R-Salz sich ableiten, werden rote, leicht violett gefärbte, mit den Farbstoffen der H-Säure blaue, bez. blauviolette, mit den Farbstoffen der G-Säure braunrote Nuancen gewonnen. Im allgemeinen geben die die p-Tolylgruppe enthaltenden Farbstoffe rötlichere Nuancen, als die niederen Homologen.

Schluſsfolgerungen. Der Zweck der Arbeit war, zu untersuchen, ob der Ersatz des S-Atoms in dem Centralring des Dehydrothiotoluidins:



durch die zweiwertige Gruppe NR den Amidoderivaten die Eigenschaft lassen würde, substantive Farbstoffe zu bilden (vgl. die Arbeiten von Lellmann und seinen Mitarbeitern). Es ergab sich, daſs diese Eigenschaft zerstört wird, im Gegensatz zu der Thatsache, welche stattfindet, wenn das S-Atom durch O oder NH ersetzt wird. Azofarbstoffe von der Formel:



oder:

bei welchen R ein aromatisches Radikal und B irgend ein Kuppler ist, sind also nicht substantiv. Tritt noch eine Diazogruppe hinzu, so sind die entstehenden Tetrazofarbstoffe substantiv. (Ann. Chim. Phys. [7] **14**. 433—48. 1/8.) Hesse.

G. Plancher, *Über die Methylierung der Indole.* (Gaz. chim. ital. **28**. I. 402 bis 410. — C. **98**. II. 297.) Fromm.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Über die aromatischen Bestandteile des Selleriesles.* (Gaz. chim. ital. **28**. I. 438—81. — C. **97**. I. 819; II. 318. 320. 362.) Fromm.

Heinrich Hänsel, *Über ätherische Öle. Wachholderbeeröl*, aus roten dalmatiner Beeren (von Juniperus oxycedrus L.) dargest. (Ausbeute 1,3%), hatte nach der Rektifikation folgende Eigenschaften: D^{15}. 0,8478, optische Drehung bei 20° —8,75°(100 mm Rohr), Refraktometerzahl 79,9 (bei 20° und Na-Licht) Brechungsindex 1,4782 (bei

20° und Na-Licht) — *Terpenfreies Wermutöl*: D^{15}. 0,922 (Rohöl 0,9455), Polarisation bei 15° und 100 mm-Rohr = +29,4° (Rohöl + 27,7°), Refraktometerzahl bei 20° und Na-Licht 60,2 (Rohöl 90), Brechungsindex bei 20° und Na-Licht 1,466 (Rohöl 1,484). Die bei der Darst. abfallenden Terpene haben D^{15}. 0,8314, polarisieren +9,7° und haben eine Refraktometerzahl von 72,1 und einen Brechungsindex von 1,47[illegible]. Das rohe Wermutöl enthält ca. 18% Harz, welche in dem „terpenfreien" fehlen. (Nach eingesandt. Bericht **1898**. II. Quartal.) v. Sodes.

E. Léger, *Über die Aloine.* Wss. Lsgg. des Barbaloins (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 185; C. **97**. II. 524) geben mit Bromwasser einen gelben, unkrystallisierbaren Nd. — *Trichlorbarbaloin*, $C_{16}H_{13}Cl_3O_7 + H_2O$, entsteht bei Zusatz von $KClO_3$ zu einer Lsg. von Barbaloin in konz. HCl, citronengelbe, klinorhombische Krystalle: a : b : c = 1,5448 : 1 : 1,3860, wl. in A., fast unl. in W., ll. in k. Sodalsg. — *Trichlortriacetylbarbaloin*, $C_{16}H_{10}Cl_3(C_2H_3O)_3O_7$, entsteht beim Erhitzen von Trichlorbarbaloin mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100° (Rohr), rhomboidale, dünne Blättchen, swl. in w. A. — *Tribenzoyltrichlorbarbaloin*, $C_{16}H_{10}Cl_3(C_7H_5O)_3O_7$, amorphe Verb., fast unl. in A., ll. in Aceton. Das Barbaloin enthält also drei Phenolgruppen.

Isobarbaloin, $C_{16}H_{16}O_7 + 3H_2O$, kommt in der Aloë von Barbades vor, mikroskopische Blättchen aus Methylalkohol; aus W. krystallisiert das Isobarbaloin mit $2H_2O$ in Form gelber, prismatischer Nadeln, giebt eine Tribenzoylverb. u. bei Einw. von $KClO_3$ in HCl-Lsg. das *Trichlorisobarbaloin*, $C_{16}H_{13}Cl_3O_7 + 4H_2O$, prismatische, gelbe Nadeln, welche beim Erhitzen mit Acetylchlorid eine Triacetylverb. liefern. — Bei Einw. von Brom entsteht das *Tribromisobarbaloin*, welches mit dem früher unter dem Namen *Tribrombarbaloin* beschriebenen Prod. identisch ist. — Aus drei Proben Aloë aus Barbados wurde das Barbaloin in vorherrschenden Mengen gewonnen, die Menge des Isobarbaloins beträgt nur 4—5‰ des Gewichtes der Aloë. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 234—36. [25/7.*].) Hesse.

Analytische Chemie.

Franz Hundeshagen, *Über rasche Veränderung von Wasserproben bei Aufbewahrung in Zinkgefäßen.* Bewahrt man zur Analyse bestimmte Wasserproben in Zn-Gefäßen auf, so wird das Zn unter dem gleichzeitigen Einfluß des von W. aus der Luft absorbierten O und der freien u. halbgebundenen CO_2 sehr leicht oxydiert, und das entstandene ZnO führt durch Bindung von CO_2 die Dicarbonate allmählich in Monocarbonate über und bringt diese zur Abscheidung. Die Carbonathärte wird sonach erheblich herabgedrückt. (Z. öffent. Ch. **4**. 493. 24/7. [12/7.] Stuttgart. Lab. von Dr. Hundeshagen und Dr. Philip.) Hefelmann.

A. B. Macallum, *Über den Nachweis und die Lokalisation des Phosphors in tierischen und pflanzlichen Geweben.* Zum mikrochemischen Nachweise des Phosphors in Geweben eignet sich die B. des gelben Phosphomolybdatniederschlages deshalb nicht, weil die Färbung zu wenig scharf hervortritt. Lilienfeld und Monti (Ztschr. physiol. Ch. **17**. 410; C. **93**. II. 50) haben vorgeschlagen, durch Pyrogallol den Phosphomolybdatnd. in den Geweben zu reduzieren, wobei die Grünfärbung der Reduktionsprodd. die Erkennung erleichtert. Es ist aber ein Übelstand dieses Verf., daß das angewandte Reagens, die Ammoniummolybdatlsg., sich aus den Geweben auch durch noch so langes Waschen nicht entfernen läßt, und daß mit dem zurückbleibenden phosphorfreien Molybdat Pyrogalluss. eine hellbraune Färbung giebt, die zwar unter geeigneten Bedingungen sich von der Grünfärbung des phosphorhaltigen Nd. unterscheiden läßt, die aber die Grünfärbung völlig verdecken kann, wenn man nicht genau die Zeit u. Art der Einw. des Pyrogallols abstimmen kann. Ein zweck-

mäfsigeres Reduktionsmittel für den Phosphomolybdatnd. ist salzs. Phenylhydrazin. Die wss. 1—4%ige Lsg. färbt den Phosphomolybdatnd. in den Geweben in weniger als zwei Minuten grün, während das überschüssige phosphorfreie Molybdat nur schwach gelb gefärbt wird, selbst wenn man es nicht durch verd. Salpeters. oder W. ausgelaugt hat. Die Färbung der Gewebe hält sich Monate lang. Die Molybdatlsg. wird durch Auflösung von 1 Teil reinem Molybdäntrioxyd in 4 Tln. konz. Ammoniak und Zusatz von 15 Tln. Salpeters. von D. 1,2 hergestellt. Zur B. des Phosphomolybdats läfst man die Lsg. bei 35° auf das Gewebe einwirken. Es werden zuerst die anorganischen Phosphate angegriffen und dann das Lecithin. Der Phosphor der organischen Verbb. wird durch die Salpeters. bei 35° in Orthophosphors. verwandelt, welche allein direkt mit dem Molybdat reagiert. Eine Diffusion der Phosphors. in solche Teile des Gewebes, die ursprünglich davon frei waren, findet bei der Einw. der salpeters. Molybdatlsg. nicht in nennenswertem Grade statt. Wegen der weiten Verbreitung des Lecithins ist es oft zweckmäfsig, dieses durch längere Extraktion mit h. A. im SOXHLET'schen App. zu entfernen, ehe man den Phosphor der übrigen Verbb. durch die Rk. nachweist. Die anorganischen Phosphate lassen sich schwer aus den Geweben entfernen. Am zweckmäfsigsten ist es, die Färbungen zu vergleichen, die nach 10 Minuten langer und nach längerer Einw. des Molybdats entstehen. Eine Zunahme der Färbung bei längerer Einw. deutet auf Ggw. organischer Phosphorverbb. Unter Anwendung der Methode hat der Vf. die Phosphorverteilung in verschiedenen tierischen und pflanzlichen Geweben untersucht. Wegen der Ergebnisse im einzelnen sei auf das Original verwiesen. (Proc. Royal. Soc. London **63**. 467—79. [16/6.*].) BODLÄNDER.

O. Ducru, *Über die Bestimmung von Arsen im Antimon und in den Metallen.* 5 g der grob gepulverten Antimonprobe werden in einer tubulierten Retorte oder in einem Fraktionierkolben mit 100 ccm Eisenchloridlsg., welche nach untenstehender Angabe dargestellt wird, und mit 200 ccm HCl, D. 1,17, übergossen, u. der Kolben mit einem Kühler verbunden, welcher in eine Vorlage mit 50 ccm H_2O taucht. Man destilliert dann, das Antimon l. sich schnell auf, und wenn 100 ccm übergegangen sind, werden durch den Tubus mittels eines Hahntrichters von neuem 100 ccm HCl zugesetzt. Wenn 300 ccm abdestilliert sind, so ist bei einem Gehalt bis 10% As das gesamte As überdestilliert. Das Destillat enthält ein wenig Antimon, zur Reinigung wird daher das Destillat nochmals destilliert, indem man 100 ccm HCl zufügt und wieder 300 ccm Destillat auffängt, das As ist dann vollständig im Destillat enthalten. Im Destillat wird dann das As in gewöhnlicher Weise als Sulfid bestimmt. — Die Eisenlsg. wird in der Weise gewonnen, dafs 800 g Eisen in 2 l reiner HCl und 2 l W. gel. werden, H_2S eingeleitet, das Filtrat nach dem Verjagen des H_2S mit Cl bis zur vollständigen Umwandlung in Ferrisalz mit Cl behandelt, das überschüssige Cl durch Erhitzen entfernt u. die Lsg. auf 5 l mit HCl aufgefüllt wird.

Die Methode kann in gleicher Weise mit geringen Modifikationen auf eine grofse Anzahl von Metallen, wie Fe, Stahl, Pb, Sn, Zn etc. u. von Bronzen etc. angewandt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 227—29. [25/7.*].) HESSE.

Maurice Nicloux, *Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd in der Luft.* (Arch. der Pharm. [7] **14**. 565—74. — C. **98**. I. 904.) ARENDT.

Georg Breustedt, *Über jodometrische Eisenbestimmung.* Das jodometrische Verf. liefert zuweilen wesentlich von der Gewichtsanalyse abweichende Resultate, z. B. bei Ferr. pulverat. des D. A. B. K. SEUBERT, sowie E. SCHMIDT u. A. PARTHEIL haben bereits vor Jahren die Bedingungen festzustellen gesucht, unter denen ein dem wahren Gehalt möglichst nahe kommendes Resultat zu erzielen sei. SEUBERT stellte die Einflüsse fest, die ausgeübt werden durch: 1. Die Konz. der Lsg. in Bezug auf den Gehalt an KJ; 2. die Ggw. von mehr oder weniger freier S.; 3. die Art

der S.; 4. die Temperatur und 5. die Luft. Diese Einflüsse konnte Vf. bestätigen, und er fand aufserdem, dafs auch die Einw. eines mehr oder weniger intensiven Tageslichtes die Ergebnisse beeinflussen kann. Die rationelle Vorschrift zur *Gehaltsbestimmung im Ferr. pulverat.* würde etwa wie folgt zu lauten haben: 1 g Eisenpulver wird im 100 ccm-Kölbchen in 50 ccm verd. H_2SO_4 gel., mit einer Lsg. von 0,25 g $KMnO_4$ in 25 ccm W. oxydiert, bis schwache Rotfärbung eingetreten ist. Ist nach einigem Stehen die Rosafärbung verschwunden, so wird bis zur Marke aufgefüllt, gemischt und durch ein trockenes Filter filtriert. 25 ccm des Filtrats werden alsdann in einem mit gut eingeschliffenen Stöpsel versehenen Pulverglas von 100 ccm Inhalt mit 2,5 g KJ versetzt, 1 Stunde lang im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur zur Seite gestellt und dann das ausgeschiedene J nach Zusatz von Stärkelsg. mit $^1/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lsg. gemessen. Es sollen mindestens 17,5 ccm verbraucht werden.

Auch die Vorschriften zur Gehaltsbestimmung von Ferr. reduct. und Ferr. carbonic. saccharat. wären demgemäfs zu ändern. Während nach SEUBERT die Vorschriften zur Gehaltsbestimmung von Liq. Ferr. acet., Ferr. citric. oxydat. und Ferr. oxyd. saccharat. genügen sollen, so möchte Vf. auch hierbei eine gröfsere Übereinstimmung in Bezug auf Konz. der zu untersuchenden Fl. angebahnt wissen. (Apoth.-Ztg. **13**. 520—21. 27/7. Braunschweig. Chemisch-pharm. Lab. der techn. Hochschule von H. BECKURTS.) HEFELMANN.

O. Spindler, *Beitrag zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts.* Das Verf. beruht auf der Fällung des Bi als BiOCl und Rücktitration des in Lsg. gebliebenen Cl, zu welchem Zwecke das Nitrat zunächst in Chlorid umgesetzt wird. HNO_3 wird vollkommen an Alkali gebunden; es fällt dann kein basisches Nitrat mit aus, wie durch besondere Verss. festgestellt wurde. — Die auf irgend eine Weise gewonnene Cl-freie Nitratlsg., resp. eine Anschüttelung des basischen Cl-freien Salzes wird mit N.-KOH-Lsg. versetzt und erwärmt, bis vollständige Umsetzung in $Bi(OH)_3$ erfolgt ist. Das überschüssige Alkali wird unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indikator mit N.-HCl-Lsg. zurücktitriert. War die Lauge vorher gemessen, so erhält man aus der Differenz die vorhanden gewesene Menge HNO_3. Dann wird der Nd. durch Zusatz einer gemessenen Menge genau titrierter HCl (ca. 25%ig.) gel., der Kolben bis zur Lsg. verschlossen gehalten und darauf 10 ccm N.-NH_4Cl-Lsg. zugesetzt. Die überschüssige S. wird nun mit N.-Lauge zurücktitriert, wobei Fällung des BiOCl eintritt, die Phenolphtaleïnfärbung durch einen Tropfen verd. Essigs. zum Verschwinden gebracht, der ganze Kolbeninhalt unter Nachspülen in einen genügend grofsen Meïskolben gebracht, zur Marke aufgefüllt und im Filtrat Cl mit $AgNO_3$ titriert. — Der Cl-Gehalt der N.-Lauge ist besonders zu bestimmen und in Abzug zu bringen. — Arbeitete man mit CO_2-freier Lauge, so liefse sich das Verf. noch abkürzen. Wenn $Bi(OH)_3$ nach erfolgter genauer Neutralisation der überschüssigen Lauge in der starken HCl gel. ist, so würde schon die Rücktitration des Säureüberschusses, während deren die Fällung des BiOCl stattfindet, als Differenz die gebundene Menge Cl ergeben. — Das zunächst für die Unters. des Bi-Subnitrats bewährt gefundene Verf. will Vf. auch auf die technische Analyse anderer offizineller Bi-Präparate ausdehnen. (Pharm. Woch. **1898**. Nr. 17; Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 326—28. 30/7. Genf.) HEFELMANN.

Ferdinand Jean, *Verfälschung von Speiseölen; Untersuchung von Cotton- und Sesamöl.* Die von BECCHI aufgefundene, von TORTELLI und RUGGERI modifizierte Silbernitratrk. soll nicht so sicher zum Nachweis von Cottonöl dienen, wie das Verf. von HALPHEN. Nach Ansicht des Vfs. ist es bei den heutigen geschickten Verfälschungen von Ölen, zu denen man jetzt häufig Ölgemische verwendet, nur mit Hilfe der DD.-Bestimmungen u. des Oleorefraktometers möglich, den Verfälschungen auf die Spur zu kommen. Auch zeigt Vf., dafs es weder nach TORTELLI u. RUGGERI,

noch nach HALPHEN gelingt, den reduzierenden und chromogenen Körper in den flüssigen Fettss. zu konzentrieren, und ist der Nachweis von Cotton- und Sesamöl, der sich auf die Gesamtheit der bei Ggw. von PAe. in Freiheit gesetzten SS. gründet, weit einfacher, schneller und genügend genau. (Ann. Chim. anal. appl. **3**. 217 bis 219. 15/7.) ROTH.

Ferdinand Jean, *Ermittelung des Arachisöles in Gemischen mit anderen Ölen.* Zur Bestimmung geringerer Mengen von Arachisöl in Ölgemischen reicht die Methode von RENARD nicht aus, Vf. empfiehlt im Anschluſs an die von GIRARD und später von BLAREZ angegebenen Rkk., folgendermaſsen zu verfahren: 10 g Öl werden verseift und nach dem Erhitzen auf 110° Kali hinzugesetzt, geschüttelt und wieder erhitzt. Man fügt 100 ccm 36%ig. A., der mit arachinsaurem Kali gesättigt ist, hinzu und erhitzt am Rückfluſskühler bis zur vollständigen Auflösung der Seife. Nach 12-stünd. Stehen an einem kühlen Orte bringt man die alkoh. Fl. auf ein Faltenfilter, trocknet und übergieſst sie von neuem mit 100 ccm A., der mit arachinsaurem Kali gesättigt ist. Nachdem man wieder erhitzt und in gleicher Weise wieder abgekühlt hat, fügt man 50 ccm sd. W., das etwas HCl enthält, hinzu, um die Arachins. in Freiheit zu setzen, die man mit PAe. aufnimmt und nach der Verdampfung des Lösungsmittels wägt. Das Arachisöl zu Speisezwecken enthält durchschnittlich 55% Arachins., durch deren Bestimmung man leicht den Gehalt eines Ölgemisches an Arachisöl berechnen kann. Der F. der Arachins. ist 71—72°. (Ann. Chim. anal. appl. **3**. 220—21. 15/7.) ROTH.

G. Mancuso-Lima, *Neue Methode zur Entdeckung von Verfälschungen des Orangenöles und des Bergamottöles mit Terpentinöl.* (Zweite Mitteilung, vergl. Staz. sperim. agric. ital. **30**. 631; C. **98**. I. 477.) Vf. polemisiert gegen die Kritik, welche T. LEONE (S. 134) an seiner Methode zur Unters. des Citronenöles auf Verfälschung mit Terpentinöl geübt hat. Dieselbe Methode kann zur Entdeckung von Verfälschungen des Orangenöles mit Terpentinöl verwendet werden, nur beträgt die Zunahme der polarimetrischen Ablesung hier nur etwa +6°. Auf eine ähnliche Weise kann die Verfälschung des Bergamottöles mit Terpentinöl entdeckt werden, wenn man das zu untersuchende Öl mit beschränkter Menge alkoh. KOH in der Kälte verseift, in W. gieſst und das unverseifbare Öl sammelt, trocknet und destilliert. Ein Vergleich der Drehungsvermögen des unverseiften Öles und des verseiften und destillierten Öles giebt Anhaltspunkte für die Entdeckung der Verfälschung. (Staz. sperim. agrar. ital. **31**. 244—48. Palermo. Staz. agr.) FROMM.

A. Trillat, *Nachweis und Bestimmung des Methylalkohols im Äthylalkohol.* Wird reiner A. mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 oxydiert, so entsteht bei der Dest. hauptsächlich Acetaldehyd, Äthylal und Essigs., mit Methylalkohol erhält man Methylal. Kondensiert man Methylal mit Dimethylanilin, so entsteht die Verb. $CH_2=[C_6H_4N\cdot(CH_3)_2]_2$, d. h. Tetramethyldiamidodiphenylmethan. Mit Äthylal wird die noch nicht beschriebene Verb. $C\overset{H}{\underset{CH_3}{<}}=[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ erhalten. Auf Grund dieser Reaktionen läſst sich folgende Methode zum Nachweis des Methylalkohols im Äthylalkohol anwenden: 20 ccm des zu untersuchenden A. werden mit einer Lsg. von 30 g $K_2Cr_2O_7$ in 300 ccm H_2O versetzt, die Lsg. wird abgekühlt und 100 g 20%ige H_2SO_4 zugegeben. Nach einer Stunde wird destilliert und die nur Acetaldehyd enthaltende Fraktion verworfen. Das übrige Destillat wird neutralisiert und nochmals destilliert. Dann werden 100 ccm des Destillates mit 2 ccm sorgfältig rektifizierten Dimethylanilins u. 1 ccm 10%ig. H_2SO_4 unter Druck auf 65—70° 5 Stdn. lang erhitzt, dann alkal. gemacht u. das überschüssige Dimethylanilin mittels Wasserdampf abdestilliert. Man säuert dann mit Essigs. an und setzt eine Suspension von PbO_2 in W. hinzu.

Das Auftreten einer blauen Farbe, — welche eine Folge der Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylmethans ist, während die aus reinem A. entstehende Verb. keine blaue Färbung liefert — zeigt die Ggw. von Methylalkohol an. Reiner A. giebt niemals eine Färbung, es ist empfehlenswert, stets einen Vergleichsvers. mit reinem A. vorzunehmen. — Zur Bestimmung des Methylalkohols vergleicht man die erhaltene Färbung mit den Färbungen, welche vorher bereitete Typlsgg. geben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 232—34. [25/7.*].) HESSE.

Julius Diamant, *Über die Polarisation von Melassen und Osmosewässern.* Die Angabe Vf's. (**98**. I. 150), daſs man durch Zn-Staub die Pb-Salze aus der zu polarisierenden Lösung vollständig entfernen könne, und daſs dadurch gleichzeitig auch eine weitere Aufhellung der Flüssigkeit erzielt werde, war von A. STIFT bestritten worden. Vf. ist geneigt, die Miſserfolge STIFT's auf die Verwendung eines ungenügend feinen Zn-Staubes zurückzuführen. Am besten wirkt eine den Verhältnissen im Einzelfalle anzupassende Menge von 5—8 g eines in der Reibschale vorher gut zerriebenen käuflichen Zn-Staubes. (Österr.-ungar. Z. Zucker-Ind. und Landw. **27**. 338 bis 339.) HEFELMANN.

A. Stift, *Erwiderung auf den vorstehenden Artikel: „Über die Polarisation von Melassen und Osmosewässern.* Gegenüber DIAMANT hält Vf. seine Behauptungen über den Unwert der Entbleiung mittels Zn-Staubes aufrecht und erklärt, daſs er thatsächlich ein staubförmiges Prod. angewandt habe, jedoch in allen Fällen Pb im Filtrat der Zn-Fällung nachweisen konnte. (Österr.-ungar. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **27**. 340. Wien.) HEFELMANN.

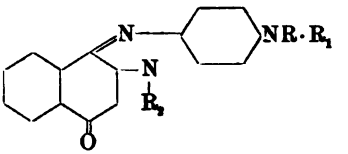
Dioscoride Vitali, *Über den toxikologischen Nachweis von Acetylen.* Vf. will in Fällen von Acetylenvergiftung das Acetylen im Blut und in den Lungen suchen. In beiden Fällen dient die groſse Löslichkeit des Acetylens in Aceton zur Isolierung. Blut wird mit Aceton geschüttelt und dann erwärmt. Mit dem Aceton geht das Acetylen über und ist im Destillat in Aceton gel. nachzuweisen. Die Lunge wird vorsichtig so evakuiert, daſs die Gase durch Aceton passieren. Auch hier erhält man eine Lsg. von Acetylen in Aceton. In diesen Lsgg. kann das Acetylen mittels Silbernitrat, ammoniakal. Silbernitrat, Merkuronitrat, Sublimat, ammoniakal. Cuprosalzlsg., Palladiumchlorür, Permanganat oder NESSLER's Reagenz nachgewiesen werden. Ist das zu untersuchende Blut nicht mehr frisch, so werden Carbonate und H_2S durch Eisensulfat niedergeschlagen, damit sie die Rkk. nicht stören. Da Acetylen durch phosphor- und schwefelhaltige Verbb. verunreinigt ist, gehen solche auch in die Acetonlsg. über u. können dort nach der Oxydation mit Chlorwasser als Phosphors. oder H_2SO_4 nachgewiesen werden. (Boll. Chim. Farm. **37**. 440—54. 1/8. [Juni.] Bologna.) FROMM.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

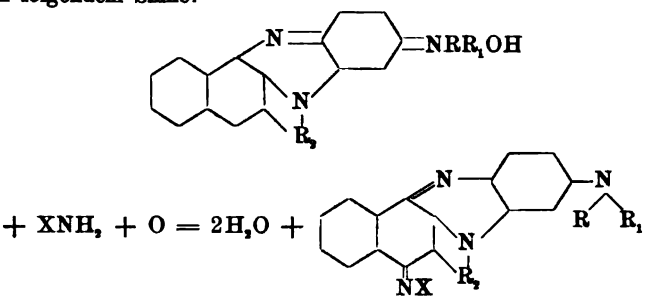
Farbstoffe. **Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation**, Berlin, *Verfahren zur Darst. von Rosindonfarbstoffen.* Setzt man die mittels tertiärer Amine darstellbaren Isorosinduline in Lsg. oder feiner Suspension bei Ggw. von Ätzalkali der Luft aus, oder fügt ein in alkalischer Lsg. Sauerstoff abgebendes Mittel hinzu, so nehmen diese vorgenannten Körper leicht ein Atom Sauerstoff auf. Hierbei greift aber die Hydroxyl-Gruppe nicht, wie bei den Rosindonen (O. FISCHER u. E. HEPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. S. 2752) in den Benzolkern, sondern in den Naphtalinkern ein.

Es entstehen Rosindone von folgender typischer Form:



Während die von O. Fischer und E. Hepp beschriebenen Verbb. durch den Eintritt der Hydroxylgruppe in ihrem Farbcharakter nicht geändert werden, unterscheiden sich diese neuen Farbstoffe wesentlich von ihren Ausgangskörpern. Die letzteren färben tannierte Baumwolle blau bis blauviolett, die neuen Farbstoffe rot bis scharlach. Die Isorosinduline lösen sich als einfache Benzolinduline rot bis violett in konz. Schwefels., die neuen Prodd. mit der typischen charakteristischen Rosindonfarbe: schmutzig-grün mit rotem Dichroismus. Wie die Rosindone gehen die neuen Verbb. bei der Rk. mit primären aromatischen Aminen und Diaminen in phenylierte Rosindulinderivate über, die sich mit der charakteristischen grasgrünen Farbe in konz. Schwefels. lösen. Es entstehen so Farbstoffe von blauer bis blauvioletter Nüance. (Patentbl. **19**. 281. DRP. 97211. 30/4. 97.)

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Rosindulinfarbstoffen*. Beim Erwärmen von solchen Isorosindulinen, die sich von einem tertiären Amin ableiten, wie z. B. Neutralblau, mit Aminen findet im Gegensatz zu den Beobachtungen von O. Fischer und Ed. Hepp über das Verhalten der gewöhnlichen Isorosinduline (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 361. 2752) nur dann eine Einw. statt, wenn die Rk. bei Abwesenheit von starken SS. vorgenommen wird. Es erfolgt dann im Naphtalinkern eine Substitution durch den Aminrest, und es entstehen Safranine oder symmetrisch substituierte Rosinduline. Die Umsetzung verläuft in folgendem Sinne:



Die angegebene Konstitution der neuen Verbb. wird des weiteren noch dadurch gestützt, daſs sie mit den entsprechenden, durch das Erhitzen der Rosindone des Patentes 97211 (vergl. vorstehend) mit Aminen erhältlichen Farbstoffen identisch sind. Hauptbedingung für das Gelingen der Rk. ist eben die Abwesenheit von starken SS., wie Salzsäure etc. Mischt man die freien Basen, wie sie durch Versetzen der wässerigen Lsg. der salzsauren Salze der oben bezeichneten Verbb. mit Natronlauge erhalten werden können, mit Anilin etc. bei Ggw. oder Abwesenheit eines Lösungsmittels, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftzutritt die Reaktion. Schneller verläuft dieselbe, wenn man ein Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, hinzusetzt, oder wenn man erwärmt. Bringt man statt der freien Base das kohlensaure oder essigsaure Salz zur Anwendung, so muſs man die Lsg. höher erhitzen, ehe eine Rk. stattfindet. Die neuen Verbb. sind durch ihren klaren Farbton ausgezeichnet. Die Nüancen erstrecken sich je nach den Substituenten und Ausgangsfarbstoffen vom Rot bis zum klaren Grünblau. In konz. Schwefelsäure lösen sich diese sämtlichen Farbstoffe mit der für die Rosinduline charakteristischen grünen Farbe. (Patentbl. **19**. 380. DRP. 97118. 4/5. 97.)

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Rosindulinfarbstoffen*. In dem Verf. des Patentes 97118 lassen sich an Stelle der dort genannten Amine auch Substitutionsprodd. derselben, wie z. B. Nitro- und Oxyderivate, Sulfo- und Carbonss. u. dgl., verwenden. Das Verf. zur Herstellung von Safraninen bleibt in diesen Fällen im wesentlichen das gleiche: man verfährt

am zweckmäfsigsten so, dafs man molekulare Mengen des Isorosindulins und des Amidokörpers in A. löst u. die Oxydation bei Ggw. überschüssiger Natronlauge durch den Luftsauerstoff oder durch Zugabe eines Oxydationsmittels bewirkt. Die Farbstoffe erzeugen auf Wolle rotviolette, auf chromgebeizter Wolle dunkelblaue Nüancen. Soweit dabei Farbstoffe entstehen, welche in W. zu wl. sind, lassen sich aus denselben durch Einw. der bekannten und gebräuchlichen Sulfurierungsmittel löslichere Sulfoss. darstellen. (Patenbl. **19**. 425. DRP. 97365. 16/7. 97.; Zus.-Pat. zu 97118 vom 4/5. 97.; vgl. vorstehend.)

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Rosindulinfarbstoffen.* Bei weiterer Ausbildung dieses Verf. hat sich ergeben, dafs man an Stelle der Amine auch freie Amidogruppen enthaltende Farbstoffe, wie z. B. Amidoazokörper, Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, Acridine, Induline etc. verwenden kann. Das Verf. zur Herstellung von Safraninen bleibt in diesen Fällen im wesentlichen das gleiche; man verfährt am zweckmäfsigsten so, dafs man molekulare Mengen des Isorosindulins und des Amidokörpers in A. löst u. die Oxydation bei Ggw. überschüssiger Natronlauge durch den Luftsauerstoff oder durch Zugabe eines Oxydationsmittels bewirkt. Die erhaltenen Farbstoffe färben tannierte Baumwolle blauviolett bis blau. (Patentbl. **19**. 425. DRP. 97395. 16/7. 97.; II. Zus.-Pat. zu 97118. 4/5. 97.; vgl. I. Zus.-Pat. 97365 vorstehend.)

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Rosindulinfarbstoffen.* In dem Verf. des Hauptpatentes u. seiner Zusätze können die zum Aufbau der Farbstoffe benutzten Isorosinduline durch ihre Substitutionsderivate, wie z. B. Sulfosäuren, Anilidoverbb., Chlorderivv. etc., ersetzt werden. Das Verf. zur Herstellung von Safraninen bleibt in diesen Fällen im wesentlichen das gleiche wie im Hauptpatent, bezw. dessen Zusätzen beschrieben; man verfährt am zweckmäfsigsten so, dafs man molekulare Mengen des substituierten Isorosindulins und des Amidokörpers in A. löst u. die Oxydation bei Ggw. überschüssiger Natronlauge durch den Luftsauerstoff oder durch Zugabe eines Oxydationsmittels bewirkt. Soweit dabei wl. Prodd. entstehen, führt man diese durch Sulfurieren in die leichter lösl. Sulfoss. über. Die Farbstoffe färben die Wolle blauviolett bis blau. (Patentbl. **19**. 425. DRP. 97396. 13/8. 97.; III. Zus.-Pat. zu 97118. 4/5. 97.; vgl. II. Zus.-Pat. 97395 vorstehend.)

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen aus Nitroazofarbstoffen.* Als Ausgangsmaterial dienen diejenigen Wolle färbenden Farbstoffe, welche nach den Patenten 65651 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. Ref. 167 u. C. **93**. I. 712) u. 75015 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 769 und C. **94**. II. 350) entstehen, wenn p- und m-Nitranilin mit Amidonaphtoldisulfos. H in saurer Lsg. gepaart und dann weiter mit den dort angegebenen Diazoverbb. alkalisch kombiniert werden.

Zu diesen Farbstoffen kommen noch diejenigen, welche man aus p-Nitro-o-toluidin und m-Nitro-p-toluidin erhält.

Diese Farbstoffe werden durch Reduktion in alkalischer Lsg. glatt in Azoxyaminfarbstoffe übergeführt, welche vegetabilische Faser, ohne vorhergehendes Beizen, in dunklen satten Farben ausfärben, die gegen SS. und Alkalien beständig sind.

Von den in analoger Weise dargestellten Farbstoffen des Patentes 56456 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 682) unterscheiden sich die vorliegenden durch ihre leichte Anwendbarkeit und durch ihre dunkelblaugrünen Nüancen.

Die Darstellung kann auf zweierlei Art erfolgen:

I.) Die Diazoverb. des Nitramins wird zuerst nach den Verf. der Patente 65651 und 75015 in saurer Lsg. mit Amidonaphtoldisulfos. H gepaart, dann weiter mit einer anderen Diazoverb. in alkalischer Lsg. verbunden u. endlich in Azoxyaminverb. übergeführt, oder

II.) die Diazoverb. des Nitramins wird mit Amidonaphtoldisulfos. H gepaart, der Farbstoff in Azoxyaminfarbstoff übergeführt und dieser weiter mit einer Diazoverb. gekuppelt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Farbstoffe sind identisch. (Patentbl. **19**. 424. DRP. 97210. 15/7. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen.* Disazofarbstoffe, die eine aromatische Amidoammoniumbase als Komponente enthalten, besitzen die technisch wichtige Eigenschaft, Wolle und Baumwolle neben einander im sauren Bade anzufärben. Solche Disazofarbstoffe werden bisher erhalten, indem man aromatische Amidoammoniumbasen diazotiert und mit anderen Komponenten vereinigt. Nach vorliegender Erfindung werden dieselben erhalten, wenn man Amidoazokörper (Amidoazobenzol, -toluol, m-Trimethylammoniumbenzolazo-α-naphtylamin) diazotiert u. mit aromatischen Oxyammoniumbasen, z. B. mit m-Oxyphenyltrimethylammonium oder mit β_1-β_4-Oxynaphtalintrimethylammonium, verbindet. Die erhaltenen Farbstoffe färben die Wolle und Baumwolle in saurem Bade kirschrot bis bordeauxrot. (Patentbl. **19**. 424. DRP. 97244. 27/10. 96.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus α_1-α_2-Amidonaphtol, bezw. dessen Sulfosäuren und diazotierten α_1-α_4-Amidonaphtolsulfosäuren.* Bei weiterer Ausbildung des Verf. des Hauptpatentes hat sich ergeben, daſs auch bei Verwendung der α_2-Monosulfos., sowie α_2-β_2, α_2-β_2, α_2-β_4-Disulfoss. des α_1-α_4-Amidonaphtols anstatt der H-Säure an erster Stelle ähnliche blaue Wollfarbstoffe wie in dem Verf. des Hauptpatentes erhalten werden. An dem Verf. wird in diesem Falle nichts geändert. An zweiter Stelle lassen sich Sulfoss. des α_1-α_2-Amidonaphtols mit gleichem Erfolge wie dieses selbst anwenden, z. B. die α_1-α_2-Amidonaphtol-β_2- und β_4-sulfosäure. (Patentbl. **19**. 424. DRP. 97284. 26/1. 97.; Zus.-Pat. zu 95190. 22/10. 96.; vgl. S. 588).

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe aus Thiazolverbindungen.* Neue wertvolle Baumwollfarbstoffe werden erhalten, wenn man die sogenannten geschwefelten Kondensationsprodd. des p-Toluidins und seiner Homologen wie Dihydrothio-p-toluidin, m-xylidin, Primulinbasis, bezw. die Sulfoss. dieser Thioamidoverbb., deren Nitrosubstitutionsprodd., die aus letzteren durch Reduktion entstehenden Diamine oder auch die von obigen Thioamidoverbb. durch Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl derivierenden Oxythiazole und Oxythiazolsulfoss., sowie die Nitro- und Amidoderivv. dieser Oxythiazolkörper mit Schwefel und Schwefelalkali, oder mit Alkalisulfiden, bezw. Gemengen von Schwefel und Alkalien oder analog wirkenden Substanzen bei höherer Temperatur behandelt. Die so gewonnenen Farbstoffe vermögen Baumwolle in kalten und kochenden Bädern anzufärben, wobei vorwiegend blivgelbe bis braune, durch ihre Echtheit gegen Alkalien und Säuren ausgezeichnete Färbungen erhalten werden.

Das Verfahren besteht im Allgemeinen darin, daſs die betreffenden Thioverbb. mit Schwefel und Schwefelalkali, mit Alkalisulfiden bezw. mit Schwefel u. Alkali etc. gemengt u. die Gemische langsam auf höhere Temperaturen erhitzt werden, bis eine Zunahme der Farbenintensität nicht mehr wahrzunehmen.

Die neuen Farbstoffe, soweit sie aus Amido- oder Nitroderivaten hergestellt sind, enthalten noch diazotierbare Amidogruppen und lassen sich auf der Faser diazotieren und z. B. mit β-Naphtol kuppeln. Auf diese Weise werden aber z. B. bei Verwendung der Farbstoffe aus Primulin und Dehydrothiotoluidinsulfosäure schmutzig rote bis braunrote Färbungen erhalten, worin sich ein weiterer Unterschied dieser Farbstoffe gegenüber den zu ihrem Aufbau dienenden Substanzen deutlich ausspricht, von denen sie sich auſserdem durch gröſsere Affinität zur Baumwollfaser auszeichnen. (Patentbl. **19**. 424. DRP. 97285. 7/4. 97.).

Farben und Anstriche. **Thomas Crisp Sanderson**, Brooklyn, County of London, *Verfahren zur Herstellung von Bleiweiſs.* Das bekannte Verf. zur Herstellung von Bleiweiſs, Fällung einer basischen Bleiacetatlösung mittels Kohlensäure, ist dahin abgeändert, daſs bei der Operation in folgender Weise verfahren wird. Nach Fällung der basischen Bleiacetatlösung mit Kohlensäure wird die neutrale Bleiacetatlösung vom basisch kohlensauren Blei getrennt, letzteres in demselben Gefäſs mit neuen Mengen basischer Bleiacetatlösung zusammengebracht, wieder mit Kohlensäure gefällt und dieselbe Operation mehrere Male wiederholt. Hierdurch soll ein Bleiweiſs von möglichst hoher Dichte erhalten werden. (Patentbl. **19**. 364. DRP. 97107. 30/4. 97.)

Adalbert Kreitmayr, München, *Verfahren zur Sicherung des Malgrundes von Ölgemälden auf Leinwand gegen Einflüsse der Atmosphärilien.* Die auf Leinwand gemalten Ölgemälde werden dadurch gegen die Einflüsse der Atmosphärilien geschützt, daſs die rückwärtige Leinwandfläche mit einem stark klebenden und elastischen Lack überzogen und alsdann mit Zinnfolie überdeckt wird. (Patentbl. **19**. 364. DRP. 97[illegible] 10/8. 97.)

Färben, Appretieren. **Franz Scharmann**, Bocholt i. W., *Fadenspannungsregulator für Garn-, Färb-, Druck- und Schlichtmaschinen mit Auf- und Abspulvorrichtung.* (Patentbl. **19**. 391. DRP. 97035. 27/1. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung echter Färbungen auf der Faser durch Einwirkung nasszierender salpetriger Säure auf Phenole und Oxycarbonsäuren in der Wärme.* Man löst Phenole, z. B. Resorcin, Pyrogallol oder β-Naphtol, oder Oxycarbonsäuren, z. B. Gallussäure, in Wasser oder Ammoniak, setzt die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu, sowie eine Substanz, welche daraus beim Dämpfen die salpetrige S. freimacht, z. B. Ammoniaksalze oder Oxalsäuremethylester oder Acetin, imprägniert das Spinnfasermaterial mit der klaren Lsg. oder bedruckt mit der verdickten Lsg., trocknet und dämpft. Durch Zusatz von Metallsalzen, z. B. Blutlaugensalz, Chromaten oder Acetaten, lassen sich Nüancierungen erzielen. Man erhält mittels Resorcin ein Bisterbraun, mittels Pyrogallol ein Gelbbraun, mittels Gallussäure ein Rotbraun und mittels β-Naphtol ein dunkles Olive. (Patentbl. **19**. 362. DRP. 97096. 6/6. 97.)

H. E. Kölzig, Leipzig-Lindenau, *Garnträger für Garnfärbevorrichtungen.* (Patentbl. **19**. 419. DRP. 97183. 16/10. 97.)

F. W. Bündgens, Aachen, *Färbebottich mit in den Färberaum eingebauten Flottenmischraum.* (Patentbl. **19**. 391. DRP. 97256. 7/10. 97.)

Eduard Schroeter, Oberlangenbielau. *Aus Draht bestehender Copsträger für Garnfärbeapparate.* (Patentbl. **19**. 391. DRP. 97293. 30/5. 97.)

Gustav Linkmeyer, Herford, *Materialträger für Vorrichtungen zum Färben u. s. w. von Cops.* (Patentbl. **19**. 419. DRP. 97343. 27/3. 97.)

Wilhelm von Döhn, Berlin-Schöneberg, *Druckluftregler für Farben- und dergl. Zerstäuber.* Mittels dieses Druckluftreglers wird die Überführung einer beliebig großen Menge Fl. in die Zerstäuberdüse ermöglicht. (Patentbl. **19**. 406. DRP. 97344. 23/4. 97.

J. v. Gerkau, Helsingborg, Schweden, und **Ed. Zietz**, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Fuſsbodenbelag u. dgl. aus vorbereiteten Nadelholznadeln.* Die zur Herstellung des Fuſsbodenbelages zu verwendenden Nadelholznadeln werden in erhitztem Zustande (90°) zermahlen, weil alsdann die Mahlgänge sich nicht mit Harz verschmieren, da das Harz in den Nadeln schmilzt. (Patentbl. **19**. 376. DRP. 97[illegible] 15/12. 96; Zus.-Pat. zu 89538. 25/8. 95; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 1189.)

Nahrungsmittel. **Ludwig Bernegau**, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Margarine unter Zusatz einer Emulsion von Eigelb und Glukose oder eines Zuckers.* Der fertigen Margarine oder den in der Kirnmaschine befindlichen Rohmaterialien wird während ihrer Vermischung eine Emulsion von Eigelb und Glukose oder eines anderen Zuckers zugesetzt. (Patentbl. **19**. 386. DRP. 97057. 17/11. 96.)

Gärungsgewerbe. **A. Bergmüller**, München, *Einrichtung an Gerstenweichen.* (Patentbl. **19**. 405. DRP. 97007. 28/6. 96; Zus.-Pat. zu 58770. 27/3. 91.)

Carl Dörries, Herzberg a. Harz, *Vorrichtung zur Nutzbarmachung der in den Schaulaternen von Bierfiltern sich ansammelnden Kohlensäure.* (Patentbl. **19**. [illegible] DRP. 97008. 17/8. 97.)

Richard Douglas Bailey, Gloucester und **Lewis Peter Ford**, London, *Verfahren zur Herstellung von gärungsfähiger Furfuroidzuckerlösung aus Brennereioder Brauereitrebern oder Hülsen von Cerealien.* Die Treber oder Hülsen von Cerealien werden in der üblichen Weise von Stärke, bezw. den in W. leicht löslichen Kohle-

hydraten möglichst befreit und sodann in einem offenen Gefäfs oder unter Druck der Behandlung mit einer Lsg. von S. unterworfen, wobei, wie neuere Untersuchungen ergeben haben, die Cellulose in gärungsfähigen Furfuroidzucker umgewandelt wird. (Patentbl. **19**. 419. DRP. 97238. 9/4. 96.)

Eduard Buchner, Thüringen, *Verfahren zur Herstellung abgetöteter Dauerhefe.* Die Hefe wird zunächst bei niedriger Temperatur etwas getrocknet, dann durch Erwärmen auf 50 bis 100° getötet und schliefslich völlig zur Trockne gebracht und zerrieben. Hierbei soll die fermentierende Kraft der Hefe nicht zerstört werden. (Patentbl. **19**. 376. 97240. 30/4. 97.)

Zucker. **Sudenburger Maschinenfabrik und Eisengiefserei**, A.-G., Magdeburg-Sudenburg, *Mundstück für Kolben- und Schneckenpressen.* Die Presse soll das Auspressen der ausgelaugten Rübenschnitzel in vollkommener Weise bewirken. (Patentbl. **19**. 404. DRP. 97058. 14/2. 97.)

Georg Kafsner, Münster i. W., *Verfahren zur Abscheidung von Zuckerarten als Bleisaccharate durch Filtration.* Das Bleioxyd oder Bleioxydhydrat wird vor seiner Anwendung als Filtersubstanz dadurch schwammförmig voluminös gemacht, dafs man es mit indifferenten Körpern, z. B. 10% Cellulosefasern, Magnesia, kohlensaurem Kalk oder Bleisaccharat selbst vermischt und das Gemisch auf Filtertücher oder in Kolonnenapparate bringt, durch welche der zu entzuckernde Zuckersaft filtriert wird. Das in dem Filtermaterial enthaltene Bleioxyd schlägt einen äquivalenten Betrag von Zucker in Form von Bleisaccharat nieder und entzieht dadurch dem Saft den Zucker bis auf geringe Spuren. Das Bleisaccharat wird aus dem erschöpften Filtermaterial ausgewaschen und der Rückstand wieder zur Auflockerung von Bleioxyd benutzt. (Patentbl. **19**. 438. DRP. 97171. 27/10. 95; I. Zus.-Pat. zu 94127. 18/7. 95; vergl. **98**. I. 591.)

Georg Kafsner, Münster i. W., *Verfahren zur Abscheidung von Zuckerarten als Bleiverbindungen.* Aus einem teigförmigen Gemisch von Bleisaccharat, Bleioxyd, W., Zuckerlsg. oder Melasse formt man Brocken, Bänder, Stücke, Ziegel oder Kugeln und läfst sie nach dem Erhärten an der Luft mit der Zuckerlsg. so lange in Berührung, bis sie den Zucker zum gröfsten Teil absorbiert haben. (Patentbl. **19**. 438. DRP. 97172. 14/11. 95. II. Zus.-Pat. 94127. 18/7. 95.; vergl. I. Zus.-Pat. 97171. vorst.)

H. R. Langen, Euskirchen, *Verfahren zur Abscheidung von Zucker aus Mellasse in Form von Bariumsaccharat.* Man erwärmt die zuckerhaltige Lsg. mit einer Lsg. von Bariumaluminat, wodurch sich ein Gemisch von Bariumsaccharat und Thonerde niederschlägt, behandelt dasselbe mit Kohlensäure, wodurch das Bariumsaccharat in in Bariumcabonat und Zucker zerlegt wird, und filtriert, wodurch eine sehr reine Zuckerlsg. erhalten wird. Der Niederschlag von Bariumcarbonat und Thonerde wird durch Glühen wieder in Bariumaluminat übergeführt, welches aufs neue benuzt wird. Patentbl. **19**. 404. DRP. 97502. 9/5. 97.)

Sprengstoffe, Feuerwerk. **H. G. Cordes**, Bremerhafen, *Signallicht oder Fackel.* Zum besseren Brennen von Feuerwerksfackeln ist aufser der äufseren Hülse noch ein inneres Rohr aus Papier, Zink o. dgl. bestehend, angeordnet, das auf irgend eine Weise mit der äufseren Luft in Verb. steht. (Patentbl. **19**. 403. DRP. 97167. 6/10. 97.)

Jos. Regensburger, Köln, *Verfahren, Sprengstoffe aus Melasse herzustellen.* Man versetzt Melasse mit einem Oxydationmittel (Natrium-, Barium- oder Wasserstoffsuperoxyd) und erhitzt, nachdem die Sauerstoffentwickelung aufgehört hat, um überschüssiges W. zu entfernen. Dann giebt man, zweckmäfsig unter Zusatz einiger Tropfen Ä., ca. 20—25% tierisches Öl oder Mineralöl hinzu und nitriert nach gründlichem Durchmischen die M. in der üblichen Weise. Das Nitrieren, sowie das Entsäuren sind bequemer vorzunehmen als bei ähnlichen Verf. (Patent 27969 und 45857; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. Ref. 455. u. **22**. Ref. 156.), auch das Produkt selbst soll ungefährlicher sein. (Patentbl. **19**. 403. DRP. 97289. 17/7. 97.)

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktiengesellschaft, Wittenberg, *Verfahren zur Herstellung eines Sprengstoffes zum Ersatz von Sprengpulver.* Die ober-

halb 30° schmelzenden Kohlenstoffträger des Sprengpulvers nach Patent 95793 lassen sich durch Öle, Lacke, Firnisse, Kohlenwasserstoffe, wie Naphtalin, Phenanthren oder Anthracen und Wachsarten ersetzen. Sie bilden bei der Verarbeitung des Pulvers eine verkittende M. von gleicher physikalischer Beschaffenheit, wie sie als notwendig für Sprengstoffe dieser Gattung im Hauptpatent dargelegt ist. (Patentbl. 19. 415. DRP. 97401. 19/1. 97. Zus.-Pat. zu 95793. 30/4. 96. vgl. C. 98. I. 1048.)

York Schwartz und **Vereinigte Zündwarenfabriken, A. G. Zanow-Hannover**, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Leucht- oder Feuerwerkssätzen.* Das Verf. bezweckt, Feuerwerkskörper herzustellen, die abwechselnd mit leuchtender Flamme und mit bengalischen Effekten abbrennen. Man formt z. B. Stäbchen oder Streifen aus einer M., die aus Magnesiumpulver 1 Tl., Kaliumchlorid 1 Tl. und hochschmelzendem Paraffin 2,2 Tle. besteht. Noch andere Kohlenwasserstoffe oder Fette lassen sich verwenden, nur mufs ihre Entflammungstemperatur unter der Entzündungstemperatur des betreffenden bengalischen Satzes liegen. (Patentbl. 19. 403. DRP. 97405. 19/3. 97.)

Frederic Hugh Mc Gahie, Farmingdale, und **Robert Charles Schüpphaus**, Brooklyn, *Durchbohrtes Pulverkorn.* Um ein mit Durchbohrungen versehenes Pulverkorn aus Kolloidpulver zu erhalten, das beim Abbrennen eine stetig sich vergrößernde Brennfläche darbietet, ohne dafs zwischen den einzelnen Durchbohrungen, wie bisher, Stücke übrig bleiben, die mit abnehmender Brennfläche verzehrt werden, giebt man den Durchbohrungen genau berechnete Abmessungen, und zwar in der Weise, dafs die Durchbohrungen von Oberflächen begrenzt werden, welche den Oberflächen der benachbarten Durchbohrungen, bezw. der äufseren Oberfläche des Kornes parallel u. in solchem Abstande angeordnet sind, dafs alle Zwischenwände gleich stark sind. (Patentbl. 19. 389. DRP. 95792. 16/7. 96.)

Apparate. **G. Zschocke**, Kaiserslautern, *Holzhorde für Gasreiniger, Kühlvorrichtungen und dgl.* Die einzelnen Schienen der Horde sind mit Vertiefungen und eventuell mit damit kommunizierenden Leitungskanälen für die Flüssigkeit versehen. Durch diese Einrichtung ist stets für einen gewissen Flüssigkeitsvorrat gesorgt, und die Horden können nicht teilweis trocken werden. (Patentbl. 19. 443. DRP. 97111. 9/3. 97.; II. Zus.-Pat. zu 66052. 22/3. 92.; I. Zus. 75267.)

August Brunner, Puntigam, Steiermark, *Vorrichtung zum Temperieren und Befeuchten von Luft.* In einem Schacht, der durch eine Scheidewand in zwei Abteilungen getrennt ist, rotieren an einer endlosen Kette befestigte Siebe von dem Querschnitt der Schachtabteilungen entsprechender Gröfse. Dem Schacht wird kontinuierlich W. durch eine Brause im oberen Teile zugeführt; das W. sammelt sich in einem unter dem Schacht angebrachten Sumpf u. fliefst aus diesem in einer gewissen Höhe im Verhältnis zum Zulauf ab. Beim Rotieren tauchen die Siebe in den Wassersumpf ein und werden hierdurch, sowie durch die Brause benetzt, so dafs die den Schacht, bezw. die Siebe der Reihe nach durchziehende Luft sich mit Feuchtigkeit sättigt. (Patentbl. 19. 476. DRP. 97478. 23/6. 95.)

Thomas Clarkson, Sutton, Bezirk Surrey, England, *Wärmeaustauschvorrichtung.* (Patentbl. 19. 455. DRP. 97510. 17/6. 96.)

Hercules Tornöe, Christiania, *Spektrometer zur Ausführung der Hallwachs'schen Methode für die Bestimmung der Lichtbrechungsverhältnisse von Flüssigkeiten.* (Patentbl. 19. 506. DRP. 97515. 21/4. 97.)

Henri Joseph Barbier, Paris, *Behälter für verdichtetes Gas.* Da unter sonst gleichen Umständen ein Druckgasgefäfs um so gefährlicher ist, je gröfser es ist, wird das vorliegende aus mehreren einzelnen Behältern zusammengesetzt, die durch Rohrleitungen mit einander in Verb. stehen. Aufserdem können die Gefäfse selbst durch Einschnürungen oder Scheidewände in mehrere Kammern geteilt werden, die durch kleine Offnungen mit einander in Verb. stehen. (Patentbl. 19. 453. DRP. 97559. 27/6. 97.)

Schlufs der Redaktion: den 15. Aug. 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. **Nr. 10.** **7. September.**

Apparate.

V. Auger, *Vakuumregulator für Destillationen unter vermindertem Druck.* Die von BERLEMONT konstruierte Vorrichtung soll bei Vakuumdestillationen den gewünschten Druck im Apparat durch automatisch regulierten Luftzutritt aufrecht erhalten; sie besteht aus zwei Gefäßen, die durch eine Kautschukmembran von einander getrennt sind. Das obere von diesen kommuniziert mit der Leitung durch

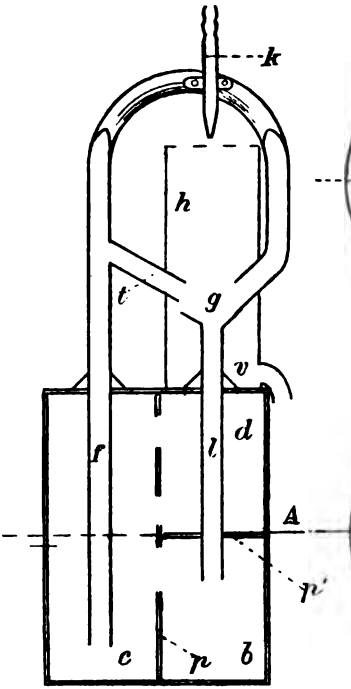


Fig. 30.

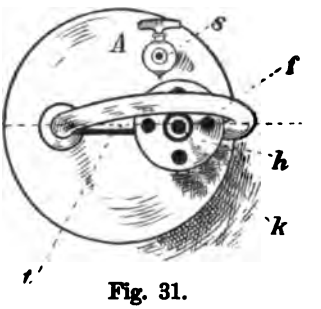


Fig. 31.

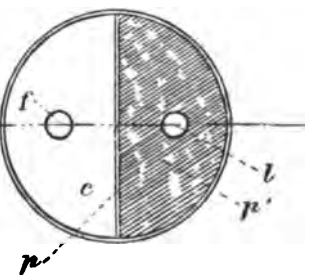


Fig. 32.

einen dicken Gummischlauch und wird durch einen Hahn abgeschlossen, sobald die Pumpe ein um 4—6 mm höheres, als das gewünschte Vakuum erzielt hat; das untere, ein Manometer enthaltende Gefäß trägt an einer Seite einen durch eine Membran verschlossenen Tubus, durch welche ein beiderseitig offenes Nickelrohr geführt ist, welches mit seinem einen zu einer horizontalen Spirale umgestalteten Ende die die beiden Gefäße trennende Membran berührt, mit seinem anderen Ende, beschwert durch ein kleines Gegengewicht, auf einer mit Kautschuk überspannten Trommel aufliegt und geschlossen wird. — In dem Moment, in welchem man den

Hahn am oberen Gefäfs schliefst, beginnt sich, während die Pumpe noch weiter arbeitet, die zwischen beiden Gefäfsen ausgespannte Membran aufzublasen, da der Druck im oberen Gefäfs jetzt gröfser wird, als im unteren; demzufolge wird die Nickspirale abgestofsen, was ein Abheben des anderen Endes des Rohres von der Kautschuktrommel bewirkt. Hierdurch ist der Eintritt von Luft in den App. ermöglicht, bis der Druck in beiden Gefäfsen wieder der gleiche ist, und die Rohrenden sich wieder an die Membranen anlegen; macht die Pumpe alsdann ihre Thätigkeit wieder geltend, so wird die Verbindungsmembran wieder aufgeblasen, stöfst die Nickspirale u. s. f. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 731—33. 3/8.) STELZNER.

Fig. 33.

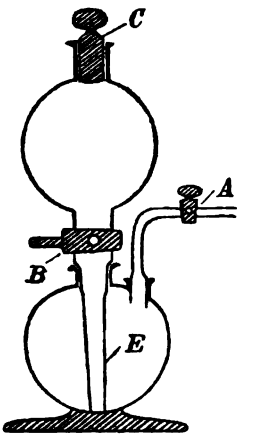


Fig. 34.

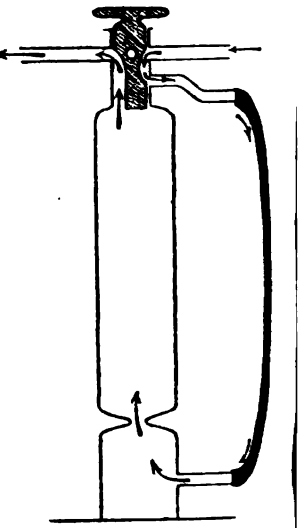


Fig. 35.

Bertram B. Boltwood, *Über eine neue Form des Wassergebläses.* (Fig. 30—35.) Der App. gestattet, weit gröfsere Luftmengen bei geringerem Wassergebrauch zu erhalten, als die App. von RICHARDS und von MUENCKE, weil bei ihm die Reibung des W. u. der Luft durch die Weite der Ausströmungsöffnungen sehr eingeschränkt ist, und weil die Energie des Wasserstrahles einem gröfseren Wasservolum als dem ausströmenden mitgeteilt wird. Der Wasserstrahl fällt durch das Rohr *k* in das Rohr *l* und in die Abteilung *b*. Diese ist durch die Scheidewände *p* u. *p'* von den übrigen Teile des Cylinders *A* abgeteilt. Die Höhe des Cylinders ist 8 Zoll, der Durchmesser 6 Zoll. Das W. in *b* steigt, während die Luft durch das Rohr *f* und durch den Hahn *s* im Deckel des Gefäfses entweicht. Sowie das W. nach *c* übergestiegen ist und die untere Öffnung von *f* bedeckt, verschliefst man den Hahn *s* und bewirkt, dafs das W. in dem Rohr *f* in die Höhe steigt und durch das Rohr *g* auf den Trichter *g* gelangt. Es wird jetzt durch den Wasserstrahl auch das W., welches durch *f* in die Höhe steigt, mitgerissen, und mit ihm gelangt ein gröfseres Volum Luft in das Gefäfs *A*, aus dem es bei Öffnung des Hahnes *f* kontinuierlich entweicht. Der Cylinder *h* verhindert das Verspritzen des W., er ist oben mit Öffnungen zum Ansaugen der Luft versehen. Das W. fliefst bei *v* ab. Fig. 30 ist ein Vertikalschnitt. Fig. 31 eine Projektion des Deckels, Fig. 32 ein horizontaler Querschnitt durch die Mitte des Gefäfses. Während in den Gebläsen von RICHARDS und von MUENKE 5,1 u. 6,6 l W. in der Minute, 5,5 und 7,2 l Luft liefern, erhält man

bei der neuen Form des Gebläses für 2,7 l W. 8,1 l Luft. Der Wasserdruck betrug bei allen drei App. 100 Fufs. (Amer. Chem. J. **20**. 577—80. Juli. New-Haven Conn.)
BODLÄNDER.

Friedrichs, *Kühlpipette* (Fig. 33). Der App. soll eine beschleunigte Abkühlung von h. Fll. ermöglichen, und zwar durch Einsaugen u. Ausstofsen derselben mittels der Kautschukbirne. — Bezugsquelle: GREINER und FRIEDRICHS, Stützerbach i. Th. (Z. anal. Ch. **37**. 443. August.)
HEFELMANN.

Erich Kaleas, *Gasometer und Gaswasserflasche.* Beim Gebrauche des Gasometers (Fig. 34) wird die untere Kugel ganz mit W. gefüllt. Das durch Hahn *A* eingeleitete Gas drückt nach Öffnen von Hahn *B* u. Entfernen von *C* das W. durch Rohr *E* in die obere Kugel. Benutzt man das Gas, so findet der umgekehrte Vorgang statt, wobei der Druck durch Hahn *B* reguliert werden kann. Der Apparat braucht nur einmal mit W. gefüllt zu werden und eignet sich besonders zum Aufsaugen von C_2H_2. — Die bekannte Gaswaschflasche (Fig. 35) ist mit einem neuen Stöpsel versehen, der sowohl Ein- und Ausschaltung als auch Abschlufs der Reinigung zuläfst. In der Fig. 35 geht das Gas in der Pfeilrichtung durch das Medium. Dreht man den Stöpsel um 90°, so geht das Gas dirckt durch die Bohrung des Stöpsels, ohne das Waschmittel zu berühren. Eine weitere Drehung um 45° bewirkt gänzlichen Abschlufs. Der App. bewährt sich bei Reinigung des Acetylens mittels $Fe(OH)_3$ oder Chlorkalk. (Bezugsquelle: F. A. KÜHNLENZ, Frauenwald in Thür.) (Chem.-Ztg. **22**. 581. 20/7.)
HEFELMANN.

F. A. Kühnlenz, *Gasentwickler mit Materialzuführung unter Luftabschlufs, insbesondere für Acetylen.* Der App. (Fig. 36) besteht aus einer dreihalsigen WOULFFschen Flasche, welche am Boden einen Ablafshahn *C* hat. *D* ist ein Scheidetrichter, *E* das Gasableitungsrohr mit Hahn. Der Zuführungshahn, dessen Einrichtung aus Fig. 37 ersichtlich ist, ist in jeder Stellung geschlossen und erlaubt somit Materialzufuhr unter Luftabschlufs u. ohne Gasverlust und Unterbrechung der Gasentw. — Vor dem Gebrauche als Acetylenentwickler füllt man den App. ca. bis zur Hälfte mit NaCl-Lsg., führt durch *A* dann Calciumcarbid ein, worauf die Gas-

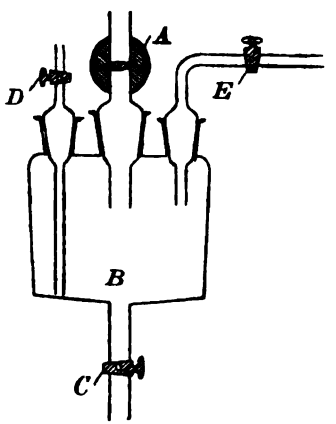


Fig. 36.

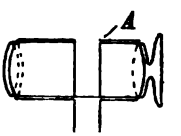


Fig. 37.

entwickelung sofort beginnt. Das durch *E* entweichende Gas wird, sobald es luftfrei ist, in Gasometern aufgefangen. Der Schlamm von *B* wird durch Hahn *C* abgelassen. — Bezugsquelle: F. A. KÜHNLENZ, Frauenwald in Thüringen. (Chem.-Ztg. **22**. 603—4. 27/7.)
HEFELMANN.

Organische Chemie.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Brom auf normales Propylbromid bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumbromid.* Wie Vf. bereits gezeigt hat, kann man im Äthylbromid durch Einw. einer Lsg. von wasserfreiem $AlBr_3$ in der berechneten Menge trockenen Broms successive alle H-Atome durch Br ersetzen; nach dem gleichen Verfahren ist er jetzt vom *normalen Propylbromid*, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, zu folgenden Verbb. gelangt: *1,2-Propylenbromid*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Darst. Unter langsamem Erwärmen auf 45—50° läfst man in dünnem Strahl zu einer Mischung von 246 g C_3H_7Br mit 220 g Br eine Lsg. von 50 g $AlBr_3$ in 100 g Br zufliefsen und erhält bei dieser Temperatur, bis die Bromdämpfe verschwunden sind, dann gieſst man in Eiswasser, wäscht das ausgeschiedene schwere Öl mit W. und verd. Pottaschelsg., treibt mit Wasserdampf über, trocknet mit $CaCl_2$ u. fraktioniert. Ausbeute: 95—100° $C_3H_6Br_2$. — Bei der analogen Überführung in *1,1,2-Tribrompropan*, $CHBr_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$, hat man das Propylenbromid nur auf 20—25° zu erwärmen; die Vakuumdestillation ergab geringe Mengen unverändertes Dibromid, 65—70°/₀ 1,1,2-Tribrompropan (Kp_{30}. 100—103°; Kp_{760}. 200—201°), 6—7°/₀ *1,2,3-Tribrompropan*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (Kp_{30}. 115—120°; Kp_{760}. 218—222°) und eine geringe Menge *1,1,2,3-Tetrabrompropan*, $CHBr_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (Kp_{17}. 135—145°). Letzteres liefs sich mit einer Ausbeute von 65°/₀ mittels Br + $AlBr_3$ aus den eben erwähnten Tribromiden bereiten und gab bei der Bromierung *1,1,1,2,3,3-Pentabrompropan*, $CBr_3 \cdot CHBr \cdot CHBr_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 273—76. 1/8. Lab. von Friedel Sorbonne.) Stelzner

Adrian u. Trillat, *Über organische Phosphorglycerate.* Durch Umsetzung der sauren Ca-Salzes der *Glycerinphosphorsäure*, $[HO \cdot PO(O \cdot C_3H_5(OH)_2O]_2Ca$ (vergleiche Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 455; C. **98**. I. 1263) mit den betreffenden Basen wurden die folgenden *Salze* erhalten: Cocaïnsalz, $(HO)_2C_3H_5 \cdot O \cdot PO(OH \cdot C_{17}H_{21}NO_4)$; Chininsalz, $(HO)_2C_3H_5 \cdot O \cdot PO(OH)_2 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2$; Phenylhydrazinsalz, $[(HO)_2C_3H_5 \cdot O \cdot PO(OH \cdot C_3H_5 \cdot NH \cdot NH_2) \cdot O]_2Ca$; Pyridinsalz, $[(HO)_2C_3H_5 \cdot O \cdot PO(OH \cdot C_5H_5N) \cdot O]_2Ca$; Chinolinsalz, $[(HO)_2C_3H_5 \cdot O \cdot PO(OH \cdot C_9H_7N) \cdot O]_2Ca$; Anilinsalz, $[(HO)_2C_3H_5 \cdot O \cdot PO(OH \cdot C_6H_7N)O]_2Ca$. — Diese Salze und Doppelsalze sind amorph; in trockenem Zustande ziemlich beständig, zers. sie sich beim Kochen mit W. sehr rasch unter Abspaltung von Glycerin u. B. von phosphorsauren Salzen der Basen; die Glycerinphosphate des Chinins u. Cocaïns sind wl. in W., l. in A., unl. in Ä.; die Calciumdoppelsalze sind fast unl. in W., A., sie zeigen die Farbrkk. der Basen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 684—88. 5/8.) Stelzner

Monnet und **Benda**, *Einwirkung der Kohlensäure auf Nitrophenolate.* Vff. haben konstatiert, dafs — entgegen der bisher wohl ziemlich allgemeinen, gegenteiligen Annahme — CO_2 die Natriumsalze der drei Nitrophenole, sowohl in trockner wie in gelöster Form, zu zerlegen vermag. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 688 bis 692 5/8.) Stelzner

P. Cazeneuve u. Albert Morel, *Über eine allgemeine Darstellungsmethode von gemischten Kohlensäureestern der aliphatischen und aromatischen Reihe.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 694—99. — C. **98**. II. 423). Stelzner

Ch. Moureu, *Hydrolyse des Äthandibrenzkatechins.* Beim Kochen mit verd. Schwefels. liefert das *Äthandibrenzkatechin* (I.) (vgl. Vf. C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 69; C. **98**. II. 30) Brenzkatechin, $C_6H_4(OH)_2^{1,2}$, und *o-Oxyphenoxyessigsäure* $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, vom F. 130—131°. Diese S. ist wl. in k. W., ll. in Alkali, giebt mit $FeCl_3$ eine blaue Färbung, die auf Zusatz von Alkali verschwindet, redu-

ziert ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. langsam in der Kälte, sofort beim Erwärmen; liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin weiße quadratische Schuppen einer Verb. $C_8H_8O_3 \cdot C_6H_8N_2H$ vom F. 193° unter Gasentw. u. giebt bei der trockenen Dest. unter W.-

I. $C_6H_4<^{O}_{O}>CH \cdot CH<^{O}_{O}>C_6H_4$ II. $C_6H_4<^{O-CO}_{O-CH_2}$

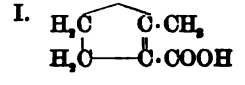
Abspaltung das *Lakton* $C_8H_6O_2$ (II.). Dicke Prismen vom F. 54—56°; korr. Kp. 243°; riecht schwach aromatisch; geht beim Kochen mit W. leicht wieder in die Säure $C_8H_8O_4$ über. — Da sich letztere aus Chloressigs., $CH_2Cl \cdot COOH$, u. dem primären

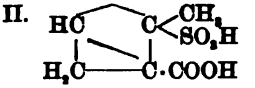
III. $C_6H_4<^{O}_{O}>CH \cdot CHO$ IV. $C_6H_4<^{OH}_{O \cdot CH(OH) \cdot CHO}$

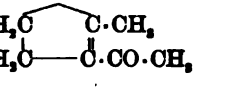
Na-Salz des Brenzkatechins, $NaO \cdot C_6H_4 \cdot OH$, synthetisieren ließ, so ist ihre Konstitution aufgeklärt; ihre Entstehung ist so zu denken, daß sich zunächst der Aldehyd (III.) bildet, der dann ein Mol. W. zu dem Oxyaldehyd (IV.) fixiert, welch' letzterer schließlich durch Wanderung eines Sauerstoffatomes in die o-Oxyphenoxyessigs. umgelagert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 276—78. 1/8.) STELZNER.

V. Vaillant, *Einwirkung des Anilins auf Dithioacetylaceton*. Beim 12-stündigen Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbade geht das *Dithioacetylaceton*, $S_2[CH(CO \cdot CH_3)_2]_2$, in die *Verbindung* $S_2[CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_3]_2$ über, hellgelbe Krystalle aus A., die sich von 120° an bräunen und bei 168° schm. — Chlorhydrat, $C_{22}H_{24}N_2S_2O_2 \cdot 2HCl$. Weiße Krystalle, l. in W.; leicht sublimierbar; entsteht auch aus S_2Cl_2 und dem Anilid des Acetylacetons. — Benzidin, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, wirkt auf das Dithioacetylaceton unter B. einer *Verbindung* $C_{22}H_{22}N_2S_2O_2$ ein, eines goldgelben krystallinischen Pulvers, welches sich oberhalb 150° zers. und unl. in W., ll. in sd. A. und $CHCl_3$ ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 692—94. 5/8. Lab. von BUISINE. Faculté des sciences Lille.) STELZNER.

G. Blanc, *Über die Konstitution der Isolauronolsäure*. Beim Erhitzen im Rohr auf 300° spaltet sich die *Isolauronolsäure*, der Vf. kürzlich (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 533; C. **98**. II. 300) die Formel I. gegeben hat, quantitativ in CO_2 u. einen *Kohlenwasserstoff* C_9H_{14} vom Kp_{758}. 108,5°, der sich als identisch erwies mit den gleich zusammengesetzten Prodd., welche DAMSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2959), sowie KOENIGS und MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3740) aus Sulfocamphyls. (II.), und MOITESSIER (Jahresber. 1866) aus Kupfercamphorat erhalten haben; auch

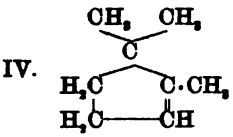
I. 

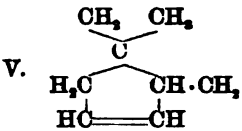
II. 

III. 

der von WREDEN (LIEBIG's Ann. **187**. 171) beim Erhitzen von Camphers. mit HJ auf 200° erhaltene KW-stoff dürfte mit dem in Rede stehenden identisch sein, wenngleich er, seiner Gewinnung nach, wahrscheinlich mit Hydroderivaten von durch Umlagerung entstandenem m-Xylol verunreinigt war. Gegen Acetylchlorid + $AlCl_3$ verhält sich das Hydrocarbür C_9H_{14} wie ein aromatischer KW-stoff, d. h. es liefert eine Acetoverb., die identisch befunden wurde mit dem *3-Aceto-1,1,2-trimethyl-Δ^3-cyclopenten* (III.), das bereits aus Isolauronolsäurechlorid und Zinkmethyl gewonnen worden ist. — Bei der Oxydation mit alkal. Br-Lsg. giebt der KW-stoff C_9H_{14} *α-α-Dimethylglutarsäure*, $HOOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, während er bei der Anwendung von $KMnO_4$ *3,3-Dimethylhexanon-2-carbonsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot$

COOH, liefert; demgemäfs ist ihm die Formel IV. eines *1,1,2-Trimethyl-Δ^3-cyclopentens* zuzuschreiben. — Der *isomere Kohlenwasserstoff* C_9H_{14} vom Kp. ca. 120°, welcher aus der Camphans. und der Lauronols. erhalten worden ist, dürfte demnach

IV. 

V. 

folge die Formel V. eines *1,1,2-Trimethyl-Δ^3-cyclopentens* besitzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 699—706. 5/8. Lab. von FRIEDEL. Sorbonne.) STELZNER.

H. Causse, *Über die Bromderivate des Morphins.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 707—9. — C. **98**. II. 353.) STELZNER.

H. Causse, *Antimonphenolverbindungen.* Brenzkatechin u. andere Polyphenole, welche die Hydroxylgruppen in Orthostellung enthalten, vermögen zwei typische Wasserstoffatome gegen zwei Valenzen des dreiwertigen Antimons auszutauschen unter B. eines Radikals $R^{II}:Sb$-, dessen freie Valenz durch OH, Cl, Br, J, F oder Säurevalenzen gesättigt ist. Die Verb. $R^{II}:Sb—OH$ spielt die Rolle einer Base, und die Verbb. sind denen des Antimonyls, $O:SbX$, analog. Phenole, die die OH-Gruppen nicht benachbart enthalten, liefern höchstens in konz. Lsg. mit $SbCl_3$ flockige, leicht zers. Verbb. und reagieren mit Antimonfluorür gar nicht. — Da $SbCl_3$ durch SS. dissociiert wird, und bei Verwendung von stark sauren Lsgg. die SS. zersetzend wirken, benutzt man die Lsgg. der Antimonhaloide in Alkalihaloiden; diese vermögen die Halogenwasserstoffss. genau zu ersetzen. — Zur mafsanalytischen Bestimmung des Antimonoxydes destilliert man es bei Abwesenheit von H_2S oder Halogenwasserstoffss. mit Jodss. und titriert das nach der Gleichung:

$$5Sb_2O_3 + 2J_2O_5 = 5Sb_2O_5 + 2J_2$$

in Freiheit gesetzte Jod. Man kann das Antimonoxyd auch als Brechweinstein verwenden, da die Ggw. von Weinsäure oder saurem Tartrat bei der Dest. mit Jod nicht schadet.

Antimonylbrenzkatechin, $C_6H_4<\overset{O}{\underset{O}{>}}Sb—$, ist ein einwertiges, basenbildendes Radikal, dessen Salze wie die des Antimonyls durch viel W. hydrolysiert werden. — *Hydroxyantimonylbrenzkatechin*, $C_6H_4O_2:Sb—OH$. B.: aus den Halogen- (am besten Fluor-) Verbb. durch W. Darst: man löst Brenzkatechin (50 g) in W. (200 g) und sättigt die Lsg. mit NaCl; man löst $SbCl_3$ (100 g) in gesättigter Kochsalzlsg. (200 g) und neutralisiert mit Soda bei Ggw. von überschüssigem NaCl, bis der Nd. eben bestehen bleibt. Nach der Vereinigung der warmen klaren, Lsgg. beginnt binnen kurzem die Krystallabscheidung; die letzten Spuren von Chlor werden durch warmes W. entfernt. Kleine farblose Krystalle; unschmelzbar, unveränderlich an der Luft; unl. in W., A., Ä., Chlf.; l. in h. Halogenwasserstoffss. zu den betreffenden Salzen. Schwefels. und H_2S zerlegen die Verbb. in die Komponenten, HNO_3 zerstört sie; überschüssiges Acetanhydrid liefert bei 115—120° Antimonoxyd und Diacetylbrenzkatechin; Säurechloride wirken ebenso, während durch 1 Mol. Acetanhydrid in Eg. das Acetat entsteht. *Chlorür*, $C_6H_4O_2:Sb\cdot Cl$, wird am besten in alkoh. Lsg. dargestellt. Krystalle mit abgestumpften Ecken aus verd. Salzs., die mit denen der anderen Halogenverbb. isomorph sind. Unschmelzbar, unl. in den meisten Lösungsmitteln; wird durch W. hydrolysiert. — *Bromür*, $C_6H_4O_2:Sb\cdot Br$, in B. und Verh. dem Chlorür analog, wird aber durch W. leichter zerlegt. — *Jodür*, $C_6H_4O_2:Sb\cdot J + H_2O$; mufs bei Ggw. von viel Jodkalium hergestellt werden, da es noch leichter dissociierbar wie die vorhergehenden ist, und in Jodwasserstoffs. sich sehr leicht löst.

Farblose Krystalle, die sich in der Hitze unter Zers. röten, in der Kälte gelb färben. Die Mutterlaugen von der Darst. liefern in der Hitze ein *Oxyjodür des Antimonylbrenzkatechins*, $C_6H_4O_2 : Sb \cdot OH, SbOJ$. Orangeroter Nd.; unlösl. in W., aber nicht dissociiert. — *Fluorür des Antimonylbrenzkatechins*, $C_6H_4O_2 : Sb \cdot F$; Darst. direkt aus einer wss. Lsg. von SbF_3 mit einer wss. Lsg. des Phenols. Tafelförmige Krystalle, in Form u. Verhalten den anderen Salzen analog. — *Oxalat des Antimonylbrenzkatechins*, $(C_6H_4O_2 : Sb) \cdot C_2O_4H$. B. aus dem Chlorür durch saures Kaliumoxalat. Mikroskopische Nadeln, unlöslich in W. und nicht dissociierbar. — *Acetat*, $C_6H_4O_2 : Sb \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. aus dem Hydroxyd oder Chlorid durch Acetanhydrid in Eg. bei Ggw. von wenig Acetylchlorid in der Wärme. Mikroskopische Krystalle, die in reinem Zustande in neutralen Mitteln unl. sind.

Die Einw. von Antimonchlorür auf *Resorcin* liefert manchmal in konz. wss. oder alkoh. Lsg. einen unkrystallin. flockigen Nd. von der Formel $(C_6H_5O_2)_2 : Sb \cdot Cl$ (?); *Hydrochinon* reagiert gar nicht.

Die Konstitution des Hydroxyantimonylbrenzkatechins wird erwiesen durch das Ausbleiben der Rk. mit Acetaldehyd, das mit dem freien Brenzkatechin und mit Resorcin leicht acetalartige Verbb. liefert.

Antimonylpyrogallol. Die Verbb. entstehen noch leichter als die vorigen. *Hydroxyantimonylpyrogallol*, $C_6H_4O_2 : Sb \cdot OH$, bildet sich auch durch Einw. von Pyrogallol auf Brechweinstein oder die entsprechenden Natrium-, Ammonium- und Phenylhydrazinsalze; auch durch W. aus den zugehörigen Halogenverbb. Farblose Krystalle; unl. in W., A., Ä., Chlf.; l. in Halogenwasserstoffs. zu den Salzen; Alkalien liefern dunkelbraune, wenig charakterisierte Verbb. — *Chlorür*, $C_6H_4O_2 : Sb \cdot Cl$; B. durch Einw. von $SbCl_3$ auf das Phenol in wss. oder alkoh. Lsg. Krystalle, die in Aussehen und Eigenschaften der Brenzkatechinverb. gleichen. — *Bromür*, $C_6H_4O_2 : Sb \cdot Br$, stumpfeckige Krystalle. — *Jodür*, $C_6H_4O_2 : Sb \cdot J$; erfordert bei der Darst. ähnliche Vorsicht wie das Brenzkatechinsalz. Farblose Krystalle, färben sich gegen 60° lebhaft rot, bei gewöhnlicher Temperatur wurden sie wieder farblos. Wenig W. führt in ein Oxyjodür über, viel W. löst. Läßt sich aus Jodwasserstoffsäure nicht krystallisieren. — *Oxyjodüre* entstehen durch W. in wechselnder Zus. u. von gelber bis roter Farbe. — *Fluorür*, $C_6H_4O_2 : Sb \cdot F$; Krystalle, die sich langsam, aber reichlich bilden von denselben Eigenschaften wie die anderen Salze. — *Oxalat*, $(C_6H_4O_2 : Sb—)C_2O_4H$. B. aus dem Chlorür durch C_2O_4HK. Mikr., farblose Nadeln; unschmelzbar, unl. in W.

Hydroxyantimonylgallussäuremethylester, $C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)(OH):O_2:Sb \cdot OH$. Durch $SbCl_3$ entsteht aus Gallussäureester in alkoh. Lsg. ein Gemisch des Hydroxyds und des Chlorids, dem man durch h. W. das Chlor entzieht. Kleine Krystalle, unl. in W., swl. in Alkalien, etwas l. in Halogenwasserstoffss. Durch Salzs. entsteht das *Chlorür* $C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)(OH):O_2:Sb \cdot Cl$. Farblose Krystalle.

Die Trennung und Bestimmung von Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon erfolgt so, daß man das erstere durch Antimonfluorür als Fluorantimonylbrenzkatechin fällt, dann das Resorcin mit Aldehyd als Acetal und das Hydrochinon durch Jods. als Chinhydron.

Hydroxyantimonylgallussäure, $C_6H_2(CO_2H)(OH):O_2:Sb \cdot OH$, ist schon von Berzelius als gallussaures Antimonoxyd beschrieben. Es liefert mit Salzs. das *Chlorür* $C_6H_2(CO_2H)(OH):O_2:Sb \cdot Cl$, welches auch aus $SbCl_3$ und Galluss. entsteht. Mikroskopische Nadeln; unl. in W. und dissociierbar. — *Bromür*, $C_6H_2(CO_2H)(OH):O_2:Sb \cdot Br$, analog dargestellt. Farblose, hygroskopische Krystalle, durch W. dissociiert. *Antimonylgallussaures Kalium*, $C_6H_2(CO_2K)(OH):O_2:Sb \cdot OH$. B. aus dem Hydroxyd durch h. Lsg. von $KHCO_3$. Mikroskopische Krystalle; l. in W. Diese Salze beweisen die neue Formel für das gallussaure Antimonoxyd. (Ann. Chim. Phys. [7] 14. 526—64. August.) Rassow.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gotthold Pannwitz, *Die Filtration von Oberflächenwasser in den Deutschen Wasserwerken während der Jahre 1894—1896.* Die Arbeit enthält eine Beschreibung der Wasserwerke, die die Sandfiltration benutzen, und die Ergebnisse der bakteriologischen Unterss., welche täglich in diesen Wasserwerken mit W. aus den einzelnen Filtern angestellt worden waren. Diese Unterss. sollten feststellen, ob sich die bakteriologische Prüfung der Filtrate zur Kontrolle des Filtriereffektes und Betriebes eignet oder nicht, u. welche Grenzzahl an Bakterien für ein regelrecht funktionierendes Filter zu gelten hat. Als Grenze hierfür galt bisher die Zahl von 100 Keimen in 1 ccm des Filtrates. Die Erfahrungen haben ergeben, dafs letztere Grenzzahl bei geordnetem Betriebe auch bei schlechtem Rohwasser nicht überschritten zu werden braucht. Die von GOETZE empfohlene Doppelfiltration stellt einen hygienischen Fortschritt vor. (Arbb. Kais. Ges.-A. **14**. 153—291.) PROSKAUER.

A. Liebrich, *Ursachen und Bekämpfungsmethoden des Bleiangriffes durch Leitungswasser.* Deutlicher Bleiangriff wurde bei einem W. beobachtet, das aus Sandschichten unter Moorboden nahe der Nordsee gefördert wurde. Bei jeglichem Mangel an Carbonaten war dieses W. sehr reich an organischer Substanz (Humusstoffen), Nitraten und enthielt pro Liter 57 mg freie CO_2. Das stark eingeengte W. reagierte noch schwach sauer, offenbar infolge seines Gehaltes an Humus. Im allgemeinen sind die wesentlichen Ursachen des Bleiangriffes: 1. Oxydierende Stoffe (Luft), 2. SS. (freie CO_2). Luft und freie CO_2 wirken zusammen beim Bleiangriff, einer der beiden Stoffe für sich wirkt nicht Pb-lösend. Der Mangel an Salzen ist auch von Belang; härtere Wässer greifen bei Ggw. von Luft und von freier CO_2 zwar auch Pb an, jedoch in geringerem Grade. Von geringerem Einfluſs ist der Gehalt eines Wassers an Chloriden und Nitraten. — Maſsgeblich zur Beurteilung bleibt allein der praktische Vers. Vf. benutzte ca. 1 m lange, 20 mm weite Pb-Rohrschlangen, die unten zugelötet waren unter Verb. mit einer dünnen Pb-Röhre, über die ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn geschoben wurde. Das W. kam so nur mit reinem *Pb* in Berührung. Der Pb-Angriff bei einem Leitungswasser beim Stehen über Nacht im Pb-Rohr betrug über 30 mg pro Liter. Zusatz von $CaCO_3$ zur Bindung der freien CO_2 hob den Angriff nicht auf. Am besten wirkte bei dem betreffenden W. ein Zusatz von einer zur Neutralisation der freien S. genügenden Menge Soda, sowohl beim Laboratoriumsvers. wie im Groſsen. Führt Kalkspat schon zum Ziele, so ist dieses Mittel als das billigere vorzuziehen.

Zur Schädlichkeitsfrage übergehend, bemerkt Vf., dafs während des Tages bei häufiger Benutzung der Leitung Pb in nachweisbaren Mengen nicht vorhanden sein darf. Nach Stehen des W. in der Leitung über Nacht zeigen auch bisher noch nie als schädlich befundene Leitungswässer geringen Bleigehalt. In dieser Beziehung wären eingehendere Unterss. zu wünschen. Endlich empfiehlt sich, allgemein eine brauchbare Methode zum Pb-Nachweis zu benutzen, damit nicht, wie zur Zeit, die Befunde verschiedener Analytiker bei ein und demselben W. weit divergieren. Vf. empfiehlt die von ihm vorgeschlagene Methode (Chem.-Ztg. **22**. 225; C. **98**. I. 1151). (Z. f. angew. Ch. **1898**. 703—4. 26/7. Gelsenkirchen.) HEFELMANN.

Balland, *Über die Einwirkung von frischer Kleie auf altes Mehl.* Die frische Kleie besitzt, ähnlich wie Holzkohle, die Eigenschaft, üble Gerüche zu absorbieren; hiervon kann man, was anscheinend schon PARMENTIER im Jahre 1773 bekannt war, in der Müllerei Gebrauch machen: schüttelt man altes Mehl, das schon auf dem Punkte steht, zu verderben, wiederholt mit frischer Kleie durch und siebt es, so sinkt der Säuregrad, der dumpfige Geruch verschwindet, und das Mehl wird wieder gebrauchsfähig. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 52—55.) STELZNER.

S. Bein, *Ein ptomaïnhaltiger Kaffee*, Die Unters. eines stark schwarz gebrannten Kaffees, dessen Genuſs Krankheitserscheinungen hervorgerufen hatte, ergab (auſser sonstigen Verfälschungen) die Ggw. von Ptomaïnen. Der Kaffee hatte jedenfalls im havarierten Zustande in schlecht ventilierten Räumen längere Zeit gelagert, wodurch tiefer gehende Ptomaïn bildende Zersetzungen hervorgerufen worden waren. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 658—61. 12/7. Berlin. Lab. von Dr. Bein.) v. Soden.

A. Partheil, *Über den gegenwärtigen Stand der Margarinefrage*. Die Ausführungen Vf's. gipfeln in folgenden Schluſssätzen: 1. Die Forderung der getrennten Verkaufsräume ist überflüssig, sobald der Bundesrat von seiner Befugnis Gebrauch macht und ein allgemeines Kennzeichnungsmittel für die Margarine vorschreibt, welches es jedermann ermöglicht, Margarine von Butter zu unterscheiden. — 2. Der jetzt vorgeschriebene Sesamölzusatz ist kein allgemeines Kennzeichnungsmittel, wohl aber geeignet, die Interessen der Butter produzierenden Landwirtschaft schwer zu schädigen; er muſs daher baldmöglichst abgeschafft werden. — 3. Allen berechtigten Anforderungen an ein brauchbares Kennzeichnungsmittel für die Margarine entsprechen gewisse Azofarbstoffe, wie beispielsweise das Dimethylamidoazobenzol. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 729. [15/5.*] Bonn.) Hefelmann.

H. Droop Richmond, *Die Berechnung des „Wasserzusatzes" bei verfälschter Milch*. Von seiner Gleichung für die Berechnung der fettfreien Trockensubstanz ausgehend (The Analyst **19**. 81; **20**. 57; C. **95**. I. 795) zeigt Vf., daſs man für $T = 2{,}25\ G + 1{,}2\ F + 0{,}14$, wo T die gesamten festen Stoffe, G die Grade der Dichte und F den Fettgehalt bedeuten, setzen kann $F + S = 0{,}25\ G\ 1{,}2\ F + 0{,}14$. Hier ist S der fettfreie Trockenrückstand. Letzterer ist somit $S = 0{,}25\ G + 0{,}2\ F + 0{,}14$. Diesen Wert kann man in die Gleichung:

$$\frac{S}{100 - F} \times 100 = K_1$$

substituieren (K_1 stellt den Wert für den Prozentgehalt von fettfreier Trockensubstanz in Milch vor, welcher das Fett entzogen ist); woraus sich dann die Gleichung zu:

$$G + F = 4 \times K_1 - 0{,}56 - 0{,}20\ F - \frac{4 \times K_1}{100} \times F,$$

gestaltet, und da K_1 nach früheren Bestimmungen einen Wert von ca. 9 besitzt, so läſst sich die Gleichung umwandeln in:

$$G + F = 4 \times K_1 - 0{,}56 - 0{,}16\ F.$$

Für relativ kleine Werte von F wird der Ausdruck $(-0{,}56 - 0{,}16\ F)$ nahezu konstant, so daſs sich die Gleichung „$G + F$ = Konstante" gestaltet. Vf. hat nun eine Reihe von Milchsorten analysiert, welche nicht gewässert waren. Als Mittel für die feste Nichtfettsubstanz ergab sich hierbei die Zahl 8,88, für $G + F$ die Zahl 36,02. Auch wenn der Fettgehalt bei der nämlichen Milch Schwankungen unterliegt, bleibt, wie Analysen zeigen, die Summe der Grade der D. der Milch und Fett, also $G + F$, nahezu konstant. Daher ist Vf. zu dem Schlusse gelangt, daſs man die Summe $G + F$ für die Berechnung des zur Milch hinzugesetzten Wassers an Stelle der fettfreien Trockensubstanz substituieren kann. Hierfür kann der Wert 36 als das normale Mittel gelten und benutzt werden, sobald der mittlere Prozentgehalt des Wasserzusatzes ermittelt werden soll. Der Wert von 34,5 für $G + F$, der in der zweiten Analysenreihe festgestellt wurde, kann zur Berechnung dienen, sobald man einen sicheren Prozentgehalt des Wasserzusatzes haben will. Vf. zeigt die Verwendung des Wertes $G + F$ an einer Reihe von Analysen. (The Analyst **23**. 169 bis 174. Juli. [16/3.*].) Proskauer.

H. Kreis, *Fälschungen in der Schweiz. Bier* war trübe wegen Unsauberkeit der Druckapp. — *Brot* war schlecht verbacken und zeigte NH_3-Geruch infolge der Verwendung von $(NH_4)_2CO_3$. — *Butter und Speisefette* waren seltener verfälscht: Margarine wurde als Butter verkauft, Kunstspeisefette als Schmalz; Olivenöl war mit Sesamöl allein oder auch noch mit Baumwollsamenöl gestreckt, Kokosbutter mit Sesamöl. Schmalz war verdorben. — *Carbolsäure* enthielt zu wenig Phenol, *Teer* war minderwertig. — *„Brillantin“*: lediglich Borax. — *„Unbeschwerte Seide“* enthielt 6% Asche, hauptsächlich SnO_2 und P_2O_5. — *Oxalsäure* hinterließ beim Veraschen 3% K_2CO_3. — *Zinkweiß* war mit Bleiweiß gemischt. — *Preßhefe.* Eine neue Sorte ergab 90% Triebkraft gegenüber 72% bei einer gewöhnlichen Preßhefe. Viele Proben zeigten 15—25% Stärkezusatz. — *Essig* hatte häufig $< 4\%$ Essigs. — *Farbstoffe.* β-Naphtolorange u. Martiusgelb wurden als ungiftige Farbstoffe angeboten. Tarlatan enthielt pro Quadratmeter ca. 3 g Schweinfurter Grün. — *Fleisch und Wurst* waren künstlich gefärbt, häufig mit Orange R. — *Gewürze.* Weißer Pfeffer enthielt viel Schalen. — *Honig* war mit Glykose gestreckt. — *Kaffee*: künstlich gefärbt. — *Limonaden und moussierende Getränke* zeigten selten Cu, waren aber zum Teil reine Artefakte. Eine Citronenbrauselimonade zeigte einen flockigen Bodensatz von Hefe. „Queens lemon squash“ enthielt 0,5% Salicyls. „Concentrated fruit juice“ bestand hauptsächlich aus Weins. und Rohrzucker, mit Fruchtessenzen getränkt. — *Milch* gab weniger zu Beanstandungen Anlaß. — *Spirituosen.* Kirschwasser war ein Rumimitat. — *Wein* zeigte Essigstich und die üblichen Verfälschungen. (Rev. intern. falsific. **11**. 116—19. Juli—August. Basel. Kantonslab.) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

Carl E. Smith, *Zur Bestimmung der Nitrite. Berichtigung.* Vf. hat erst nach Veröffentlichung des von ihm angegebenen Verfs. zur Bestimmung der Nitrite (vgl. Seite 373) erfahren, daß bereits vor ihm DIETZE (Südd. Apoth.-Ztg. **1897**. Nr. 35) eine ähnliche Modifikation der GRÜTZNER'schen Methode angegeben hat. Vf. erkennt die Priorität DIETZE's an, weist darauf hin, daß BÜTTNER (Südd. Apoth.-Ztg. **1897**. Nr. 98) die Brauchbarkeit der Methode erprobt hat, betont aber ausdrücklich, daß er selbst, ganz unabhängig von DIETZE, das Verf. zur Bestimmung von Äthyl- und Amylnitrit aufgefunden und seine Genauigkeit und Verläßlichkeit durch Vers. bewiesen hat. (Amer. J. Pharm. **70**. 402. August. [7/7.] New-York.) ROTH.

Ruoss, *Volumetrische Analysen mit aliquoten Teilen des Filtrats und Korrektion der dadurch erhaltenen Ergebnisse.* Das Verf. setzt die Kenntnis von D. D. der entstehenden Ndd. voraus, die man mineralogischen Tabellen oder denen von LANDOLT entnehmen kann. Beispiel: Eine unbekannte Menge H_2CrO_4 wird durch Zusatz C mg $Pb(NO_3)_2$ gefällt. Fl. samt Nd. werden auf m ccm gebracht, der Überschuß an $Pb(NO_3)_2$ sodann mittels eines aliquoten Teiles der Lsg. bestimmt. Man gießt die klare Fl. über dem Nd. durch ein trockenes Filter und pipettiert 25 ccm des Filtrates, in denen $Pb(NO_3)_2$ volumetrisch bestimmt wird (vgl. folg. Ref.). Nun berechnet man die Menge r des $Pb(NO_3)_2$, die auf m ccm des Filtrates kommt. (Die großen Buchstaben bedeuten die exakten Gewichte in Milligrammen, die kleinen, mit Ausnahme von m und s, die gefundenen Gewichte in Milligrammen, die noch zu korrigieren sind.) Die zum Fällen notwendige Menge an $Pb(NO_3)_2$ ist zunächst: $C-r$. Hieraus berechnet sich die gesuchte Menge $PbCrO_4$:

$$x = \alpha (C - r),$$

worin:

$$\alpha = \frac{\text{äq. } PbCrO_4}{\text{äq. } Pb(NO_3)_2} = \frac{322 \cdot 64}{330 \cdot 18}.$$

Das so gefundene Ggewicht des $PbCrO_4$ ist noch nicht richtig; der richtige Betrag sei X, und das richtige überschüssige $Pb(NO_3)_2$, wie es durch vollständiges Filtrieren und Auswaschen sich ergeben würde, sei R, das kleiner als r ist. Man hat dann:

$$X = \alpha(C - R).$$

Ist nun s D. des getrockneten Nd. (für $PbCrO_4$ $s = 6$), so nimmt der getrocknete Nd.: $\frac{X}{1000 \cdot s}$ ccm ein; so ist:

$$R = r\left(1 - \frac{X}{1000 \cdot s \cdot m}\right),$$

woraus:

$$r - R = \frac{X \cdot r}{1000 \cdot s \cdot m}.$$

Der Fehler ist also:

$$X - x = \alpha r - \alpha R = \frac{\alpha \cdot r \cdot X}{1000 \cdot s \cdot m}.$$

Aus dieser fortlaufenden Gleichung ergiebt sich sofort:

$$X - x = \frac{\alpha X \cdot R}{1000 \cdot s \cdot m - X} = \frac{\alpha \cdot x \cdot r}{1000 \cdot s \cdot m - \alpha r}.$$

Der Fehler beträgt also:

$$\frac{\alpha \cdot r \cdot x}{1000 \cdot s \cdot m - \alpha r}, \text{ bezw. } \frac{\alpha \cdot R \cdot X}{1000 \cdot s \cdot m - X}.$$

X und $\alpha \cdot r$ sind nun gegenüber $1000 \cdot s \cdot m$ so klein, daſs sie bei der Korrektion vernachlässigt werden können, auch genügt es, statt s das aufs Ganze oder $^1/_{10}$ abgerundete D. zu setzen, so daſs der Fehler in der Berechnung des Nd. wird zu:

$$\frac{\alpha \cdot r \cdot x}{1000 \cdot s \cdot m}, \text{ bezw. } \frac{\alpha \cdot R \cdot X}{1000 \cdot s \cdot m}.$$

Das gefundene Resultat des Nd.:

$$\text{I. } x = \alpha(C - r)$$

muſs also nachträglich korrigiert werden durch Addition von:

$$\text{II. } \frac{\alpha \cdot r \cdot x}{1000 \cdot s \cdot m} \text{ mg},$$

wobei: $\alpha = \frac{\text{äq. Nd.}}{\text{äq. Fällungsmittel}}$; s = D. des Nd.; m = ccm der Maſsflasche C = Menge des Fällungsmittels und r = Menge des Überschusses an Fällungsmittel ist.

Beträgt die Korrektion nur Zehntel eines Milligrammes, so unterbleibt sie; insbesondere, wenn der Überschuſs des Fällungsmittels r gering genommen wird. Die D. D. des Nd. können, wie bekannt, pyknometrisch bestimmt werden. (Z. anal. Ch. **37**. 422—26. August. [Februar.] Cannstadt-Stuttgart.) HEFELMANN.

Felix Marboutin und **Marcel Molinié**, *Notiz über die volumetrische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure.* Die von den Vff. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 953) angegebene Bestimmung der Schwefels., die darauf beruht, daſs man die Schwefels. als Ba-Sulfat, das überschüssige Ba als Chromat fällt und die in Lsg. gebliebene Chroms. mittels arseniger S. und J titriert, läſst sich vereinfachen durch Anwendung von Lagg., von welchen nur eine, die J-Lsg., titriert ist. — Der von TELLE und von ROBIN kürzlich gemachte Vorschlag, hierbei äquivalente Kalium-

chromat- und Chlorbariumlsgg. anzuwenden, so daſs das überschüssige Chrom der gefällten Schwefels. äquivalent sein müſste, giebt deshalb ungenaue Resultate, weil immer Ba und Cr gel. bleiben. — Vff. wenden ihre Methode zur Bestimmung von Schwefels. bei der Wasseranalyse an, nachdem sie die organische Substanz durch Eindampfen mit rauchender Salpeters. zerstört haben. — Den aus der sd. Lsg. als Sulfat gefällten Baryt digerieren sie vor der Filtration 12 Stunden bei ca. 40°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 713—17. 5/8. Observatorium Montsouris.) STELZNER.

Adolf Jolles, *Eine einfache, sehr empfindliche Probe zum Nachweis von Brom im Harn.* Der Nachweis von Br im Harn ist hauptsächlich für die Diagnose des Bromexanthems von Wichtigkeit. Behandelt man Br-haltigen Harn in saurer Lsg. mit $KMnO_4$ in der Wärme, so werden die Br-Verbb. unter Abscheidung von Br zerlegt. Der Nachweis des freiwerdenden Br geschieht mittels p-Dimethylphenylenpapiers. Zu dessen Darst. bereitet man eine Lsg. von 0,5 g salzsaurem p-Dimethylphenylendiamin in $^1/_2$ l W. und tränkt Filtrierpapier damit, das man in Streifen schneidet. p-Dimethylphenylen giebt mit Br einen roten Farbstoff von der Zus. $NH : C_6H_4 : N(CH_3)_2Br$. Leitet man Br-Dämpfe über das Reagenspapier, so entsteht ein Farbring, der innen violett, an den Rändern durch blau in grau bis braun übergeht. Auf diese Weise läſst sich noch 1 mg NaBr in 100 ccm Harn erkennen. Die analoge J-Rk. tritt weit schwächer auf und ruft einen gelbbraunen Ring hervor, so daſs selbst Spuren von Br neben gröſseren Mengen von J noch scharf nachweisbar bleiben. Auch Cl stört diese Br-Rk. nicht. — Ausführung: 10 ccm Harn werden im enghalsigen Kölbchen mit H_2SO_4 angesäuert und $KMnO_4$ bis zur Rotfärbung zugesetzt. In dem Hals des Kölbchens wird ein angefeuchteter Streifen des Dimethyl-p-phenylendiaminpapiers angebracht und das Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Ggw. von Spuren von Br erscheint der charakteristische Farbring. — Auch das von BAUBIGNY (Chem.-Ztg. **21**. 963) empfohlene Fluoresceïnpapier kann zum Br-Nachweis nach obigem Verf. dienen; Br erzeugt eine Rosafärbung des Papiers. (Z. anal. Ch. **37**. 439—40. Aug. Wien. Lab. v. M. und A. JOLLES.) HEFELMANN.

A. Villiers, *Nachweis und Trennung der Erden, der Magnesia u. des Manganoxyds in Gegenwart von Säuren, welche mit diesen Basen unlösliche Salze bilden. — Nachweis von Fe, Cr, Al, Ca, Ba, Sr, Mg, Mn in Gegenwart von Säuren, welche mit diesen Metallen unlösliche Salze bilden.* Von den hier in Betracht kommenden SS. zerstört man die organischen durch Veraschen, die Oxals., falls sie allein vorhanden ist, durch Oxydation mit Mn-Salzen + Salpeters.; die Kiesels. wird durch Eindampfen mit Salzs. wie üblich abgeschieden; die Phosphors. fällt man aus sd. essigs. Lsg. mittels eines groſsen Überschusses von $FeCl_3$. In dem durch NH_3 gefällten Nd. finden sich dann nur die Sesquioxyde von Fe, Cr, Al; in Lsg. bleiben die Erden und auch das Mangan. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 710—11, 712 bis 713. 5/8.) STELZNER.

Albert Atterberg, *Die Kalibestimmungsmethoden und die besten Fällungsmittel des Platins.* (Schluſs v. S. 316.) Von den Titriermethoden scheint die KONINCK'sche am meisten empfehlenswert zu sein. Bei dieser wird K_2PtCl_6 mit Ca-Formiat in der Wärme neutralisiert, filtriert und das Filtrat mit $AgNO_3$-Lsg. titriert. Der Zusatz von $CaCO_3$ vor dem Filtrieren scheint überflüssig zu sein. Bei allen Titrierverff. gilt aber die Bemerkung, daſs sie, sobald ein Auswachen des reduzierten Pt erforderlich ist, wenig Zeitersparnis bieten, da die Gewichtsmethoden von VILLIERS-BORG und CORENWINDER-CONTAMINE nur dieselben Operationen erfordern wie die Titrierverff. Von den Gewichtsmethoden ist die von VILLIERS-BORG vor allem empfehlenswert. — Zur Abscheidung des Kalis aus Fe und Al enthaltenden Lsgg. empfiehlt Vf. die von SiO_2 befreiten $FeCl_3$ und $AlCl_3$ enthaltenden Lsgg. mit Citronens. in

hinreichender Menge zu versetzen und mit $PtCl_4$ zur Trockne zu verdampfen, um bei Zusatz von nicht zu wenig A. eine leicht zu filtrierende Fl. zu bekommen. Die sauren Fe- und Al-Citrate sind ll. in A., und in dem rückständigen, oft unreinen K_2PtCl_6 läfst sich der K_2O-Gehalt leicht nach Villiers-Borg bestimmen. — Einw. verschiedener Reduktions- und Fällungsmittel auf die Pt-Lösungen. Amorpher P reduziert Pt-Lsgg. nicht; Natriumhypophosphit reduziert nur bis zum $PtCl_2$; Schwefelblumen fällen langsam in Siedehitze, aber unvollständig; Thioessigs. fällt h. gut, aber sehr voluminös, daher nur bei Spuren Pt vorteilhaft anwendbar. Mg leistet dieselben Dienste, Cd-Pulver reduziert nur gut in der Hitze, u. der Überschufs ist swl. in HCl. Na-Amalgam liefert ein halbflüssiges, schmieriges Pt-Amalgam, met. Hg dagegen met. Pt. Die Reduktion erfolgt nur in der Wärme und ergiebt ein schweres, kompaktes Pt-Pulver. Am besten versetzt man die stark konz. Pt-Lsg. in tiefer Porzellanschale auf dem sd. Wasserbade mit nicht zu wenig Hg unter stetem Umrühren. Bei der quantitativ verlaufenden Rk. bildet sich nur $HgCl_2$. Dies Verf. empfiehlt sich da, wo man nach Abscheidung des K_2O als K_2PtCl_6 in dem Pt-haltigen Filtrat Na und Mg bestimmen will. Die Reduktion darf nicht in Pt-Schalen ausgeführt werden, da das reduzierte Pt fest an der Schale haftet. — Mg, Hg u. Thioessigs. sind nach Vf's. Verss. die besten Reduktionsmittel; will man das Pt wägen, so ist Mg vorzuziehen. — Zur Abscheidung des Pt aus Pt-haltigen Waschfil. ist zweifellos Magnesiumband das bequemste Mittel, das Pt k. in 24 Stdn. vollständig in leicht filtrierbarer Form ausfällt. Nach Reinigung mittels HCl, Glühen und wiederholter HCl-Behandlung ist es zur $PtCl_4$-Darst. hinreichend rein. (Chem.-Ztg. **22**. 538—39. 6/7. Kalmar [Schweden].) Hefelmann.

R. Ewers, *Zur kolorimetrischen Bestimmung des Eisens.* I. *Bestimmung des Eisens im Wasser und im Wein.* Zunächst prüfte Vf. die kolorimetrische Fe-Bestimmung im W. mittels Ferrocyankalium und Rhodankalium; ersteres erwies sich als vollkommen unbrauchbar, weil die durch dasselbe hervorgerufene Färbung dem Fe-Gehalt der Fl. nicht proportional ist, bei Rhodankalium hingegen ist unter sonst gleichen Bedingungen die Färbung der Konz. entsprechend. Da völlig Fe-freie HCl schwer zu beschaffen ist, so verwendete Vf. zur Darst. der Typuslsg. wie auch zur Oxydation des FeO an Stelle von HCl und $KClO_3$ stets H_2SO_4 und HNO_3. Dieselbe Modifikation erwies sich auch als praktisch bei der Fe-Bestimmung im Wein nach A. Borntträger (Chem.-Ztg. **20**. 398; **96**. II. 207). Die Asche von 50 ccm wird mit verd. H_2SO_4 aufgenommen, mit W. versetzt und nach Zusatz von 5 ccm 1:5 verd. H_2SO_4 und 5 ccm Rhodankaliumlsg. zunächst auf 100 ccm aufgefüllt. — Als sehr bequem zur Fe-Bestimmung im Trinkwasser ergab sich F. Gerhard's Verf. (Arch. der Pharm. **230**; C. **93**. I. 366), das auf der Färbung von Fe-Salzen durch Tanninlsg. in schwach alkal. oder neutraler Lsg. beruht und dadurch ausgezeichnet ist, dafs die Überführung von Fe^{II}- in Fe^{III}-Salze deshalb entbehrlich erscheint, weil beide Salzreihen die gleiche Färbung zeigen. Da freie Ätzalkalien die Rk. stören, so führt man das Fe in das Natriumpyrophosphatdoppelsalz über. Die zur Bestimmung nötigen Lsgg. sind folgende: 1. Natriumpyrophosphatlsg. (1 : 20); 2. Tanninlsg. (1:20 verd. A.); 3. Fe-Lsg. (0,1 g Fe:1000). Die Fe-Lsg. wird entweder bereitet durch Lsg. von 0,895 g Kaliumeisenalaun oder 0,86 g Ammoniumeisenalaun und 2,5 g Natriumpyrophosphat zu 1 l oder durch Verd. von 1 g Liq. ferr. sesquichlorat. Ph. G. und 50 ccm Natriumpyrophosphatlsg. zu 1 l. Zur Ausführung werden 100 ccm W. mit 20 ccm Natriumpyrophosphatlsg. u. 1 ccm Fe-Lsg. versetzt und 5 Tropfen Tanninlsg. hinzugefügt. Ferner werden 100 ccm des zu untersuchenden W. mit 20 ccm Natriumpyrophosphatlsg. u. 5 Tropfen Tanninlsg. versetzt. Ist das Fe infolge längerer Aufbewahrung teilweise oxydiert und abgeschieden, so entnimmt man 150 ccm des gut umgeschüttelten W. und löst das $Fe(OH)_3$ mittels Oxals. auf,

erwärmt, fügt, um Ausfällung des Fe zu vermeiden, einen Kryst. K-Citrat hinzu, fällt die überschüssige Oxals. mit $CaCO_3$, filtriert u. behandelt 100 ccm des Filtrates wie angegeben. Die nach GERHARD's Verf. erhaltenen Resultate zeigten gute Übereinstimmung mit denen nach BORNTRÄGER. Nicht angängig ist es, die mit Natriumpyrophosphat versetzten Wässer zur kolorimetrischen Prüfung mittels Rhodankalium zu benutzen, da Pyrophosphate die Rhodanrk. verhindern oder doch einschränken.

II. *Bestimmung des Fe in Milch.* Zunächst ist es erforderlich, die Phosphate der Milchasche vom Fe zu trennen, was sich durch Schm. mit Na_2CO_3 und $NaNO_3$ erreichen läfst. — Ausführung: 200 ccm Milch wurden auf dem Sandbade eingedampft u. sodann verascht. Der Rückstand wurde mit der gleichen Menge Na_2CO_3 unter Zusatz von wenig K_2CO_3 und $NaNO_3$ geschm. und die Schm. mit h. W. aufgenommen. Die Alkaliphosphate gingen in Lsg., während die Erdalkalicarbonate samt Fe_2O_3 ungel. blieben. Der unl. Rückstand wurde gut ausgewaschen, in 10 ccm verd. HCl gel., mit W. in den Kolorimetercylinder gespült und nach Zusatz von 5 ccm Rhodankaliumlsg. auf 100 ccm aufgefüllt. Na_2CO_3, K_2CO_3 u. $NaNO_3$ müssen Fe-frei sein, bezw. mit Rhodankalium keine Färbung geben. — Als Kolorimeter empfiehlt Vf. das WOLF'sche, bei dem die Farbenunterschiede bei Differenzen von 2 bis 4 Teilstrichen noch deutlich wahrzunehmen sind. Ein Fehler von drei Teilstrichen entspäche 0,006 mg Fe. (Apoth.-Ztg. **13**. 536—38. 3/8. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. techn. Hochsch. v. H. BECKURTS.) HEFELMANN.

H. Bornträger, *Über die Uranbestimmung nach A. Patera.* Dies Verf. ist nur für reines Uranpecherz zutreffend, nicht aber für Uransand (Samarskit), der nur 8—18% Ur_3O_8 enthält, gegenwärtig aber am meisten verarbeitet wird. PATERA l. das Erz in HNO_3, verd. mit W., übersättigt mit Na_2CO_3, sd., filtriert und wäscht aus. Filtrat wird mit NaOH-Lsg. gefällt, der Nd. ausgewaschen, geglüht und als $Na_2O \cdot (Ur_3O_8)_2$ gewogen. Da Uranpecherz hauptsächlich Ur_3O_8 (ca. 80%) enthält, neben diesem nur CO_2, SiO_2, Pb, S, Fe, Ca, Mg, Cu und Mn führt, so ist diese Methode bei reinen Erzen ziemlich genau. Schon bei ärmeren Erzen mit nur 33—65% Ur_3O_8 noch mehr bei Samarskit mit 8—18% Ur_3O_8 l. jedoch Na_2CO_3 viel SiO_2 heraus. Bei diesen ist daher das gefällte $Na_2Ur_2O_7$ nach dem Glühen in HCl zu l., SiO_2 abzuscheiden und im Filtrat Ur nochmals mit NaOH-Lsg. oder NH_3 zu fällen. NH_3 empfiehlt sich als Fällungsmittel, da NaOH kaum auszuwaschen ist. — Schon bei ziemlich reinen Uranpecherzen gingen 1,5—3% SiO_2 in Lsg. (Z. anal. Ch. **37**. 436 bis 437. Aug. [Februar.] Hannover.) HEFELMANN.

Ruoss, *Volumetrische Bestimmungen des Bleies, Kupfers, Eisens, Ferrocyankaliums, der Dextrose und der Schwefelsäure (in Sulfaten).* Bei diesen Verff. werden die Metalle zunächst mit Ferrocyankalium, Oxals. oder auch, bei Pb, mit H_2SO_4 gefällt. Die erhaltenen Ndd. werden durch Sd. mit $Ba(OH)_2$-Lsg. in basische Verbb. oder in Oxyd verwandelt, wobei Phenolphtaleïn als Indikator dient. Der Titer der $Ba(OH)_2$-Lsg. wird dabei durch eine abgewogene Menge von Salz der betr. Metalle bestimmt. Zur Ausführung der Bestimmung benuzt Vf. Reagiercylinder bis zu 18 cm Länge und 120 ccm Inhalt. Sd. man die Fl. nebst Nd. mit $Ba(OH)_2$ über der Flamme, so braucht man den Cylinder nur aus dem Feuer zu nehmen und ans Licht zu halten, um die Farbe der über dem Nd. stehenden Flamme zu erkennen, so dafs die Titrierung ohne Absetzen des Nd. auszuführen ist. — Als Beispiel einer solchen Titrierung sei die des Pb angeführt. Mit Phenolphtaleïn versetztes $PbSO_4$ wird auf Zusatz eines Tropfens NaOH-Lsg. rot, beim Sd. tritt die rote Farbe erst wieder auf, wenn die Hälfte des $PbSO_4$ in PbO verwandelt ist, also nach B. des basischen Salzes $PbSO_4 \cdot PbO$. Man fällt das Pb durch überschüssiges Na_2SO_4, sd., kühlt ab, setzt Phenolphtaleïn hinzu und versetzt so lange mit CO_2-freiem Alkali, bis die rote Farbe erscheint, die man vorsichtig durch verd. S. wegnimmt. Nun be-

ginnt die eigentliche Titrierung. Man sd. und bringt die h. Fl. unter die Bürette mit $Ba(OH)_2$-Lsg., fügt unter Umschwenken so lange $Ba(OH)_2$-Lsg. zu, bis die Fl. nicht stärker gerötet wird (Überschufs von mehreren Kubikzentimetern schadet nichts); alsdann sd. man. Die überstehende Fl. mufs nach dem Sd. noch intensiv rot sein, anderenfalls ist noch $Ba(OH)_2$-Lsg. zuzusetzen. Nun titriert man mit $^1/_5$N.-HCl oder $^1/_5$N.-H_2SO_4 tropfenweise auf farblos zurück. Vor Ende der Titrierung wird nach jedem Tropfen S. die Fl. auf einige Sekunden farblos sein, durch Umschwenken aber rot werden. — Statt mit Na_2SO_4 kann Pb auch durch Ferrocyankalium oder Na-Oxalat ausgefällt werden. Beschleunigte Klärung wird durch Zusatz von KNO_3-Pulver erreicht. — Bei *Sulfaten*, die keine durch $Ba(OH)_2$-Lsg. fällbaren Metalle enthalten, fällt man mit gewogenen Mengen $Pb(NO_3)_2$, filtriert, ohne auszuwaschen und titriert wie oben das überschüssige Pb. Analog geschieht die Titration des *Ferrocyankaliums* und der H_2CrO_4. Cu, Zn und andere Metalle fällt man durch Na-Oxalat, macht die Lsg. mit Lauge neutral, setzt $CaCl_2$ hinzu u. fällt das Metall mit Lauge, bis der Indikator wieder rot wird. *Dextrose.* Man bringt das nach Allihn abgeschiedene Cu_2O samt Asbestpolster in einen 100 ccm-Mafskolben, spült mit W. nach, giebt 80—120 Tropfen HNO_3 (D. 1,152) zu, sd. drei Minuten zur Vertreibung der Oxyde des N und füllt auf 100 ccm auf. Nun pipettiert man 30 ccm in einen 120 ccm-Probiercylinder, erhitzt zum Sd., fügt Phenolphtaleïn zu und setzt tropfenweise zur h. Lsg. CO_2-freie N.-NaOH-Lsg., bis der einfallende Tropfen im Nd. keine Farbenänderung mehr erzeugt. Jetzt sd. man, nimmt den Cylinder vom Feuer und beobachtet, ob die obere Schicht rot gefärbt ist, sonst setzt man N.-NaOH-Lsg. zu. Nun wird tropfenweise 0,4 N.-S. zugesetzt, bis das Rot verschwindet. Endlich titriert man mit 0,4 N.-H_2SO_4 und 0,2 N.-Na_2CO_3-Lsg. mit Methylorange als Indikator. Sind nach Abzug des Na_2CO_3 a ccm N.-S. verbraucht, so sind in den 100 ccm $\frac{10 \cdot a \cdot 31{,}58}{3}$ mg Cu vorhanden. — Zur Fe-Bestimmung in Oxydsalzen fällt man Fe mit Lauge, nimmt den Überschufs an dieser mit S. weg, l. den Nd. in Oxals., setzt Methylorange zu und titriert mit $Ba(OH)_2$-Lsg. bis auf blafsgelb zurück. Auch mit Ferrocyankalium unter Zusatz von KNO_3 kann man Fe^{III} ausfällen, den Nd. auswaschen, dann in $Fe(OH)_3$ überführen etc. — Später will Vf. zeigen, dafs die obigen Verff. zur quantitativen Bestimmung der Phenole, insbesondere des Tannins verwendet werden können. (Z. anal. Ch. **37**. 426—36. August. [März.] Cannstadt-Stuttgart.)

Hefelmann.

O. Spindler, *Beitrag zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts.* (Forts. von S. 584.) Das Verf. Vfs. läfst sich bequem auf die Prüfung organischer Bi-Präparate übertragen, die in der Heilkunde eine Rolle spielen. Zur Zers. der organischen Substanz dient eine vorsichtige Verbrennnng mit KNO_3. — In einen 100 ccm fassenden eisernen Tiegel giebt man zunächst eine Schicht Cl-freies KNO_3, darauf kommt die Mischung der Bi-Verb. mit der 3—4-fachen Menge von trockenem Na_2CO_3 und oben endlich eine Decke von KNO_3. Bei den meisten organischen Bi-Verbb. kann man den so beschickten Tiegel direkt in die volle Flamme setzen, nur beim Bi-Benzoat tritt heftige Explosion ein, weshalb man hier in das schm. KNO_3 sehr kleine Portionen der Mischung des Salzes mit Na_2CO_3 einträgt. In der Schm. findet sich dann neben Bi_2O_3 stets etwas Bi. Man weicht die Schmelze auf und spült den ganzen Inhalt des Tiegels unter Nachreiben mit körnigem KNO_3 in ein Becherglas. Der kompakte Nd. setzt sich rasch zu Boden, und die überstehende Lsg. wird zur Entfernung des gröfsten Teiles der Salze durch ein kleines Faltenfilter abgegossen. Der Bodensatz wird in wenig konz. HNO_3, eventuell unter Erwärmen, gel. Nach vollständiger Lsg. setzt man 10- oder 20 ccm-weise KOH-Lsg. von titriertem Cl-Gehalt bis zur stark alk. Rk. zu, dann nach kurzem Stehen eine genau gemessene Menge

starker HCl bis zur Lsg. des Nd. Jetzt wird auch das Filter in die stark saure Fl. gegeben u. weiter, wie früher beschrieben, verfahren. Zusatz einer titrierten NH_4Cl-Lsg. ist unnötig, wie Vf. bei weiteren Unterss. gefunden hat. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 333—35. 6/8. Genf.) HEFELMANN.

H. Bornträger, *Über die Bestimmung des technisch verwertbaren Molybdäns im Molybdänglanz.* 1 g Molybdänglanz wird in einen Erlenmeyerkolben eingewogen und 2 Stunden mit 25 ccm starker HNO_3 digeriert, bis alles Mo in MoO_3, umgesetzt ist. Alsdann behandelt man mit NH_3 bis zur Lsg. des MoO_3 und filtriert. Der Rückstand wird nochmals mit HNO_3 und NH_3 behandelt, u. nun werden die vereinigten Filtrate mit HNO_3 zur Trockne gedampft. Zur Entfernung des NH_4NO_3 zieht man den Rückstand mit 50%ig. A. aus, filtriert die Lsg. durch tariertes Filter und wägt nach dem Auswaschen mit 50%. A. MoO_3 entweder direkt, oder besser, man l. sie in 50 ccm N.-NH_3 und titriert mit N.-H_2SO_4 zurück. — Gangart, Fe_2O_3 und die schwer zu verarbeitenden Molybdate bleiben bei diesem Verf. zurück. (Z. anal. Ch. **37**. 438. Aug. [Februar.] Hannover.) HEFELMANN.

Ferd. Jean, *Aschestimmung in Fetten.* Das Verf. von DELECOEULLERIE wird empfohlen: In das bei mäßiger Wärme geschm. Fett steckt man ein aschefreies Filter verkehrt ein u. zündet die Spitze an, die wie ein Docht ruhig brennt. Auch Fettprodd. mit 20% Wasser verbrennen auf diese Weise ohne jedes Spritzen. (Rev. intern. falsific. **11**. 126. Juli—Aug.) HEFELMANN.

F. Evers, *Über die Prüfung des Terpentinöles und Rosmarinöles.* Betreffs der *Terpentinölprüfung* rekapituliert Vf. das wichtigste aus seiner früheren Mitteilung (**98**. I. 865) und empfiehlt für die neue Ausgabe des D. A.-B. die Aufnahme folgender Prüfungsvorschriften: a. Oleum Terebinthinae: 1 ccm des Terpentinöles oder dessen frischen Destillates verbraucht zur Sättigung wenigstens 1,8 g Br in Form der wss. Lsg. — b. Oleum Terebinthinae rectificatum: 1 ccm des Terpentinöles verbraucht zur Sättigung wenigstens 1,8 g Br in Form der wss. Lsg. Werden gleiche Teile rektifizierten Terpentinöles und rauchender HCl (D. 1,18) 15 Sekunden geschüttelt, so darf die hierbei eintretende Temperaturzunahme nicht mehr als 8° betragen und, nachdem sich die Ölschicht von der Säureschicht getrennt hat, erstere nicht, letztere höchstens schwach gelblich gefärbt erscheinen. — Ganz harzfreie Terpentinöle erfahren beim Schütteln mit rauchender HCl gar keine Temperaturzunahme (l. c.), sind aber schwer herzustellen.

Rosmarinölprüfung. Ähnlich wie Terpentinöl verhält sich auch Rosmarinöl gegen Br; ältere, verharzte Öle verbrauchen weniger Br und geben mit rauchender HCl mehr Temperaturzunahme und stärkere Färbungen als frische Öle. Frische, mittels Kalkmilch bereitete Rektifikate von Rosmarinöl verbrauchen weniger als 49 ccm 3%ig. Br-Lsg. pro Kubikzentimeter. Abgelagerte Rosmarinöle gaben beim Schütteln mit rauchender HCl 11—17° Temperaturzunahme, frisch rektifiziertes Öl nicht mehr als 6°; Öl- und Säureschicht blieben bei letzterem farblos. (Pharm. Ztg. **43**. 578—79. 13/8. Düsseldorf.) HEFELMANN.

Matteo Spica, *Verfälschung des Sumach.* Sumach wird häufig mit Blättern von Tamarix africana u. Pistacia lentiscus verfälscht. Sumachblätter enthalten 0,91%, Tamarindenblätter 1,77%, Pistazienblätter 1,63% N im Mittel. Im übrigen zeigt auch die Aschenanalyse unter Umständen Verfälschungen des Sumachs an. Fällt man eine Sumachabkochung mit ammoniakal. Cu-Lsg., so l. sich der Tannatnd. völlig in verd. H_2SO_4; bei Ggw. von Tamarix bleibt ein brauner, bei Ggw. von Pistacia ein weißlicher Nd. ungelöst. — Kolorimetrisch läßt sich die Sumachextraktfarbe durch eine Typuslsg. von 0,150 g Safranin in 1 l wie folgt bestimmen: Man sd. 5 g Sumach in

500 ccm V. ½ Stunde lang, läfst erkalten, füllt auf ½ l auf u. filtriert. Zu 25 ccm Filtrat fügt man 5 ccm basisches Pb-Acetat (D. 1,184); die Lsg. enthält 250 g Pb-Acetat und 15 ccm KOH-Lsg. von D. 1,155 im Liter). Man engt die Lsg. auf 15 ccm ein; bleibt die Lsg. rotbraun und fast klar, so war der Sumach rein, ist die Lsg. aber gelb und zeigt viel Nd., so ist die Fälschung erwiesen. Verd. man die 15 ccm auf 250 ccm, filtriert u. giebt dieselbe in ein DUBOSCQ-Kolorimeter, ro mufs die Färbung der Typuslsg. entsprechen. (Rev. intern. falsific. **11**. 124. Juli—August.)

HEFELMANN.

Technische Chemie.

C. Winssinger, *Die Elektrolyse des Wassers mit den Apparaten Garuti.* Die bei der technischen Verwendung der Wasserelektrolyse zu überwindende Schwierigkeit liegt in der Durchführung der vollständigen Trennung der Gase unter Benutzung von Diaphragmen, die keinen zu bedeutenden elektrischen Widerstand schaffen und den Elektrolyten frei zirkulieren lassen. GARUTI benutzt durchlöcherte Metalldiaphragmen, die den dreifachen Bedingungen der Unveränderlichkeit, des schwachen Widerstandes und der beliebig vollständigen Trennung der entwickelten beiden Gase entsprechen. Sein App., in der letzten Zeit sehr vervollkommnet, besteht aus einer Reihe von Zellen aus Stahlblech, die mittels Kupferlötung zusammengefügt sind. Die Elektroden sind auch aus Stahlblech, und jede zufällige Mischung der Gase unmöglich. Der Elektrolyt ist eine Lösung von Ätznatron, die auf das Blech keine Wirkung ausübt. Die wenig kostspieligen Elektroden unterliegen nur der gewöhnlichen Abnutzung. Die App. stellen sich in Anlage u. Betrieb als die billigsten dar, und weist Vf. durch Berechnungen nach, dafs mit dem Verf. GARUTI's die Aufgabe der technischen Darst. von reinem Sauerstoffgas, besonders zur Erzeugung von Ozon, vollständig und praktisch gelöst ist. (Chem.-Ztg. **22**. 609—10. 30/7.) ROTH.

F. Winteler, *Studien über die Elektrolyse der Chloralkalien.* I. Zerlegung in Chlor und Ätzkali. Die Verss. des Vf's. über die Elektrolyse von KCl-Lsgg. behufs Gewinnung von Cl und KOH sind speziell unter den für die Praxis in Betracht kommenden Gesichtspunkten ausgeführt. Da 1 qm Pt-Blech von nur 0,05 mm Stärke bereits ca. 2000 Mark kosten würde, ist die Technik auf die Benutzung der Kohle für die *Anodenplatten* angewiesen; für die Brauchbarkeit einer Kohle ist nicht die Härte, sondern die Reinheit derselben, ferner ein möglichst geringer H-Gehalt bei gröfstmöglicher Dichte entscheidend. Die Prüfung der Widerstandsfähigkeit der Kohle geschieht durch Einhängen der Platten in gesättigte Chloratlsg. oder Schwefels. — Als geeignetes Material für die *Diaphragmen* erwies sich hartgebrannte Porzellanmasse aus der Berliner Porzellanmanufaktur, die in Platten von 5 mm Wandstärke angewandt wurde, welche eine Wasseraufnahmefähigkeit von 15—16 Gewichtsprozenten besafsen. — Als Versuchsapp. diente der von H. WEHRLIN (Z. f. Elektrochemie **3**. 450; C. **97**. I. 1085) beschriebene. — Das entwickelte Gas bestand durchschnittlich aus: 95,2% Cl, 1,2% CO_2, 3,4% O, 0,05% CO und 0,1% nicht absorbierbarem Gas. — Die Stromausbeute betrug 70% und mehr. — Am Ende der Verss. enthielt die Anodenfl. stets Salza.; erhält man die Anodenfl. von Anfang an sauer, so wird hierdurch die Reinheit des entwickelten Cl und die Widerstandsfähigkeit der Kohle erhöht, die Ausbeute von KOH jedoch herabgedrückt; erhält man die Lsg. möglichst neutral, so gewinnt man mehr KOH, jedoch ist dem Cl dann mehr O beigemengt, und die Kohlen werden rascher zerstört. — Bei Anwendung von zwei Diaphragmen steigt die Stromausbeute auf über 90%, doch macht die erhöhte Badspannung diesen Vorteil zum Teil wieder illusorisch; die Unters. des entwickelten Gases ergab annähernd die gleichen Zahlen wie oben.

Elektrolysiert man eine beliebige Salzlsg. unter Anwendung nur eines Diaphragmas, so sinkt das Niveau der Fl. im Anodenraum, während das im Kathodenraum steigt; schaltet man zwischen beide Räume eine stets neutral erhaltene Flüssigkeitsschicht ein, so ändert die Kathodenlsg. ihr Volum beinahe gar nicht, während die Mittelraumlsg. sich bedeutend vermehrt, die Anodenlsg. aber abnimmt; vielleicht spielt das Diaphragma hierbei die Rolle einer halbdurchlässigen Wand.

II. Bildung von Hypochloriten. Die elektrolytische B. derartiger Salze ist bekannt; da dieselben von O zu Chloraten oxydiert, von H zu Chloriden reduziert werden, so ist ihre Darst. in den Zersetzungsräumen selbst unvorteilhaft, und die Stromausbeute häufig sehr gering. Der rationellste Weg zur Gewinnung dieser Salze dürfte das Verf. von KELLNER sein, welches im Einleiten von elektrolytisch gewonnenem Cl in die nach einem dritten Gefäße transportierte Kathodenlauge besteht.

III. Bildung von Chloraten und Perchloraten. Vf. zitiert hier zunächst eine aus dem Jahre 1816 stammende Arbeit von STADION, die manches auch noch für die Jetztzeit Interessante enthält, und teilt mit, daß es ihm nie gelang, in Handelschloraten Perchlorat auch nur in Spuren nachzuweisen. (Z. f. Elektrochemie 5. 10—15. 49—51. 4/8. Lab. von Prof. Dr. DIEFFENBACH. Darmstadt.) STELZNER.

H. Wohlwill, *Über die Elektrolyse der Alkalichloride.* Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Ermittelung der Ursachen, welche bei der Elektrolyse von Alkalichloridlagg. die B. von Hypochloriten und Chloraten bewirken; bisher schrieb man die Entstehung dieser Prodd. meist sekundären, rein chemischen Rkk. zu. Um die Vorgänge bei den in Rede stehenden Prozessen besser erkennen zu können, wurde die Dauer der einzelnen Versuche beschränkt und speziell auf die Bestimmung der Spannung zwischen Elektrode und Lsg. größerer Wert gelegt, da diese Spannung das Ausschlaggebende für den Verlauf einer jeden elektrolytischen Rk. ist; unter Trennung von Kathode und Anode wurde ferner die Entladungsspannung der einzelnen Ionen gemessen und den Fortgang der Zers. in Kurven festgelegt. Berücksichtigt wurde ganz besonders, daß die Lage des Entladungspunktes eines Ions, wenn dessen Konzentration u. Bildungsgeschwindigkeit gegeben sind, einen Anhaltspunkt für die schätzungsweise Bestimmung des Maßes bietet, in welchem dieses Ion sich bei einer gewissen Spannung an dem Zersetzungsvorgang beteiligt. Aus den Zersetzungskurven von Lagg., für deren sämtliche Ionen die Entladungspunkte bekannt waren, wurde dann — was mit einiger Sicherheit möglich war — entnommen, ob diese Ionen vor oder während ihrer Entladung einer Rk. unterlagen oder nicht, um so mehr, als derartige Rkk. eine Verschiebung oder in der Regel — da sie mit einem geringeren Energieaufwand verbunden sind, als die Abscheidung freier Ionen — eine Erniedrigung des Entladungspunktes zur Folge haben müssen.

I. Zersetzungsspannungen alkalischer Chlorid- und Hypochloritlsgg. Aus dem Auftreten und der Lage des Knicks in den Zersetzungskurven ließ sich erkennen, daß Cl primär entsteht, u. die *Hypochloritbildung* mithin eine sekundäre, rein chemische Rk. ist. — Für die *Chloratbildung* ist die Annahme einer direkten Addition von $\overline{Cl}$- u. $\overline{OH}$-Ionen wegen der Lage der Zersetzungskurven höchst unwahrscheinlich, ebenso der Eintritt einer rein chemischen Rk. des abgeschiedenen Cl auf die Lsg., weil bei den Versuchsbedingungen (gewöhnliche Temperatur) wesentlich nur Hypochlorit entstehen sollte; da sich ferner ein neuer, für die $\overline{ClO}$-Ionen charakteristischer Knick nicht finden ließ, so ist anzunehmen, daß diese Ionen, ehe sie sich als solche abscheiden, bereits oxydiert werden, und zwar durch OH-Ionen im Sinne des Schemas:

$$2\overline{ClO} + \overline{OH}\,(+\,+) = ClO_2H \pm \overline{Cl}.$$

II. Abhängigkeit der Ausbeuten an Hypochlorit und Chlorat bei der Elektrolyse alkal. NaCl-Lsgg. von der Spannung. Für die Lsg. dieser Aufgabe war zunächst die Auffindung einer Methode zur *Bestimmung von Chloraten neben Hypochloriten* notwendig; ein auch bei kleinen Mengen anwendbares Verf. dieser Art ist noch nicht vorhanden; auch dem Vf. gelang es noch nicht ganz, diesem Mangel abzuhelfen; er begnügte sich schließlich damit, die Lsg. unter Vermeidung jeder Erwärmung in enge, mit verd. Schwefels. zum Teil angefüllte Cylinder einzugießen, das Cl durch anhaltendes Einleiten von Luft auszutreiben und zu titrieren oder aber in einem völlig aus Glas bestehenden App. die Zers. durch Salzs. vorzunehmen; beide Methoden sind brauchbar, weil die ihnen anhaftenden Fehler konstant sind. — Es ließ sich feststellen, daß — und zwar mit guter Stromausbeute — bereits bei einer Spannung von nur 1,2 Volt Hypochlorit gebildet wird und noch unterhalb 2 Volt schon Chloratbildung eintritt; mit steigender Spannung nahm die Gesamtausbeute und gleichzeitig das Verhältnis von Chlorat zu Hypochlorit zu; oberhalb 1,4 Volt geht die Hypochloritbildung rapid zurück, vielleicht infolge der Rk. $\overline{ClO} + \overline{O}\,(+\,+) = \overline{Cl} + O_2$, um oberhalb 1,6 Volt aufs neue zu steigen, ohne jedoch bis zu 2 Volt höhere Beträge als 3% des Gesamtstromes zu erreichen; das Maximum an NaOCl (ca. 7,5%) wird bei einer Spannung von 2,1—2,3 Volt erzielt, dann tritt wiederum eine rasche Verminderung der Ausbeute ein (bei 3,26 Volt nur noch 0,8%). — Bei Verss. in fließenden Elektrolyten war die Gesamtausbeute durchweg etwas höher, als in ruhenden, weil hierbei die entstandenen Prodd. rascher der weiteren Einw. des Stromes entzogen werden. Bei wiederholter Elektrolyse derselben Lsg. nehmen die Chloratausbeuten konstant zu; desgleichen wird mehr Chlorat gewonnen, wenn man eine von Anfang an hypochlorithaltige Lsg. elektrolysiert. Das Chlorat entsteht demzufolge aus dem Hypochlorit, und zwar um so vollständiger, je höher die Spannung ist.

Die von Haber in seinem „Grundriß der technischen Elektrochemie“ gegebenen Gleichungen:

$$\overline{Cl} + \overline{OH} = ClOH \quad \text{und} \quad \overline{Cl} + 5\,\overline{OH} = ClO_3H + 2H_2O$$

sind nach den Resultaten des Vf's. nicht zutreffend; speziell dürfte letztere durch das Schema:

$$2\,\overline{ClO} + \overline{\overline{OH}}\,(+\,+) = ClO_3H + \overline{Cl}$$

zu ersetzen sein. (Z. f. Elektrochemie 5. 52—76. 4/8. Institut für Elektrochemie d. Univ. Göttingen.) Stelzner.

A. Cellerin, *Bestimmung des Weinextraktes.* Der App. ähnelt demjenigen, den Duclaux für die Bestimmung der Milchtrockensubstanz angegeben hat. Der engere Schenkel eines U-Rohres ist mit einem Liebig'schen Kugelapp. verbunden, der H_2SO_4 enthält, der weitere enthält ein Stück Schwamm. Das U-Rohr taucht in ein Wasserbad und wird von einem Luftstrom durchstrichen. Der Schwamm wird vorher gewaschen und mit dem App. getrocknet. Alsdann führt man 10 ccm Wein ein, komprimiert den Schwamm mit einem Glasstab, damit er allen Wein einsaugt, zieht ihn dann mit einem umgebogenen Pt-Draht wieder auseinander und trocknet $7^1/_2$ Stdn. im Wasserbad bei 80° unter Durchleiten von trockener Luft. — Das Verf. vermeidet jeglichen Verlust an Glycerin, wie Vf. durch besondere Verss. festgestellt hat. Aus Beleganalysen ergiebt sich, daß das Verf. nahe übereinstimmende Werte giebt mit dem Verf. der Extraktbestimmung im Vakuum, das $3^1/_2$ Tage in Anspruch nimmt. (Rev. intern. falsific. 11. 126—27. Juli/August.) Hefelmann.

Edmond Bonjean, *Über salzhaltige Naturweine.* In Frankreich werden, einem Gesetz vom 11. Juli 1891 entsprechend, Weine als gefälscht angesehen, die mehr als

1 g NaCl (= 0,607 g Cl) im Liter enthalten; hiergegen protestierten algerische Weinhändler mit der Behauptung, daſs reine Naturweine aus gewissen Gegenden der Kolonie erheblich höhere Chlormengen enthalten können. Eine nach Oran entsandte Kommission konstatierte dann auch, daſs Moste aus Trauben, die in der Nähe der dortigen Salzseen gewachsen waren, bis zu 4,5 g Cl im Liter enthielten. — Die Arbeit bringt auch eine Reihe von Analysen der Aschen aus den in Rede stehenden Mosten. (Bull. Soc. Chim Paris [3] **19**. 719—22. 5/8.) STELZNER.

Carl Boettinger, *Über Ölfarben.* Vf. berichtet über die Ergebnisse von Vers., bei denen die Einw. von Bleiweiſs, Zinkweiſs und Panzerschuppenfarbe auf Leinöl, und Ricinusöl und einige Verwandlungsprodd. dieser Öle bei Luftzutritt in gewöhnlicher Temperatur im Verlaufe mehrerer Wochen festgestellt wurde. Die mittleren Werte für die O-Aufnahme (festgestellt in Porzellanschälchen mit Rührstäbchen und 10 g Leinöl mit 5 g fein verriebener Farbe) zeigen, daſs Leinöl durch Bleiweiſs stärker beeinfluſst wird, als durch Zinkweiſs. Nach vier Wochen ergab die Ätherextraktion, daſs sich in Ä. unl. Umwandlungsprodd. des Leinöles gebildet haben, und zwar in verschiedener Menge. Beim Erhitzen färbten sich diese unl. Rückstände der Ätherextraktion gelb, einige auch braungelb. Im allgemeinen lieſs sich nur erkennen, daſs zwischen D. D. der veränderten Öle u. ihren Jodzahlen insofern eine Beziehung herrscht, als sich mit der Zunahme von D. die Jodzahl verkleinert. — Farbanreibungen mit Ricinusöl veränderten sich innerhalb von drei Monaten nur wenig; die Jodzahl sank nur um 13. Auch oxydierte Ricinusöle veränderten sich mit Schuppenpanzerfarbe nur wenig, während reines Leinöl unter gleichen Umständen sehr stark verändert wurde, so daſs der in Ä. l. Teil nach $3^1/_2$ Monaten nur noch die Jodzahl 60,8 zeigte. Auch oxydiertes Leinöl erleidet im Kontakt mit der gleichen Farbe keine weitgehende Veränderung. — Silberglätte und Umbraun vom D. 2,737 befördern sehr energisch die O-Aufnahme u. Umwandlung des rohen Leinöles. Die oxydierten Öle besitzen an sich ein geringeres Trockenvermögen als abgekochtes Leinöl. (Chem.-Ztg. **22**. 558—60. 13/7. Darmstadt.) HEFELMANN.

Rob. Henriques, *Über partielle Verseifung von Ölen und Fetten. II.* (Vergl. **98**. I. 1074.) Im ersten Teil der Arbeit hatte Vf. gezeigt, daſs unter der allmählich verseifenden Einw. unzureichender Mengen alkoh. Alkalilauge in der Kälte aus den Triglyceriden das gesamte Glycerin abgespalten und neben relativ wenig fettsaurem Alkali der Hauptteil in die Äthylester übergeführt wird. Auch bei der üblichen warmen Verseifung mit alkoh. $^1/_2$N.-Alkali konnte die stets intermediär eintretende B. der Äthylester nachgewiesen werden. Weitere Verss. ergaben, daſs auch ohne Gegenwart eines Lösungsmittels in der Kälte die Rk. zwischen den Ölen und der Verseifungslauge unter Umständen rapide vor sich geht. Schüttelt man 2—3 g eines Öles mit 25 ccm alkoh. $^1/_2$N.-KOH-Lsg. — also unter Verhältnissen, die gewöhnlich für die warme Verseifung gewählt werden —, so erhält man nach etwa 3 Min. plötzlich eine völlig klare Lsg. Unterbricht man nun den Vers., so findet man, daſs 10—15% des Öles bereits verseift sind, läſst man aber ruhig in der Kälte stehen, so schreitet die Verseifung rasch weiter und ist nach spätestens 12 Stunden vollendet, so daſs man dann die richtige Verseifungszahl findet. Alkoh. NaOH-Lsg. empfiehlt sich für diesen Vers. nicht, da die sich abscheidenden schwerer l. Na-Seifen die unzers. Triglyceride leicht umhüllen u. damit der weiteren Rk. entziehen. Bei festen Fetten ist das Verf. keineswegs bequem und soll vom Vf. nicht als allgemein empfehlenswert hingestellt werden. — Unterbricht man die beim Schütteln mit alkoh. $^1/_2$N.-KOH-Lsg. rasch verlaufende Rk., sobald klare Lsg. eingetreten ist, und scheidet das unverseifte Öl durch Neutralisation und Verdünnen mit W. ab, so ist dies auch nach Entfernung der Seife l. in k. A. u. besteht ganz oder doch zum allergröſsten Teil aus den entsprechenden Äthylestern. Man kann auf diese Weise

die Äthylester aus den Ölen kiloweise im Verlauf weniger Minuten gewinnen. Eine Differenzierung der einzelnen SS. tritt auch hierbei nicht ein. — Die rasche Abspaltung des Glycerins tritt aber nur ein, wenn das alkoh. KOH nur wenig W. enthält, z. B. durch Lsg. von festem KOH in 96%ig. A. dargestellt wird.

Des weiteren untersuchte Vf. die Gewichtszunahme von frisch bereitetem Leinölāthylester einerseits und andererseits von dem früher beschriebenen, in PAe. unl. Oxydationsprod. der Ester, das durch längeres Hindurchleiten von Luft durch Leinölāthylester auf sd. Wasserbad erhalten und durch häufiges Ausschütteln des noch l. Teiles mit PAe. aus dem Oxydationsprod. als dickes Öl isoliert wurde. Letzteres Prod. veränderte nach dem Aufstreichen auf eine Fläche bei vierwöchentlicher Beobachtung sein Gewicht überhaupt nicht, zeigte auch keine Konsistenzänderung. Frische Leinölāthylester nahmen dagegen, ohne aufzutrocknen, ganz beträchtlich an Gewicht zu u. zeigten nach vollendeter O-Aufnahme schliefslich wieder beträchtliche Gewichtsabnahmen.

Im letzten Teile der Arbeit geht Vf. ausführlicher auf die ältere Litteratur betreffs der B. von Äthylestern beim Behandeln von Fetten mit A. bei Ggw. von Alkalien ein, so insbesondere auf die Arbeiten von Duffy (1852), Bouis (1857) und A. C. Geitel (J. pr. Chem. [2] **55**. 429; [2] **57**. 113; C. **97**. II. 475; **98**. I. 1017). Im allgemeinen stimmt Vf. den Ansichten von Bouis bei, während die Geitel'sche Annahme, dafs in allen teilweise zers. Fetten stets Di- und Monoglyceride vorkommen, bisher als unbewiesen zu gelten habe. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 697—702. 26/7. [Juni.] Berlin. Lab. Vf.'s.) Hefelmann.

R. Weiss, *Die Schmierfähigkeit der Schmieröle.* Vf. hat in einer umfangreicheren Unters. Schmieröle auf ihre Viskosität und Konsistenz geprüft und kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Die Fll. zeigen bei gleicher Konsistenz grofse Verschiedenheiten in ihrer Zähigkeit; fette Öle sind erheblich zäher als wss. Fll. Schmierfähigkeit und Zähigkeit sind einander proportional. 2. Als Mafs der Schmierfähigkeit kann man die Ausflufszeit aus dem Engler'schen Viskosimeter bei gleicher Konsistenz, als Mafs der Beweglichkeit aber das Prod. aus Viskosität u. Konsistenz betrachten. 3. Die Schmierfähigkeit, bezw. Beweglichkeit der fetten Öle nimmt mit steigender Temperatur ab; bei einer etwa 30 Umdrehungen übersteigenden Konsistenz verlieren die Schmieröle ihren öligen Charakter. — Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Schmieröles mufs man daher sowohl Viskosität wie Konsistenz in Betracht ziehen. (Dingl. Pol. J. **309**. 76—80.) Roth.

J. B. S. Norton, *Über einen Färbestoff, der sich in einigen Borragineen findet.* In Plagiobothrys Arizonicus ist eine rotfärbende Substanz enthalten, die Vf. für das in den Wurzeln verschiedener Borragineen vorhandene *Alkannin* oder *Alkanet* hält. Dieses, aus der Wurzel von Alkanna tinctoria hergestellt und zu pharmazeutischen Zwecken verwandt, färbt Leinen, Baumwolle und Seide, aber nicht Wolle. Die auffällige Thatsache, dafs trotzdem die Wolle weidender Schafe gefärbt erscheint, erklärt Vf. daraus, dafs das Alkannin sich im Öl der Schafwolle löst. Vf. zählt noch andere Borragineenarten auf, die das Herbariumpapier in gleicher Weise färbten, u. scheint der in diesen amerikanischen Pflanzen enthaltene Färbestoff identisch mit Alkannin zu sein. (Amer. J. Pharm. **70**. 346—48. Juli.) Roth.

J. Wauters, *Über eine Fälschung des Safrans.* Die Fälschung von Safran mit Feminell ist sehr einträglich, zumal wenn man aufserdem noch künstliche Farbstoffe zufügt; ohne diesen Zusatz würden sich dem Safran nur geringe Mengen Feminell einverleiben lassen. W.-, Asche- und NaCl-Gehalt des Feminells sind nahezu dieselben wie beim Safran; das unterscheidende Merkmal ist der Crocetingehalt des Safrans, der beim Feminell gleich 0 ist. Der behufs Verdeckung des Feminells

verwendete Farbstoff, ein sulfoniertes Amidoazoprod., giebt an k. W. eine Farbe ab, die absolut gleich derjenigen einer Safranabkochung ist. Der trockene Farbstoff giebt mit konz. H_2SO_4 eine dunkle Orangefärbung, die beim Zusatz von W. wieder in Safrangelb übergeht; KOH giebt eine dunkle Orangerotfärbung. Mit Na_2CO_3 u. KNO_3 geschm., erhält man viel Sulfat, mit Natronkalk h. behandelt, NH_3-Entw. Die mit Weins. angesäuerte Leg. färbt Wolle braunrot, Seide schön gelborange und Baumwolle schwach gelb. Der Rohfeminell bestand aus Ringelblumen, der präparierte Feminell aus Rohfeminell, der mit obigem Farbstoff gefärbt war. Eine Schätzung des Farbstoffgehaltes ließs sich durch die Cl-Bestimmung ermöglichen, da der Farbstoff 78% NaCl enthielt, also auch verfälscht war. In mit solchem Feminell verfälschtem Safran läßt sich der Safrangehalt aus dem Crocetingehalt berechnen, der Farbstoffgehalt aus dem Cl-Gehalt der Asche. Reiner Safran färbt bei Weinsäurezusatz Wolle, Seide und Baumwolle schön citronengelb, und die Färbung steht auf KOH-Zusatz; wie oben verfälschter Safran färbt Wolle stark braunrot u. Seide dunkel gelborange, Baumwolle nur ganz schwach. KOH-Zusatz macht die Ausfärbungen dunkel. Auf diese Weise lassen sich noch 5% Feminell erkennen. Das Filtrat von der Crocetinfällung mit HCl ist bei reinem Safran schwach gelb, bei verfälschtem schön braun. (Rev. intern. falsific. **11**. 111—14. Juli/Aug.) HEFELM.

Ducat, *Über Mercerisieren von Baumwolle ohne Verkürzung des Fadens.* Das lästige Einlaufen des Gewebes beim Mercerisieren kann man vermeiden, wenn man ein Bad von folgender Zus. anwendet: 50 Liter NaOH von 40° B., 30 kg Glukose, 20—25 l W. Die Baumwolle verbleibt in dieser Fl., die kalt angewendet wird und gleichzeitig das Auffärben substantiver Farbstoffe gestattet, 5—6 Min.; dann wird sie in gespanntem Zustande getrocknet. (Bull. Soc. Chim Paris [3] **19**. 718. 5/8.) STELZNER.

L. Losseau, *Einige Werte über die Konditionierung und Prüfung von Textilstoffen.* Referat über die Prüfung der Wolle in Belgien. (Rev. intern. falsific. **11**. 128—29. Juli/Aug.) HEFELMANN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Trocknen. **Christian Fettweis**, Verviers, Belgien, *Verfahren und Vorrichtung zum Konditionieren von Geweben und anderen Stoffen.* Nach diesem Verf. wird das in den Stoffen enthaltene W. in trockenen Dampf übergeführt, der hierauf in einen beständigen Kreislauf durch die zu konditionierenden Stoffe versetzt wird unter Aufrechterhaltung einer Temperatur, welche die Kondensation des Dampfes verhindert. Es geschieht dies zu dem Zweck, den erzeugten Dampf zum Konditionieren zu benutzen, ohne daß die Einführung frischer Luft in den Kreislauf erforderlich wird. (Patentbl. **19**. 495. DRP. 97363. 7/9. 97.)

Maschinenbau-Anstalt „Humboldt", Kalk b. Köln a. Rh., *Trockenturm mit Entwässerungsvorrichtung.* (Patentbl. **19**. 475. DRP. 97417. 25/6. 97.)

Kälteerzeugung. **William Hampson**, M. A., London, *Ununterbrochene Kälteerzeugung durch Verdampfung eines flüssig gemachten Kältemittels.* (Patentbl. **19**. 502. DRP. 97644. 10/10. 96.)

Filter. **John Williamson**, Glasgow, *Filterpresse.* Auf einer durch die Mitte der Filterplatten hindurchgehenden, drehbaren Längswelle sind mit Bürsten versehene Räder innerhalb der Filterkammern in der Weise angeordnet, daß die Filtration durch die Bürsten nicht beeinträchtigt wird u. die Bürsten erst dann in Thätig-

keit treten, wenn nach Umkehrung des Flüssigkeitsstromes die Filterflächen gegen die Bürsten gedrückt werden. (Patentbl. **19**. 511. DRP. 97216. 15/7. 97.)

Alex. Morschheuser, Essen a. d. Ruhr, *Teleskop-Filterrohr*. (Patentbl. **19**. 475. DRP. 97452. 15/10. 96.)

Elektrochemie. **James D. Darling** und **Charles Leland Harrison**, Philadelphia. *Diaphragma für elektrolytische Apparate*. Um für die schmelzflüssige Elektrolyse Diaphragmen zu erhalten, die weder von dem Elektrolyten, noch von seinen Zersetzungsprodd. merklich angegriffen werden, werden die hierzu zu verwendenden Materialien (Magnesia, Calciumoxyd, Bariumoxyd oder ein Gemenge derselben) im elektr. Ofen geschm.; die so erhaltenen glasartigen Oxyde, die fast völlig unangreifbar geworden sind, werden zerkleinert und als Füllung für die Diaphragmenbehälter benutzt. Eine besonders zweckmäfsige Anordnung derselben besteht aus zwei durchlochten, in einander gehängten Eisenblechbehältern mit vollen Böden. Der Zwischenraum zwischen den beiden Behältern wird mit dem verglasten und gekörnten Oxyde ausgefüllt und der Ringraum sodann durch einen aufgelegten Ring geschlossen. (Patentbl. **19**. 482. DRP. 97166. 29/9. 97.)

Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Elektrischer Ofen*. Zum Zwecke des freien, beiderseitigen oder allseitigen Abflusses des erschmolzenen Prod. ist unter der Abstichöffnung des Ofens ein oben dachförmiges Versatzstück angeordnet, welches der Abstichöffnung derart genähert werden kann, dafs das Rohgut nicht herabfällt, sondern sich in der Böschung des Versatzstückes auf letzteres auflegt. (Patentbl. **19**. 461. DRP. 97406. 21/3. 97.)

Charles Théryc, Marseille, *Regenerierbares galvanisches Element mit Brompentachlorid als Elektrolyt*. Als Elektrolyt wird wegen seines hohen Chlorgehaltes Brompentachlorid benutzt, das in einem geschlossenen Gefäfse mit einer aus Zink, Eisen oder einem anderen, der chemischen Verb. mit Chlor fähigen Metall oder Metalloide bestehenden negativen Elektrode und einer von Kohle oder zweckmäfsiger von Platin oder einem mit Platin überzogenen Metalle gebildeten positiven Elektrode untergebracht ist. Um im Zustande der Ruhe einen Verbrauch des Elements zu verhindern, empfiehlt es sich, mit dem Batteriebehälter einen zweiten, von diesem absperrbaren Behälter zur Aufnahme des Brompentachlorids zu verbinden, aus welchem letzteres beim Arbeiten der Batterie in dem Wasser und die beiden Elektroden enthaltenden Batteriebehälter durch ein am Boden des Behälters mündendes Rohr tritt. Das erschöpfte Element kann durch Hindurchleiten des elektrischen Stromes wieder belebt werden. Das hierdurch von neuem gebildete Brompentachlorid wird durch Erwärmung des Batteriegefäfses durch ein zweites, weit in den Aufnahmebehälter hineinragendes, absperrbares Rohr in diesen getrieben. (Patentbl. **19**. 457. DRP. 97539. 27/1. 97.)

F. J. Bergmann, Neheim a. d. Ruhr, *Elektrische Ofen-Anlage*. Um eine Ersparnis an elektrischer Kraft für die Vorwärmung elektrischer Schmelzöfen zu erzielen, sind mehrere derselben derartig über einander angeordnet, dafs das Schmelzprod. des obersten Ofens durch die tiefer liegenden Ofen hindurchfliefst und diese vorwärmt. (Patentbl. **19**. 506. DRP. 97579. 9/10. 97.)

Ernest Quintaine, **Clément Lepsch** u. **Gaston Weil**, Paris, *Verfahren zum Überziehen von Aluminium mit anderen Metallen*. Die gebräuchlichen Galvanisierungsbäder für Aluminium erhalten einen Zusatz aus der Klasse der Kohlehydrate, vorzugsweise Rohrzucker, Invertzucker, Maltose, Laktose. (Patentbl. **19**. 487. DRP. 97580. 15/5. 97.)

Raoul Pierre Pictet, Berlin, *Verfahren und Apparat zur Herstellung von Calciumcarbid*. Nach dem Verf. wird der elektrische Lichtbogen ausschliefslich zur Beendigung der Rk. zwischen Kohlenstoff u. Calcium benutzt, während die Rk. selbst durch Verbrennungswärme eingeleitet wird. Zur Ausführung des Verf. bringt man das Gemisch aus Kalk u. Kohle mit einem Überschufs von Kohle in einen Schachtofen, woselbst die überschüssige Kohle durch Luft, die durch eine oder mehrere Düsen eintritt, verbrannt wird. Das so vorgewärmte Ausgangsmaterial rutscht nach unten u. gelangt daselbst in das Bereich eines Knallgasgebläses, da es auf 2300 bis

2400° C. erhitzt. Eine noch höhere Temperatur u. somit die B. des Carbids gemäfs *Bulliers* Patent 77168 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 41. u. C. **95**. I. 191) wird endlich durch die Einw. des elektrischen Bogens zwischen den am Boden des Schachtofens angeordneten Elektroden erreicht. Zum Schutz der Ofenwandung ist die Einrichtung getroffen, dafs durch die Bodenöffnung, welche einen über die Ofensohle herausragenden Rand besitzt, nicht alles Carbid abfliefsen kann. Es mufs vielmehr ein Teil davon in den ringförmigen Raum zwischen Ofenrand und Öffnungsrand zurückbleiben. (Patentbl. **19**. 501. DRP. 97711. 5/5. 96.)

Harry Crofs Hubbell und **Thomas Francis Bogland**, Elmira, New-York, V. St. A., *Elektrodenträger für tragbare galvanische Batterien mit elektrischer Lampe.* Die in den Boden eines Batteriegefäfses eingelassenen Elektrodenträger sind oben gespalten oder gegabelt und legen sich federnd dicht an die Innenfläche der ausgehöhlten daraufgestülpten Elektroden, wobei von der in dem Hohlraum derselben abgeschlossenen Luft ein Luftpolster gebildet wird, welches ein Hinaufkriegen der S. verhindert. (Patentbl. **19**. 502. DRP. 97712. 3/3. 97.)

Industriewerke Kaiserslautern, G. m. b. H., Kaiserlautern, *Galvanisches Element.* Eine mit depolarisierender M. gefüllter und unten durch eine Metallplatte verschlossener Braunsteincylinder steht auf isolierender Unterlage in einem Zinkcylinder, der an seiner Aufsenheit einen Kupferüberzug trägt und exzentrisch in einen zweiten Braunsteincylinder derart eingesetzt ist, dafs er diesen auf einer Mantellinie berührt. Der zwischen beiden verbleibende Raum ist mit depolarisierender M. gefüllt. Dieses Ineinanderschachteln kann je nach der verlangten Spannung fortgesetzt werden. (Patentbl. **19**. 479. DRP. 97713. 14/8. 97.)

Charles Pollak, Frankfurt a. M., *Formierung von Sammlerelektroden.* Die Elektroden werden vor der in gewöhnlicher Weise vor sich gehenden Formation behufs Abkürzung der letzteren mit einer dicken Oxydschicht auf elektrolytischem Wege versehen. Dies geschieht dadurch, dafs die Elektroden in elektrolytischen Zellen bei einer zwei Volt pro Zelle nicht überschreitenden Spannung vorteilhaft ohne Anwendung von Vorschaltwiderständen vorformiert werden, wodurch die B. von Superoxyd verhindert wird, und vorwiegend niedere Oxydationsstufen entstehen. (Patentbl. **19**. 479. DRP. 97821. 10/9. 97.)

Aufbereitung. **Georg Schwidtal**, Altwasser i. Schl., *Siebrost.* (Patentbl. **19**. 499. DRP. 97418. 7/10. 97.)

Wasser. **Alfred Dervaux**, Brüssel, *Verfahren und Apparat zum Auswaschen von Filtermassen.* (Patentbl. **19**. 497. DRP. 97438. 7/5. 97.)

Nitrite. **Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer**, Grünau b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Alkalinitrit aus Alkalinitrat mittels Eisenoxyduls.* Natronsalpeter (z. B. 1850 kg) wird mit Eisenoxydul (ca. 2500 kg) erhitzt, wobei eine Rk. im Sinne folgender Gleichung eintritt:

$$NaNO_3 + 3FeO = Fe_3O_4 + NaNO_2.$$

Ein Vorzug des Verff. vor analoge Reduktionsmittel benutzenden ist, dafs in dem Reaktionsprod. neben unlöslichen Eisensauerstoffverbb. fast nur, durch Extraktion leicht zu entfernendes und leicht zu reinigendes Nitrit vorhanden ist. (Patentbl. **19**. 473. DRP. 97718. 12/6. 97.)

Sulfite. **Carl Goldschmidt**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Abscheidung der organischen Körper aus der Sulfitablauge.* Die Hauptbestandteile der Ablaugen der Sulfitzellstofffabrikation sind nach den Arbeiten von Tollens (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2990. **25**. Ref. 322) Dextrose, Mannose, Xylose, Galaktose, Gerbs., kurz lauter Körper, welche Hydroxylgruppen enthalten. Man kann daher alle diese Verunreinigungen mit Benzoylchlorid nach der Methode Schotten-Baumann entfernen. Die abgeschiedenen Benzoylverbb. sollen, da sie leicht verdaulich sind, als Nähr- oder Futtermittel Verwendung finden. (Patentbl. **19**. 477. DRP. 97935. 24/10. 97.)

Schlufs der Redaktion: den 22. Aug. 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 11. 14. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hugo Kauffmann, *Studien über elektrische Schwingungen.* Es wurden die Dämpfe verschiedener organischer Verbb. in einem den Ozonisatoren ähnlichen App. der Einw. von Teslaströmen unterworfen. Dabei schlugen zuweilen Funken von eigentümlichen charakteristischen Farben durch, deren Zahl je nach der Natur der Substanz sehr stark wechselt. Viele Dämpfe leuchten unter dem Einfluſs der Schwingungen in verschiedenen Nuancen des Blau. Eine Prüfung des Verhaltens der Dämpfe von 56 Stoffen ergab, daſs vorzugsweise der in aromatischen Aminen enthaltene Stickstoff das Leuchten befördert. (Aliphatische Stickstoffverbb. sind vom Vf. nicht untersucht worden. Ref.) Es scheint das Leuchten um so stärker zu sein, je basischer das Amin ist; Tribromanilin u. Acetanilid leuchten gar nicht, p-Chloranilin schwach, Diamine stark. Cyklische Bindung des Stickstoffes verringert das Leuchten. Von den KW-stoffen leuchten solche, die mehrere Benzolkerne an einandergeschweiſst enthalten, am stärksten; die aliphatischen KW-stoffe u. KW-stoffe mit einem Benzolring flackern nur fahl auf. Der Vf. glaubt, daſs das Leuchten auf anomaler elektrischer Absorption beruht. (Z. physik. Ch. **26**. 719—27. 16/8. Stuttgart. Lab. f. allgem. Chemie.) BODLÄNDER.

R. Nasini, **F. Anderlini** und **R. Salvadori**, *Über das wahrscheinliche Vorkommen des Coroniums und anderer neuer Elemente in den Gasen der Solfatara di Pozzuoli und des Vesuvs.* Im Spektrum der argonhaltigen Gase der groſsen Solfatara di Pozzuoli konnten Vff. eine scharfe Linie bestimmen mit der Wellenlänge 531,6, die identisch sein müſste mit der bekannten Linie der Corona 1474 K, die einem noch nicht entdeckten Element, dem Coronium, zuerteilt wurde, das leichter als H sein müſste. Diese Linie ist noch nie im Spektrum irdischer Stoffe bemerkt worden. Auſserdem waren folgende Linien zu notieren: 653,5, 595,5, 536,2 und im Spektrum der Gase der Fumarolen des Vesuvs auſser der Linie 595,5 auch noch die anderen: 769,5, 631,8, 572,5, 536,5 u. 441,5. Alle diese Linien gehören weder zum Spektrum des Argons, noch des Heliums und stimmen überein oder nähern sich nur nebensächlichen Linien des Fe, K, Ti und Hg (nach EDER u. VALENTA), deren Ggw. in den Gasen ganz unwahrscheinlich ist. Die Linie 572,5 koinzidiert fast mit einer Linie des N, bildet aber die einzige sichtbare Linie des linienreichen N-Spektrums. Es handelt sich höchst wahrscheinlich, auſser dem Coronium, noch um andere neue Elemente. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7**. II. 73—74; Chem.-Ztg. **22**. 579. 20/7.) HEFELMANN.

R. Goldschmidt und **A. Reychler**, *Beitrag zum Studium der elektrischen Leitfähigkeit von Salzlösungen.* Enthält die Beschreibung eines nach dem Prinzip von KOHLRAUSCH-ARRHENIUS konstruierten Apparates zur *Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit*, welcher nur ganz geringe Mengen der zu untersuchenden Fl. erfordert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 675—84. 5/8.) STELZNER.

Felice Garelli, *Das Zinnbromid als Lösungsmittel bei kryoskopischen Bestimmungen.* Zinnbromid eignet sich für manche kryoskopische Bestimmungen gut als Lösungsmittel, weil es die starke Molekularerniedrigung von 280° zeigt. Es raucht

allerdings etwas an der Luft und zieht W. an; aber die Dämpfe diffundieren nur langsam, u. die Zers. durch W. kann durch Arbeiten in einer trockenen Atmosphäre vermieden werden. Zudem wird der Gefrierpunkt durch die geringe Zers. durch Wasserdampf nur unmerklich herabgedrückt. KAHLBAUM'sches Zinnbromid schm. bei 29,10°. Der F. kann durch Umkrystallisieren auf 29,45° gesteigert werden. Äthylenbromid, Äthylenchlorid, Bromoform, Kohlenstofftetrabromid, Jod und Brom geben die normale Molekularerniedrigung 280°. Wird die in der Litteratur angegebene Schmelzwärme von 7,16 als richtig angenommen, so ergiebt sich die theoretische Molekularerniedrigung 256,45. Wahrscheinlich ist die Schmelzwärme niedriger. Während Kohlenstofftetrachlorid u. Kohlenstofftetrabromid die normale Erniedrigung zeigen, giebt Zinnjodid u. namentlich Zinnchlorid zu grofse Werte, was wahrscheinlich auf Dissociation schliefsen läfst, jedenfalls aber die Ausscheidung fester Lgg. ausschliefst. Essigs. und Butters. ergeben zu hohe Molekulargewichte. Für erstere wurde statt 60 bei Konzentrationen von 0,3213 127,6 u. bei Konzentrationen von 3,1340 225,8 gefunden. Bei Buttersäure wurde statt 88 der Wert 180 in einem Fall gefunden, bei Methylalkohol statt 32 der Wert 66,1. Durch Multiplikation der empirischen Konstanten 0,63 in das Molekulargewicht des Zinntetrabromids erhält man für die Molekularerniedrigung den Wert 276,94, der dem gefundenen sehr nahe liegt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **7**. 27—34. 3/7.) BODLÄNDER.

Frederic Stanley Kipping und **William Jackson Pope**, *Enantiomorphie.* EAKLE (Z. Krystall. **26**. 562; C. **96**. II. 649) hat gezeigt, dafs aus einer Lg. von Natriumperjodat u. Natriumnitrat in W. sich mehr links- als rechtsdrehende Krystalle ausscheiden. WYROUBOFF (Bull. Soc. franç. Minéral. **19**. 219; C. **98**. II. 90) giebt an, dafs er aus einer wss. Lg. von Natriumsilikowolframat, $K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ nur rechtsdrehende Krystalle erhalten hat. Da die Drehung beider Salze nur im krystallisierten Zustande auftritt, nicht in Lgg., ist ein solches Resultat auffallend. Stoffe, die in Lgg. aktiv sind, geben, wenn sie im krystallisierten Zustande drehen, nur Krystalle eines Drehungssinnes. Die Vff. prüften an einer nur krystallisiert aktiven Substanz, dem Natriumchlorat, quantitativ, ob sich aus wss. Lg. rechts- und linksdrehende Krystalle in gleicher Menge ausscheiden. Von 46 Krystallisationen wurden die einzelnen Krystalle ausgelesen und auf den Drehungssinn untersucht. Von 3137 Krystallen waren 50,08 % rechtsdrehend. Es scheiden sich also durchschnittlich ebenso viel rechte als linke Krystalle aus. Bei einzelnen Krystallisationen überwogen die Krystalle der einen Art sehr erheblich. Eine Krystallisation enthielt unter 92 Krystallen 26,09, eine andere unter 53 Krystallen 77,36 rechtsdrehende Individuen. Vielleicht beruhen die Ergebnisse von EAKLE und WYROUBOFF auf solchen Zufälligkeiten, die bei Untersuchung einer gröfseren Anzahl von Krystallisationen verschwunden wären.

Es schien möglich, dafs aus Lgg., die eine in Lg. aktive Substanz enthielten, sich das Natriumchlorat vorwiegend in Krystallen eines bestimmten Drehungssinnes ausscheiden würde. Verss. mit Lgg. von 20 % Dextrose in Wasser ergaben, dafs von 2460 Krystallen aus 25 Krystallisationen 31,75 % rechtsdrehend waren. Hier zeigt sich also ein deutlicher Einfluſs des aktiven Lösungsmittels auf die Drehungsrichtung der Krystalle. Aus Lgg. mit 5 und 6 % Mannit scheiden sich 44,83 und 40,55 % rechtsdrehende Krystalle aus. Auch hier übt die Drehung des Lösungsmittels einen deutlichen Einfluſs, der um so auffallender ist, als Mannit sehr schwach dreht und seine Drehung auch durch Ggw. von Natriumchlorat in der Lg. nicht vermehrt wird. Aus Lgg. mit 2 % Dulcit wurden 51,27 % rechte Krystalle erhalten. Es beeinflufst also die chemische Enantiomorphie einer Substanz, die krystallographische Enantiomorphie einer anderen Substanz, wenn diese sich aus der gemeinsamen Lösung ausscheidet. Analog ist das Verhalten des inaktiven Gemisches von

d- und l-Natriumammoniumtartrat. Die ersten Krystallisationen aus einer Dextrose enthaltenden Lsg. bestehen hauptsächlich aus dem d-Salz. Dieses ist also in der rechtsdrehenden Lsg. weniger l. als das l-Salz, ebenso wie das rechtsdrehende Natriumchlorat darin weniger l. ist als das linksdrehende Salz. (Vergl. KIPPING und POPE Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 193. 113; C. **98**. II. 4.) (J. Chem. Soc. London **73**. 606—17. August. Nottingham und London.) BODLÄNDER.

James Walker und **John K. Wood**, *Löslichkeit isomerer Substanzen.* CARNELLEY und THOMSON (J. Chem. Soc. London **53**. 782; C. **88**. 1079) haben die Regeln aufgestellt, daſs in einer Gruppe isomerer Stoffe die Reihenfolge der Löslichkeiten dieselbe sei, wie die Reihenfolge der FF., daſs die Reihenfolge der Löslichkeiten vom Lösungsmittel unabhängig sei, und daſs auch das Verhältnis der Löslichkeiten zweier isomerer Stoffe vom Lösungsmittel unabhängig sei. Diese Regeln wurden bei den drei isomeren OxybenzoësS. nicht bestätigt gefunden. Zur Bestimmung des Gehalts der Lsgg. titrierten die Vff. mit Barytwasser unter Anwendung von Kongorot als Indikator. Der Farbenumschlag erfolgt scharf bei Neutralisation der Carboxylgruppe; die alkoh. Hydroxylgruppe ist ohne Einfluſs. Es sind von der *Salicylsäure* in 100 g W. gelöst:

Temp.	10	20	30	40	50	60	70°
	0,129	0,184	0,264	0,377	0,540	0,820	1,32 g

Die Löslichkeit in W. läſst sich durch eine logarithmische Formel ausdrücken: $\log S = 0{,}015\,56\,t - 1{,}0458$. 100 g Bzl. lösen folgende Mengen Salicyls.:

11,7	18,2	30,5	34,6	36,6	49,4	64,2°
0,460	0,579	0,991	1,261	1,430	2,380	4,40 g

Hier kann man die Löslichkeit nicht durch eine logarithmische Formel ausdrücken. 100 ccm der Lsg. in Aceton enthalten bei 23° 31,3 g Salicyls. u. 100 ccm der Lsg. in Ä. bei 17° 23,4 g.

Von der *m-Oxybenzoësäure* lösen 100 g W. bei:

13,3	18,8	24,3	30,9	36,2	51,0°
0,668	0,843	1,054	1,380	1,787	3,167 g

Die Kurve entspricht der logarithmischen Gleichung $\log S = 0{,}017\,93\,t - 0{,}4118$. Vom Bzl. l. 100 g bei:

25,0	34,1	46,0	58,0	64,0°
0,0101	0,0141	0,0234	0,0435	0,0592 g

100 ccm der Lsg. in Aceton enthalten bei 23,0° 26,0 g der S. 100 ccm der Lsg. in Ä. enthalten 9,73 g bei 17,0°.

Die Löslichkeit der *p-Oxybenzoësäure* in W. liegt zwischen den Löslichkeiten der o- und m-Säure. 100 g W. l. bei:

12,7	20,9	34,4	39,4	46,0	54,6°
0,307	0,492	0,987	1,211	1,815	2,740 g

In Bzl. dagegen ist die Löslichkeit der p-S. die kleinste. Es l. 100 g Bzl. bei:

11,0	33,0	49,0	64,0	80,0°
0,001 97	0,005 71	0,0155	0,0350	0,0660 g

Für die Lsgg. in W. gilt die logarithmische Formel $\log S = 0{,}0227\,t - 0{,}7972$. Bei 23,0° enthalten 100 ccm der Lsg. in Aceton 22,7 g Säure, und bei 17° enthalten 100 ccm der äth. Lsg. 9,43 g. Die Vergleichung der Ergebnisse zeigt, daſs keine der Regeln von CARNELLEY gilt. Die Dissociation der SS. vermag die Abweichungen nicht zu erklären.

Um die Regeln von CARNELLEY und THOMSON an Stoffen zu prüfen, die in Lsgg. weder dissociiert, noch associiert sind, wurden die Löslichkeiten von *as. Methylphenylcarbamid*, F. 82°, *Benzylcarbamid*, F. 149°, *o-Tolylcarbamid*, F. 185°, und *p-Tolylcarbamid* bestimmt. 100 ccm der gesättigten Lsgg. enthalten folgende Mengen der Carbmide in Grammen:

Lösungsmittel	Methylphenyl	Benzyl	p-Tolyl	o-Tolyl
Wasser bei 45° . . .	74,0	1,71	0,307	0,251
Aceton bei 23°	29,4	3,10	2,66	0,462
Äther bei 22,5° . . .	2,28	0,053	0,062	0,0162
Benzol bei 44,2° . . .	12,48	0,0597	0,043	0,0155

Auch hier gilt keine der Regeln von CARNELLEY und THOMSON ausnahmslos. (J. Chem. Soc. London **73**. 618—27. Aug. Dundee, Univ. College.) BODLÄNDER.

Georg W. A. Kahlbaum, *Studien über Dampfspannkraftmessungen. II.* (Vgl. Z. physik. Ch. **13**. 14; C. **94**. I. 545.) Es wurde durch besondere Verss. die Richtigkeit der von dem Vf. und seinen Schülern v. WIRKNER, WICHROWSKI, TESSA, TÖNNIES u. ARNDT angewandten Methode bewiesen. Das durch Vorlage u. Kühler von dem Kochkolben getrennte messende Barometer giebt wirklich den Druck an, unter dem die Fl. sd., ohne daſs der im Augenblick des Kochens entwickelte Dampf auf die sd. Fl. einen vom Barometer nicht registrierten Druck ausübt. Namentlich ergiebt sich aus dem Vergleich unabhängig aufgenommener Siedepunktskurven desselben Stoffes, daſs die Methode durchaus exakt ist. Dasselbe folgt bei dem Vergleich der Resultate der statischen Methode des Vf.'s mit denen, die MANGOLD nach der dynamischen Methode erhalten hat. Für *Propionsäure*, *Normalbuttersäure*, *Normalvaleriansäure*, *Normalheptylsäure*, *Isobuttersäure* und *Isocapronsäure* wurde die gesamte Dampfspannungskurve zwischen 10 und 760 mm Druck aufgenommen. Es ergiebt sich bei diesen SS. eine ausreichend gute Bestätigung des DÜHRING'schen Gesetzes, so daſs man aus der vollständigen Dampfspannungskurve einer S. die Dampfspannungskurve einer anderen S., deren Kp_{15}. und Kp_{760}. bekannt sind, berechnen kann. Indessen gilt die Formel von DÜHRING nur als Interpolationsformel, nicht als Ausdruck eines strengen Naturgesetzes. Auſser den oben angeführten neu bestimmten Siedepunktskurven wurden auch diejenigen von *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Normalcapronsäure*, *Normalcaprylsäure*, *Normalpelargonsäure* und *Normalcaprinsäure* verglichen.

Von aromatischen Verbb. wurden die folgenden Derivate, die aus dem Benzol durch Ersatz eines Wasserstoffs entstehen, untersucht, und ihre Dampfspannungskurven wurden untereinander u. mit der des *Äthylalkohols* verglichen: *Benzol*, *Brombenzol*, *Benzaldehyd*, *Phenol*, *Anilin*, *Benzonitril*, *Benzylalkohol*, *Nitrobenzol* und *Benzoësäure*. Es ergab sich in vielen Fällen, auſser dem bekannten von Bzl. u. A., eine Durchkreuzung der Dampfspannungskurven. Man erhält eine ganz andere Reihenfolge, wenn man die Verbb. nach steigendem Kp_{760}., als wenn man sie nach steigendem Kp_6. ordnet. Bei dem Vergleich der Dampfspannungskurven von *Anilin*, *Methylanilin*, *Dimethylanilin*, *Äthylanilin und Diäthylanilin* ergab sich, daſs bald eine Näherung zweier Kurven aneinander bei sinkendem, bald bei steigendem Druck eintritt. Eine Regelmäſsigkeit der KpKp., die bei Atmosphärendruck beobachtet wird, verschwindet demnach, wenn man die KpKp. bei anderen Drucken untersucht. Die Siedepunktskurven von *Acetophenon*, *Methylbenzoat* und *Benzoylchlorid* wurden verglichen, um die Regel von H. SCHRÖDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1312) zu prüfen, nach welcher die Gruppen $COCH_3$, $COOCH_3$ und COCl den gleichen Einfluſs auf den Kp. besitzen. Auch hier zeigte sich, daſs das, was für einen Druck gilt, bei anderen Drucken nicht stattfindet.

An dem *Toluol* und den folgenden Stellungsisomeren: *o-, m- und p-Kresol, o-, m- und p-Toluidin, o- und p-Dimethyltoluidin, o- und p-Nitrotoluol* sollte geprüft werden, ob wenigstens für Stellungsisomere das VOLTA-DALTON'sche Gesetz gilt, daſs gleiche Druckabnahme gleiche Abnahme des Kp. verursacht. Ein Parallelismus der Siedepunktskurven zeigt sich im allgemeinen nur bei solchen Isomeren, deren KpKp. nicht sehr weit auseinander liegen. In anderen Fällen, z. B. bei o- u. p-Dimethyltoluidin, ist der Unterschied der Kp_5. 20,2°, der Kp_{760}. 24,7°. Der Stoff mit höherem Kp. zeigt auch die gröſsere Abnahme des Kp. bei der Druckverminderung. Es wurden ferner die Siedepunktskurven bestimmt für *Trimethylenbromid, Propylenbromid, o- und m-Chloranilin, α-Chlornaphtalin und α-Bromnaphtalin.*

Aus allen Unterss. ergiebt sich, daſs das Aufsuchen von Regelmäſsigkeiten in den Kpp. ein vergebliches Bemühen ist, weil das, was für den zufälligen Druck von 760 mm gilt, bei anderen Drucken nicht mehr stattfindet. Etwas mehr Berechtigung hätte es, die gleichen Druckabnahmen entsprechenden Siedetemperaturabnahmen zu vergleichen. Hierbei findet man zwar gewisse Regelmäſsigkeiten, die aber immer von Ausnahmen unterbrochen werden. In einer Tabelle stellt der Vf. die Differenzen zusammen, die sich ergeben, wenn man von den Abnahmen der KpKp. eines Stoffes, des Diäthylanilins, zwischen 760 mm und 350, 33 und 10 mm, die Abnahmen der KpKp. anderer Stoffe in den gleichen Druckintervallen abzieht. Dabei ergab sich, daſs die Kurven der fetten Stoffe wesentlich flacher verlaufen, als die der aromatischen Verbb., auch dann, wenn dieselben einen gleichen oder einer höheren Kp. zeigen. Im allgemeinen verläuft keine Kurve der fetten Stoffe auch nur annähernd irgend einer Kurve der aromatischen Stoffe parallel. Die Regel, daſs bei Gliedern derselben Gruppe die Steilheit der Kurve mit dem Siedepunkt zunehme, bestätigt sich keineswegs ausnahmslos.

Zum Zwecke eines Vergleiches der Siedepunktsänderungen bei wechselndem Druck mit den spektrischen Konstanten wurden die D. u. die Brechungsindizes für die Linien α, D, β und γ bei 20,0° für die folgenden Stoffe ermittelt:

	D^{20}_4.		D^{20}_4.
n-Butylalkohol	0,80978	m-Toluidin	0,98912
Trimethylenbromid . .	1,97746	Dimethyl-o-toluidin . .	0,92859
Propylenbromid . . .	1,93326	Dimethyl-p-toluidin . .	0,92870
Nitrobenzol	1,20328	o-Chloranilin	1,21253
Methylanilin.	0,98912	m-Chloranilin	1,21564
Äthylanilin	0,96315	α-Chlornaphtalin . . .	1,19382
Diäthylanilin	0,93507		

An diesen u. anderen Stoffen, für welche die Angaben der Litteratur entnommen wurden, wurde geprüft, welcher Zusammenhang in homologen Reihen zwischen der nach der n^2-Formel ausgedrückten Dispersion u. der Abnahme der KpKp. bei sinkendem Druck bestehe. Es ergab sich deutlich ein Wachsen der Dispersion bei zunehmenden Differenzen Kp_{760}. $-Kp_{50}$. oder Kp_{760}. $-Kp_{10}$. sowohl bei aliphatischen Alkoholen, Säuren und Estern, als bei aliphatischen KW-stoffen und Aminen u. bei Halogenderivaten der KW-stoffe. Ausnahmen fehlen nicht, sind aber weit seltener, als die Fälle, in denen die Regel Bestätigung findet. (Z. physik. Ch. **26**. 577—658. 16/8. Basel. Physik.-chem. Lab.) BODLÄNDER.

H. Pélabon, *Über die Dissociation des Selenwasserstoffs* (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 401; **124**. 360; C. **95**. II. 709; **97**. I. 578). Wenn man flüssiges Selen in einer Atmosphäre von Wasserstoff und Selenwasserstoff erhitzt, so werden beide Gase aufgelöst und beim Erstarren unter Spratzen ausgeschieden. Der Selen-

wasserstoff ist in dem flüssigen Selen leichter l., als der Wasserstoff. Nach dem Abkühlen enthält daher infolge des Spratzens das Gas mehr Selenwasserstoff, als dem Gleichgewicht mit dem Wasserstoff und dem flüssigen Selen bei der höheren Temperatur entspricht. Man kann den hierdurch bei der Unters. dieser Gleichgewichte entstehenden Fehler sehr klein machen, wenn man die Menge des flüssig zurückbleibenden Selens möglichst klein wählt. Die Unters. der Gleichgewichte zwischen Selen, Wasserstoff u. Selenwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen erfolgte durch plötzliches Abkühlen der Röhren, in denen die Unters. vorgenommen worden war, Messung des Gasgemenges und Absorption des Selenwasserstoffs durch Kalilauge. Nur bei Temperaturen oberhalb 320° kommt man zu demselben Gleichgewicht, wenn man vom Selenwasserstoff, wie wenn man von Selen und Wasserstoff ausgeht. Das Verhältnis des Partialdruckes des Selenwasserstoffs zum Gesamtdruck des Gasgemenges steigt von 0,234 bei 320° auf etwa 0,41 bei 575° und fällt bei weiterer Erwärmung bis 660° auf 0,385—0,395. Es ist nicht von Vorteil, die Versuchstemperatur noch weiter zu erhöhen, weil dann beim schnellen Abkühlen das Gleichgewicht sich beim Durchgang durch die tieferen Temperaturen verschiebt, so daſs man nicht die der höchsten Temperatur entsprechende Zus. des Gemenges erhält. Es ist eben bei höheren Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit gröſser, als die Abkühlungsgeschwindigkeit. Aus der Änderung des Gleichgewichtes mit der Temperatur berechnet sich die Bildungswärme des Selenwasserstoffs zu 17 300 cal., während etwa 18 000 der experimentelle Wert ist. Die Vermehrung des Druckes steigert die bei einer gewissen Temperatur gebildete Menge Selenwasserstoff nur wenig. Der Einfluſs der Druckvermehrung ist um so geringer, je höher die Temperatur ist. Dieses experimentelle Ergebnis findet seine Deutung darin, daſs von den reagierenden Stoffen das Selen nur sehr wenig flüchtig ist, während der Selenwasserstoff etwas stärker komprimierbar ist, als der Wasserstoff, der dem Boyle'schen Gesetz folgt. Bei höherer Temperatur nimmt auch beim Selenwasserstoff die Abweichung vom Boyle'schen Gesetz ab.

Unterhalb 320° erhält man scheinbare Gleichgewichte, insofern die Zus. des Gasgemisches sich nicht mehr ändert, nachdem sich eine gewisse Menge Selenwasserstoff gebildet oder zers. hat. Die Zus. der Gasgemenge, die gleicher Temperatur ausgesetzt waren, ist aber eine andere, wenn man vom Selenwasserstoff, als wenn man von Selen und Wasserstoff ausgeht. Im ersteren Falle ist das Verhältnis des Selenwasserstoffs zum Gesamtgas gröſser, als im letzteren. Die beiden Werte des scheinbaren Gleichgewichtes nähern sich um so mehr, je näher die Temperatur an 320° liegt. Duhem hat für diese „falschen Gleichgewichte" eine Theorie aufgestellt, die sich den Erfahrungen anpaſst. Wenn man Selen mit Wasserstoff in einen ungleichmäſsig erwärmten Raum bringt, so erfolgt an der heiſsesten Stelle die B. von Selenwasserstoff. Das Gas diffundiert dann in die kälteren Teile des Rohres, in denen es sich nicht zers., weil die Geschwindigkeit der Zers. bei der niedrigen Temperatur zu klein ist. Gelangt der Selenwasserstoff dann durch Diffusion in wärmere Teile des Rohres, so zers. er sich unter Abscheidung von Selen. Man kann mithin Selen in einer Wasserstoffatmosphäre so destillieren, daſs sich in den kältesten Teilen eines Rohres, die sich zwischen den beiden höher erwärmten Enden befinden, kein Selen absetzt, indem das Selen in Form von Selenwasserstoff von dem einen Ende nach dem anderen durch Diffusion transportiert wird und sich in dem zweiten Ende, in welchem die Temperatur hoch genug ist, um die Zers. zu bewirken, aus dem Selenwasserstoff abscheidet. Diese theoretische Folgerung wurde durch den Versuch bestätigt. (Thèses présentées à la fac. des sc. de Bordeaux. Paris **1898**; Z. physik. Ch. **26**. 659—89. 16/8.) Bodländer.

Th. W. Richards, *Die Übergangstemperatur des Natriumsulfats, ein neuer Fixpunkt in der Thermometrie.* Glaubersalz läſst sich sehr leicht durch Umkrystalli-

sation so reinigen, daſs seine Übergangstemperatur ganz konstant bleibt. Man erhält bessere Resultate, wenn man den Schmelzpunkt, als wenn man den Erstarrungspunkt bestimmt. Eine Veränderung der Mengenverhältnisse von Anhydrid u. festem Hydrat übt keinen Einfluſs auf das Resultat aus. Der Übergangspunkt liegt bei 32,484°, bezogen auf das Quecksilberthermometer. Er kann bequemer als der F. u. Kp. des W. zur Kalibrierung von Thermometern verwandt werden. Es ist zweckmäſsig, den Thermostaten, in dem man die Bestimmung vornimmt, etwa $^1/_2$° über den Übergangspunkt zu erwärmen. (Z. physik. Ch. **26**. 690—98. 16/8. Cambridge.) BODLÄNDER.

Arthur A. Noyes, *Über die Zuverlässigkeit der mittels der elektrischen Leitfähigkeit bestimmten Dissociationswerte.* VAN LAAR (Z. physik. Ch. **25**. 79; C. **98**. I. 653) hat zu zeigen versucht, daſs man bessere Werte für die Lösungswärmen von Salzen erhält, wenn man die theoretische Verdünnungsformel von OSTWALD der Berechnung der elektrolytischen Dissociation zu Grunde legt, als wenn man die empirische Formel von VAN'T HOFF annimmt. Die Leitfähigkeit sei kein gutes Maſs der elektrolytischen Dissociation. Der Vf. weist nach, daſs die von VAN LAAR für die Lösungswärme aufgestellte Formel fehlerhaft ist. Es wird mit Hilfe eines Kreisprozesses eine neue einwandsfreie Formel für die Lösungswärme aufgestellt. Die nach ihr berechneten Werte stimmen mit den gefundenen bei den Silbersalzen der Essigs., Propions. und Isobutters. weit besser überein, wenn man das VAN'T HOFF'sche, als wenn man das OSTWALD'sche Verdünnungsgesetz anwendet. Daſs die Inversionsgeschwindigkeit durch Salzs. in Alkohol-Wassergemischen verschieden ist von der Inversionsgeschwindigkeit in reiner wss. Lsg., obwohl die aus der Leitfähigkeit bestimmte Dissociation dieselbe ist, kann nicht als Beweis gegen die Anwendbarkeit der Leitfähigkeit zur Bestimmung der Dissociation angesehen werden, weil die Inversionsgeschwindigkeit doch auſser von der Konzentration der H-Ionen auch von der Konzentration der reagierenden Stoffe abhängig ist, und die Konzentration des W. in den A.-Wassergemischen kleiner ist als in rein wss. Lsgg. Wenn die JOULE'sche Wärme an den Elektroden die Bestimmung der Leitfähigkeit beeinflussen würde, müſste die Leitfähigkeit von der Stromstärke abhängig sein, was nicht der Fall ist. Bei Chlorkalium stimmen die aus den Gefrierpunktserniedrigungen bestimmten Dissociationswerte mit den aus den Leitfähigkeiten berechneten sehr gut überein. Allerdings besteht bei Chlornatrium ein unerklärter Unterschied zwischen den auf beiden Wegen erhaltenen Zahlen. Dagegen stimmen bei Thalliumsalzen die aus der Löslichkeitserniedrigung berechneten Zahlen gut mit denen überein, die aus den Leitfähigkeiten erhalten werden, so daſs die Leitfähigkeit als gutes Maſs der Dissociation angesehen werden kann. (Z. physik. Ch. **26**. 699—710. 16/8. Boston. Massachusetts Inst. of Technology.) BODLÄNDER.

Alexander v. Hemptinne, *Einfluſs der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.* Es wurde die Geschwindigkeit der Oxydation von Jodkalium in sauren Lsgg. durch den Luftsauerstoff untersucht. Die Temperatur und die Konzentration des Jodids üben sehr erheblichen Einfluſs. Bleiben beide konstant, so wirkt in normaler Lsg. Salzs. am stärksten; es folgen Schwefels., Oxals., Essigsäure. Die Geschwindigkeit ist aber nicht proportional der Dissociation der drei SS. Bei Essigs. wurde der Einfluſs der Konzentration zwischen 0,6 und 95% untersucht. Wegen der Änderung der Natur des Lösungsmittels kann das Massenwirkungsgesetz natürlich keine Anwendung finden. Aus dem gleichen Grunde sind auch die Verss. mit Schwefels. von hohen Konzentrationen ohne einfache Ergebnisse geblieben. Hier kommt noch hinzu, daſs die konz. Schwefels. durch den Jodwasserstoff bis zum Schwefelwasserstoff reduziert wird. Bei geringen Konzentrationen ist die Oxydationsgeschwindigkeit der Leitfähigkeit proportional, bei höherer ist sie der Konzentration proportional, von 40—50% nimmt sie stärker zu als die Konzentration. Ähnliches

ergaben Verss. mit Salzs. — Die Auflösungsgeschwindigkeit von Eisen in Schwefels. und Salzs. ergab gleichfalls keine einfachen Beziehungen. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **35**. 869—85; Z. physik. Ch. **26**. 728—38. 16/8.) BODLÄNDER.

Eyvind Bödtker, *Theorien der elektrolytischen Dissociation und ihre Bedeutung für die praktische Chemie.* In einem Vortrage giebt der Vf. eine sachgemäfse Darlegung der modernen Theorie der Lsgg., insbesondere des Massenwirkungsgesetzes, des osmotischen Druckes und der gewöhnlichen und elektrolytischen Dissociation. Es werden daran, im Anschlufs an die Darlegungen von OSTWALD u. KÜSTER, die Deutungen wichtiger chemischer Rkk. geknüpft, namentlich der Fällungen durch Schwefelwasserstoff, der Farbenumschläge der Indikatoren, der Neutralisation u. des Verhaltens komplexer Salze. (Nyt Tidsskrift for Fysik og Kemi **1898**. 11—29. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Albert Lévy und **H. Henriet**, *Die Kohlensäure der Atmosphäre.* Die in der früheren Arbeit (S. 254) angegebene Umwandlung von gasförmigen C-Verbb. in CO_2 bei Einw. von KOH und O ist nur bei längerer Dauer der Einw. eine vollständige. Hierdurch werden die Differenzen, welche von den verschiedenen Chemikern bei der Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Luft erhalten wurden (zwischen 25 u. 100 l CO_2 pro 100 cbm Luft) erklärlich. Bei kurzer Einw. von KOH auf Luft, z. B. beim langsamen Durchleiten, wird nur die wirklich vorhandene CO_2 gebunden. Sammelt man aber die von der CO_2 befreite Luft im Kolben und läfst 2 Stdn. lang KOH auf dieselbe einwirken, so konstatiert man, dafs sich neue Mengen CO_2 gebildet haben, welche an verschiedenen Tagen verschieden grofs sein können. An einigen Tagen fanden Vff. 2, 3 oder 4 l pro 100 cbm Luft, an anderen Tagen bis 70 l von durch die längere Einw. der KOH neu gebildeter CO_2. Jeden Tag fangen Vff. zur gleichen Zeit am gleichen Orte 1 m über dem Erdboden Luft in zwei tarierten Ballons auf. Nachdem die KOH mit der Luft des ersten Ballons 10 Minuten lang in Berührung gewesen ist, wird titriert; nach 2 Stdn. wird die Bestimmung mit dem zweiten Ballon vorgenommen. Bei diesen beiden Bestimmungen werden die oben angegebenen wechselnden Differenzen erhalten. Die an den verschiedenen Tagen gefundenen Resultate werden von den Vff. in einer Tabelle mitgeteilt. Aus diesen Differenzen werden sich wichtige Aufklärungen über die Menge der C-haltigen Gase in der Luft, deren Ggw. für die Hygiene von Interesse ist, ergeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 353—55. [16/8.*].) HESSE.

W. Ramsay u. **M. W. Travers**, *Über die Begleiter des Argons.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1762; C. **98**. II. 81.) 18 l Argon wurden mit Hilfe fl. Luft verflüssigt. Das nicht verflüssigte Gas wurde abgesaugt und nach den von RAMSAY früher angegebenen Methoden von chemisch reagierenden Gasen befreit. Das Gas hat ein charakteristisches Spektrum. Die Dichte des Gases ist 14,67. Vielleicht hat es im reinen Zustande die Dichte 10 und besteht dann aus 53,3% des neuen Elementes und 46,7% Argon. Das Element wird als *Neon* bezeichnet. Es wird in der Vakuumröhre von der rotglühenden Aluminiumkathode leicht aufgenommen. Die Röhre giebt ein freurig rotes Licht, das allmählich in glänzendes Orange übergeht, wie es bei keinem anderen Gase erscheint. — Bei der Verflüssigung des Argons entsteht auch ein weifser, fester Körper, der weniger flüchtig ist als Argon. Der Körper enthält ein neues gasförmiges Element, das *Metargon*. Das Gas hat die Dichte 19,87. die von der des Argons merklich verschieden ist. Nach dem Verhältnis der spezifischen Wärmen ist das Gas einatomig. Krypton wurde bei der Gewinnung des Metargons nicht beobachtet. Es scheint flüchtiger als Metargon u. bei der Tempe-

ratur der sd. Luft fl. zu sein. (Z. physik. Ch. **26**. 564—67. Juli; Proc. Royal Soc. London **63**. 437—40. 29/7. [16/6.*].) BODLÄNDER.

James Dewar, *Metargon.* Der Vf. hat selbst 250 ccm Argon mit Hilfe von fl. Luft verflüssigt und darin keinen festen Körper und keine Trübung beobachtet. Er bezweifelt, daſs ihm 1% eines fremden Gases, das sich zu einem festen Körper kondensiert, hätte entgehen können. (Chem. News **78**. 70—71. 5/8.) BODLÄNDER.

C. Montemartini, *Über die Reaktion zwischen Phosphor und Salpetersäure.* Bei der Einw. von HNO_3 auf Phosphor bildet sich, wie schon PERSONNE und MAUMENÉ beobachtet haben, neben anderen Reduktionsprodd. der HNO_3 auch NH_3. Vf. läſst nun überschüssige HNO_3 von verschiedenen Konzentrationen (17,3%, 28,3% und 68,0%) auf Phosphor bis zur völligen Lsg. desselben einwirken und miſst die Menge des gebildeten Ammoniaks. Hierbei ergiebt sich, daſs bei niedriger Konzentration der HNO_3 der Phosphor nur in vielen Tagen, bei hoher Konzentration der HNO_3 dagegen rasch gel. wird. Im ganzen verläuft die Rk. auch unter durchaus gleichen Bedingungen nicht immer gleichartig. Die höchste Ammoniakmenge (bis zu 0,08 g für 1 g Phosphor) wird bei mittlerer Konzentration der HNO_3 entwickelt. Sowohl bei niedrigerer als bei höherer Konzentration wird weniger NH_3 gebildet. (Gaz. chim. ital. **28**. I. 397—402. 30/7. [7/6.] Rom. Chem.-pharm. Univ.-Inst.) FROMM.

Wilhelm Nagel, *Über Wasserstoffsuperoxyd.* Um aus dem im Handel befindlichen unreinen H_2O_2-Lsgg. (auch die als „medizinale" bezeichneten Präparate enthalten wechselnde Mengen von Bariumsalzen) reine konzentrierte Lsgg. von H_2O_2 zu bereiten, werden die Handelspräparate zuerst auf dem Wasserbade u. dann durch Dest. im Vakuum konzentriert. Durch Ausschütteln dieser konz. unreinen Lsgg. mit Ä., wobei der gröſste Teil H_2O_2 in den Ä. übergeht, und durch Abdestillieren des Ä. erhält man chemisch reine H_2O_2-Lsgg. von beliebiger Konzentration, welche, etwas angesäuert u. vor Licht geschützt am kühlen Orte aufbewahrt, lange Zeit ohne Zers. haltbar sind. (Pharm. Ztg. **43**. 556. 3/8. München.) v. SODEN.

James Locke u. **Alfred Austell**, *Die Einwirkung von Schwefel auf metallisches Natrium.* Es wurde Natrium unter sd. Toluol geschmolzen, u. es wurden dazu Lsgg. von 1, 2, 3, 4 und 5 Atomen Schwefel in Toluol auf 2 Atome Natrium gegeben. Nach längerer Erhitzung am Rückfluſskühler auf 110° zeigte sich, daſs die Prodd. aus 2 Atomen Natrium mit 1 und 2 Atomen Schwefel noch metallisches Natrium enthielten u. farblos waren, während die Prodd. aus 4 und 5 Atomen Schwefel kein Natrium, aber freien Schwefel enthielten. Das Prod. aus 3 Atomen Schwefel mit 2 Atomen Natrium enthielt keinen freien Schwefel u. nur Spuren von metallischem Natrium. Daraus folgt, daſs bei 110° aus Natrium u. Schwefel nur die Verb. Na_2S_2, nicht aber das Monosulfid Na_2S entsteht. Auch bei dem Kp. des Naphtalins, 218°, entsteht hauptsächlich das Trisulfid. In beiden Fällen scheint sich daneben auch eine kleine Menge der Verb. Na_2S_4 zu bilden. (Amer. Chem. J. **20**. 592—94. Juli. New-Haven, Conn.) BODLÄNDER.

Edward Divers, *Die Verbindung von Ammoniumnitrat mit Ammoniak.* Der Vf. hat schon 1873 nachgewiesen, daſs Ammoniumnitrat Ammoniak nur kondensiert, wie ein hygroskopisches Salz das W., und daſs die Fl. nur eine Lsg. des Salzes in fl. Ammoniak von wechselnder Zus. und nicht eine Verb. beider Stoffe ist. Diese Ansicht, welche von RAOULT und TROOST bestritten worden war, ist von KURILOFF (Z. physik. Ch. **25**. 107; C. **98**. I. 655) bestätigt worden. (Z. physik. Ch. **26**. 430 bis 432. 29/7.) BODLÄNDER.

G. Arth, *Vorkommen von kaustischem Kalk in einem alten Mauerwerk.* In einer bereits gegen Ende des 16. Jahrhunderts errichteten Bastion zu Nancy fand

sich im Inneren des Mauerwerkes gelöschter Kalk, der drei Jahrhunderte überdauert hat, ohne auszutrocknen oder CO_2 anzuziehen; seine Zus. war die folgende: Sandkörner: 0,56%, Calciumhydroxyd: 57,55%, CO_2: 0,016%, Al_2O_3 + Fe_2O_3: 1,90%, W.: 39,974%. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 717—18. 5/8. Chem. Inst. der Univ. Nancy.) STELZNER.

José Rodriguez Mourelo, *Über die Zusammensetzung der phosphoreszierenden Strontiumsulfide.* Vf. spricht eingehender über die zur Darst. der phosphoreszierenden Strontiumsulfide angewandten Ausgangsmaterialien (Cölestin, Strontianit und künstl. $SrCO_3$) und deren Verunreinigungen. — Früher hat Vf. über die Einw. von H_2S auf Strontianit oder $SrCO_3$ bei Rotglut berichtet. Nimmt man hierbei reine Ausgangsmaterialien, ganz trockenes H_2S, erhitzt stark und kühlt langsam ab, so kann man ein reines, weifses, granuliertes Strontiumsulfid gewinnen, welches nicht phosphoresziert. Erhitzt man dasselbe 3 Stdn. lang in einem Tiegel auf lebhafte Rotglut, so entsteht ein phosphoreszierendes, 0,87% Strontiumsulfat enthaltendes Produkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 229—31.) HESSE.

U. Alvisi, *Neue Untersuchungen über die Bildung von rotem Quecksilbersulfid auf nassem Wege.* Durch Suspendieren in gelbem Schwefelammonium wird die Verb. $Hg(C_2H_5S)_2$ sofort, die Verb. $HgCl(C_2H_5S)$ etwas langsamer, noch langsamer die Verb. $HgCl_2(C_2H_5)_2S$ u. am langsamsten HgCl in rotes Quecksilbersulfid verwandelt. Die letzterwähnten zwei Substanzen gehen bei dieser Behandlung zuerst in eine labile schwarze Verb. über. Wird Äthylmerkaptid, in W. suspendiert, mit H_2S behandelt, so geht es gleichfalls in rotes Quecksilbersulfid über, indem Äthylmerkaptan abgespalten wird. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7**. II. 97—98. Lab. di Chim. applicata ai materiali di costruzione d. R. Scuola degli Ingegneri.) FROMM.

A. Lottermoser und **E. von Meyer**, *Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers.* (II. Mitteilung.) Aus früher mitgeteilten Verss. (J. pr. Chem. [2] **56**. 241; C. 98. I. 86) ging hervor, dafs je nach der Stärke (Affinitätsgröfse) der SS. geringere oder gröfsere Mengen erforderlich sind, um kolloidales Silber in molekulares umzuwandeln. Auch die Zeit der Einw. der S. ist von grofsem Einfluſs auf die Umwandlung des kolloidalen Silbers. Um den Einfluſs der Zeit festzustellen, wurde zu der Lsg. kolloidalen Silbers von bekanntem Gehalt auf einmal die abgemessene Menge S. hinzugefügt und die Zeit beobachtet, welche bis zur völligen Umwandlung des kolloidalen Silbers in unl. verging. Der Endpunkt der Rk. liefs sich dadurch erkennen, dafs man einen Tropfen der Lsg. auf eine Glasplatte auftrug und durch denselben auf ein weifses Papier blickte. Sobald die Ausscheidung feiner Silberteilchen sich deutlich bemerken liefs, wurde die Zeit notiert. Die in einer Tabelle mitgeteilten Verss., die mit verschieden starker Schwefels. ausgeführt wurden, ergaben, dafs die Zeit, die zur Umwandlung des kolloidalen Silbers nötig ist, abhängig ist von der Säuremenge und der Konzentration der Lsgg. Bei annähernd gleicher Konzentration ist um so mehr Zeit nötig, je weniger S. vorhanden ist. Die Mengen der S., welche die Umwandlung in der gleichen Zeit herbeiführen, stehen im umgekehrten Verhältnis der Konzentration der Lsgg.

Vff. ergänzen ihre früheren Angaben über die Ausfällung des kolloidalen Silbers durch Schwermetallsalze: Sämtliche reduzierbare Metallchloride bilden Chlorsilber und gehen selbst in Chlorüre über, während ein Teil des Silbers stets als unl. abgeschieden wird. Sind die Lsgg. von kolloidalem Silber und Metallchlorid beide stark verd., so tritt oft der Fall ein, dafs sich die schwer oder nicht ll. Chlorüre, sowie das Chlorsilber nicht ausscheiden, sondern in kolloidaler Form bleiben. Dies wurde besonders bei der Wechselwirkung der Lsgg. von Quecksilberchlorid u. kolloidalem Silber beobachtet; sowohl das Chlorsilber wie das Quecksilberchlorür wurden dabei in kolloidalem Zustande erhalten.

Kolloidales Jodsilber scheint für einzelne therapeutische Zwecke geeignet zu sein; in der Photographie hat es sich — gleich dem kolloidalen Brom- u. Chlorsilber — nicht bewährt. (J. pr. Chem. [2] **57**. 540—43. 30/7. [Juli.] Dresden. Organ. Lab. Techn. Hochschule.) ROTH.

E. Rubénovitch, *Einwirkung von reinem Phosphorwasserstoff auf Kupfersulfat.* Bei der Einw. von PH_3 auf Kupfersulfatlsg. erhielt ROSE (POGG. Ann. **14**. 188; **24**. 320) einen schwarzen Nd. der Formel Cu_2P_2; der Vf. gewann beim Arbeiten unter völligem Abschluſs der Luft ein gleichfalls schwarzes Prod., jedoch der Zus. $Cu_5P_2 \cdot H_2O$, das sich im Sinne der Gleichung bildete:

$$10CuSO_4 + 5PH_3 + 6H_2O = 2Cu_5P_2 \cdot H_2O + H_3PO_4 + 10H_2SO_4.$$

Dieser Körper beginnt von 80° ab, W. zu verlieren und wird bei 150° völlig wasserfrei, wobei er sich rotbraun färbt; das Hydrat oxydiert sich sehr langsam, die wasserfreie Verb. jedoch sehr schnell an der Luft; beim Zutritt des Luftsauerstoffs zu der Lsg., in welcher das Kupferphosphid gefällt wurde, tritt leicht Abscheidung von metallischem Cu u. B. von H_3PO_4 ein; Schwefels. löst unter Entw. von PH_3; Salpeters. u. Br greifen leicht an; $KMnO_4$ wird reduziert. — In der Verb. $Cu_5P_2.H_2O$ kann entweder ein Hydrat des von GRANGER bei der Einw. von Phosphordampf auf Cu erhaltenen Phosphorkupfers, Cu_2P_2, oder aber das Hydrat einer Verb. von Cupri-, Cu_3P_2, und Cuprophosphid, Cu_3P, vorliegen, da sich beim Arbeiten bei 0° die Entstehung von Cuprosulfat nachweisen ließ. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 270 bis 273. 1/8. Lab. von JOANNIS. Faculté des Sciences.) STELZNER.

E. Winterstein, *Über die Herstellung reiner Phosphorwolframsäure.* Das in der analytischen Praxis viel gebrauchte Präparat wird wie folgt dargestellt: 4 kg reines, möglicht carbonatfreies Natriumwolframat werden in 4 l h. W. gel., nach erfolgter Lsg. fügt man 1 kg kryst. ammoniakfreies Na_2HPO_4 hinzu und sd. die Fl. so lange, bis das Phosphat völlig gel. ist. Die noch w., alkal. Fl. wird nun mit einem Gemisch von 1 l W. und 1 l englischer H_2SO_4 schwach angesäuert, die sehr schwachsaure Fl. bis zur dünnen Krystallhaut eingedampft. Man läßt nun die Fl. 24 bis 36 Stdn. ruhig stehen, durchstößt dann die aus Glaubersalzkrystallen bestehende Ausscheidung, gießt die sirupöse Fl. ab und seiht dieselbe event. von noch ausgeschiedenem Glaubersalz ab; sie zeigt D. 1,8—2. Zur Reinigung nach DRECHSEL bringt man in einen großen Scheidetrichter 200—300 ccm der öligen S., schichtet das doppelte Volum Ä. darauf u. fügt eine gut gekühlte, annähernd 70%ig. H_2SO_4 hinzu, indem man jeweils gut durchschüttelt. Bald fallen schwere, hellgelbe, ölige Tropfen, eine äth. Lsg. von Phosphorwolframs., herunter, die man abfließen läßt. Man setzt das Ausäthern fort, bis keine ölige Ausscheidung mehr erfolgt. Die vereinigten äth. Lsgg. werden nun nochmals mit Ä. unter Wasserzusatz extrahiert. Das Ätherextrakt wird im Dampfstrom aus dem Wasserbad destilliert; in die dunkel gefärbte, noch w., vom Ä. möglichst befreite Fl. leitet man so lange Cl ein, bis die Lsg. hellgelb geworden ist. Nach dem Erkalten kryst. ein großer Teil der Phosphorwolframs. aus; der Rest wird durch Konzentration der Mutterlauge erhalten. Aus 4 kg Wolframat wurden 2,3 kg kryst. S. erhalten. (Chem.-Ztg. **22**. 539. 6/7. Zürich. Agrikult.-chem. Lab. d. Polyt.) HEFELMANN.

James Locke und **Gaston H. Edwards**, *Über einige Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums.* Vanadihydroxyd wurde durch Reduktion von Vanadyldichlorid, $VOCl_2$, mit Natriumamalgam im Wasserstoffstrome u. Fällung mit Ammoniak dargestellt. Vanadisalze wurden aus dem Hydroxyd unter sorgfältigem Ausschluſs der Luft bereitet. Das *Vanaditrichlorid*, $VCl_3 \cdot 6H_2O$, bildet sehr hygroskopische, anscheinend rhombische Krystalle, ll. in A. und Ä. Auf Zusatz von Chlorkalium

zur Lsg. in Salzs. entstehen Krystalle, die heller grün sind als Vanadinchlorid und die Formel $KVCl_4$ zu besitzen scheinen. Vanadibromid, $VBr_3 \cdot 6H_2O$, ist dem Chlorid sehr ähnlich, ll. in A. und Ä., hygroskopisch und wird durch W. hydrolysiert. *Kaliumvanadicyanid*, $K_3V(CN)_6$, wurde aus dem Trichlorid durch Zusatz von Cyankalium erhalten u. durch A. aus der Lsg. gefällt. Das Salz bildet grofse, scheinbar rhombische, aber schief auslöschende Krystalle, die den analogen Salzen anderer Sesquioxyde isomorph zu sein scheinen. Das Salz ist in W. ll., in A. unl. In rein wss. Lsg. zers. es sich unter Abscheidung von Vanadicyanid. Beständiger ist es in Ggw. von überschüssigem Cyankalium. Die Doppelcyanide der allgemeinen Formel $K_3M(CN)_6$ nehmen in der Reihenfolge V, Cr, Mn, Fe, Co an Beständigkeit zu; Aluminium, welches von diesen Metallen das geringste Atomgewicht besitzt, bildet gar kein Doppelcyanid. Es nimmt also die Tendenz zur B. von Doppelsalzen dieses Typus mit zunehmendem Atomgewicht des Metalles M zu. Das Kaliumvanadicyanid giebt mit Salzen des Ferroeisens einen rotbraunen, des Kadmiums u. Kupfers einen gelben, des Nickels einen purpurfarbenen und des Mangans einen grüngelben Nd. Silber- und Merkurisalze werden reduziert. Durch Alkalien wird das Kaliumvanadicyanid beim Kochen unter Abscheidung des Vanadihydroxyds zersetzt. Die freie Vanadicyanwasserstoffs. existiert nicht; ihr Ammonium- und Natriumsalz existieren anscheinend nur in Lsg. Zu einer alkoh. Lsg. von Kaliumrhodanid wurde Vanadichlorid in wenig W. gegeben. Es fiel Chlorkalium aus, aus der Lsg. wurden dunkelrote Krystalle von *Kaliumvanadirhodanid*, $K_3V(CNS)_6 \cdot 4H_2O$, erhalten. Das Salz ist sll. in A. und W., aber nur bei Ggw. von überschüssigem Rhodankalium beständig. Es unterliegt weit langsamer als andere Vanadisalze der Oxydation an der Luft. (Amer. Chem. J. **20**. 594—606. Juli. New-Haven, Conn.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

L. Brugnatelli, *Krystallographische und optische Untersuchung des Oxydimethylnaphtols (1·4·2·3)* $C_{12}H_{12}O_2$. Dargestellt von CANNIZZARO und ANDREOCCI (vgl. **26**. I. 925). Krystallisiert aus Essigäther. F. 104—105°. Triklin, 0,8797 : 1 : 0,7877, bc = 90° 18′, ac = 98° 22′, ab = 54° 31. Gelbliche, durchsichtige, tafelige oder prismatische, glasglänzende, stark negativ doppelbrechende Krystalle mit vollkommener Spaltbarkeit nach (001). (Gaz. chim. ital. **26**. I. 22; Z. Krystall. **30**. 184—85. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

G. B. Negri, *Krystallographische Untersuchung einiger organischen Verbindungen.* 1. *p-Amidobenzoësäure*, monoklin, 1,4403 : 1 : 0,7312, ac = 100° 10′. Kleine, gut spiegelnde, nach (100) verlängerte Krystalle. Bei anderer Aufstellung werden Axenverhältnis und ac denen der Benzoës. ähnlich, so dafs nach Vf. zwischen beiden SS. „geometrische Isomorphie" herrscht. — 2. *Brenzschleimsäure* dürfte auf Grund der nur in der Zone [001] vorhandenen Flächen und der Spaltbarkeit nach {011} monoklin sein, in diesem Falle wären seine Konstanten: 0,9556 : 1 : 0,5259, ac = 66° 16′. — 3. *Brenzkatechin*, monoklin, 1,6133 : 1 : ?, ac = 86° 45′. Nach {100} tafelige Krystalle mit im allgemeinen schlechten Flächen u. vollkommener Spaltbarkeit nach {100}. — 4. *Amidophenylguanidinnitrat*, $C_7H_{10}N_4 \cdot HNO_3$, dargestellt von PELLIZZARI, krystallisiert aus W., monoklin, 0,5065 : 1 : 0,2567, ac = 85° 47′. Farblose, prismatische, nach [010] verlängerte, selten meſsbare Krystalle. — 5. *Benzyliden-p-tolylguanidinnitrat*, $C_{15}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$, dargestellt von PELLIZZARI, krystallisiert aus W., F. 214°, monoklin, 1,1659 : 1 : 0,8851, ac = 62° 24′. Wachsgelbe, gut spiegelnde Krystalle mit starkem Pleochroismus durch das vorherrschende {110}. (Gaz. chim. ital. **26**. I. 68; II. 186; Z. Krystall. **30**. 185—87. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

G. La Valle, *Krystallographische Untersuchung einiger organischen Verbindungen.* Darsteller G. Errera. 1. *Dibenzylcyanacetamid*, $(C_6H_5\cdot CH_2)_2\cdot C\cdot CN\cdot CONH_2$, krystallisiert aus A., F. 165°, rhombisch, 0,4280 : 1 : 0,3067, farblose, durchsichtige, nach {010} tafelige Krystalle. — 2. *α-Diäthylhydantoin*, $(C_2H_5)_2\cdot C(CO\cdot NH)_2$, krystallisiert aus A., F. 165°, rhombisch, 0,8391 : 1 : 2,5172, farblose, durchsichtige, nach {001} vollkommen spaltbare Krystalle. — 3. *Dimethylcyanacetamid*, $(CH_3)_2\cdot C\cdot CN\cdot CONH_2$, triklin, 1,0658 : 1 : 1,6625, bc = 89° 0′, ac = 127° 58′, ab = 107° 54,5′. Nach {001} tafelige Krystalle (vgl. **96**. I. 1161, wo nach dem Original einige der Werte falsch angegeben sind). (Gaz. chim. ital. **26**. I. 200; Z. Krystall. **30**. 187—88. Ref. Bartalini.) Hazard.

G. Boeris, *Krystallographische Untersuchung einiger organischen Substanzen* (vgl. **96**. II. 436). 1. *Isoapiol*, $C_{12}H_{14}O_4$, krystallisiert aus PAe., F. 44°, monoklin, 0,8686 : 1 : 0,4610, ac = 79° 30′. Nach [001] prismatische, nach (100) verzwillingte und nach {010} vollkommen spaltbare Krystalle. — 2. *Tetramethylapionol*, $C_6H_2\cdot(OCH_3)_4$, F. 89°, rhombisch, 0,9454 : 1 : 1,0755. Gut spiegelnde, nach [010] prismatische oder selten nach (110) tafelige Krystalle. Zwillinge nach {110} erhält man mittels der Gleitflächen. — 3. *Isopernitrosofenkon*, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, dargestellt von Rimini, F. 88°, rhombisch, 0,6775 : 1 : 0,4621. Nach {010} tafelige Krystalle. — 4. *Amidderivat* $(C_{14}H_{19}NO_3)$ *der Säure* $C_9H_{14}O_4$, welche man durch Oxydation des Isocamphers erhält. Dargestellt von Rimini und Angeli. F. 160°. Krystallisiert aus wss. A., rhombisch, 0,9520 : 1 : 2,7383. Nach {001} tafelige und vollkommen spaltbare Krystalle. — 5. *α-Isopropylglutarsäureanilderivat* von Perkin (chemische Zus. und F. gleich dem vorigen). Rhombisch, 0,9440 : 1 : 2,6931, nach {001} tafelige und vollkommen spaltbare, also auch krystallographisch mit denen des vorigen identische Krystalle. (Gaz. chim. ital. **26**. II. 297. 309. 342. 507. 520; Z. Krystall. **30**. 188 bis 191. Ref. Bartalini.) Hazard.

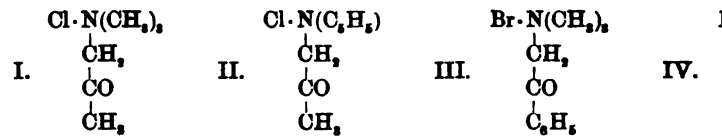
Frank George Edmed, *Konstitution der Oleïnsäure und ihrer Derivate.* Teil I. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 176.) Bei der Oxydation von 50 g Oleïns., F. 13—15°, die in einem Liter 4%ig. Kalilauge gel. waren, durch Zusatz von 5 l 2,4%ig. Permanganatlsg. unter Erwärmung im Dampfstrom auf 60° entstanden 60% *Dihydroxystearinsäure*, F. 134°, wenig *Pelargonsäure*, 16% *Azelaïnsäure*, 16% *Oxalsäure*. Das Calciumsalz der bei 134° schm. Dihydroxystearins. hat die Formel $Ca(C_{18}H_{34}O_4)_2\cdot 3H_2O$. Die S. ist ll. in h., wl. in k. A. Bei ähnlicher Behandlung einer Lsg. von 15 g Elaïdins. in 500 ccm 4%ig. Kalilauge mit 37 g Permanganat in 1500 ccm W. wurden erhalten: 33% einer *Dihydroxystearinsäure*, F. 99°, 13—14% Pelargons., 26% Azelaïns., 15—20% Oxals. Bei der Oxydation beider Dihydroxystearinsäuren entstehen Pelargons., Azelaïns. und Oxals.; die Oxydation der bei 99° schm. S. ist aber weit leichter, als die der isomeren S. Daraus läfst sich schliefsen, dafs die S. F. 134° die Formel I., die S. F. 99° die Formel II. besitzt.

I. $\begin{matrix} CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH\cdot OH \\ OH\cdot HC\cdot[CH_2]_7\cdot COOH \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH\cdot OH \\ COOH\cdot[CH_2]_7\cdot CH\cdot OH \end{matrix}$

Die Nähe der beiden OH-Gruppen in S. II. begünstigt deren Oxydation. — Bei der Kalischmelze entstehen aus Oleïns. 94, aus der Elaïdins. 99% der theoretischen Ausbeute an Palmitins. und daneben aus Oleïns. 30%, aus Elaïdins. 3% der theoretischen Ausbeute an Essigs. (J. Chem. Soc. London **73**. 627—34. August. London. Royal College of Science.) Bodländer.

Ernst Schmidt, *100. Über einige Ketonbasen.* Das Studium nachstehender stickstoffhaltiger Verbb. von stark basischen Eigenschaften, welche durch das Vorhandensein der Ketongruppe zugleich den Charakter von Ketonen tragen, schien im

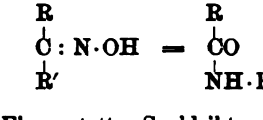
Anschlusse an Alkaloide von ketonartigem Charakter (Derivate des Hydrastins, Narkotins, Narceïns etc.) sowohl vom chemischen, als auch physiologischen Standpunkte ein Interesse zu beanspruchen. Die Einwirkungsprodd. des Monochloracetons, sowie des Bromacetophenons auf Trimethylamin und Pyridin, das *Trimethylacetonylammoniumchlorid* (I.), das *Pyridylacetonylchlorid* (II.), das *Trimethylacetophenylammoniumbromid* (III.) und das *Pyridylacetophenylbromid* (IV.):



liefern mit Hydroxylamin glatt die bezüglichen Oxime:

$ClN(CH_3)_3—CH_2—C(N\cdot OH)—CH_3$, $ClN(C_5H_5)—CH_2—C(N\cdot OH)—CH_3$,
$BrN(CH_3)_3—CH_2—C(N\cdot OH)—C_6H_5$ und $BrN(C_5H_5)—CH_2—C(N\cdot OH)—C_6H_5$,

welche aber nur bei der Einw. von Phosphorpentachlorid eine Umlagerung zeigen, die wahrscheinlich jener von E. Beckmann und von V. Meyer und Warrington beschriebenen (s. nebenstehend) entspricht. Gegen die übrigen, die „Beckmann'sche Umlagerung" sonst herbeiführenden Agenzien verhalten sich obige Oxime in ganz anderer Weise; sie bleiben hierbei unverändert, oder es findet Rückbildung oder auch weitere Einw. statt. So bleibt z. B. das Oxim des Trimethylacetonylammoniumchlorids beim einstündigen Behandeln im Dampfbade mit Salzs. von 25% unverändert, während es mittels k. rauchender Salzs. das Trimethylacetonylammoniumchlorid zurückbildet und mit sd. Acetylchlorid eine Acetylverb. (s. Furnée, folgende Abh.) liefert.



Hinsichtlich der physiologischen Wirkung zeigte sich nach Prof. Dr. Hans Meyer, daſs dieselbe im groſsen und ganzen jene der zugehörigen Ketonbasen ist, jedoch mit manchen auffälligen, nicht unwesentlichen Abweichungen, für welche aber noch keine gesetzmäſsige Beziehung aufgestellt werden konnte.

Bei früheren mit Aceton, Acetophenon, Campher und deren Oximen angestellten Unterss. fand H. Meyer, daſs durch den Eintritt der Oximgruppe der wesentliche Charakter der betreffenden Verbb. nicht erheblich geändert wurde. Campher und dessen Oxim rufen an Warmblütern heftige psychische Erregung und epileptiforme Krämpfe hervor, während Aceton, Acetophenon u. die entsprechenden Oxime hauptsächlich narkotisch wirken.

In einer Beziehung aber zeigt sich bei den aromatischen Ketoximen ein auffälliger Unterschied gegenüber ihren Grundstoffen, beide erwiesen sich als starke Gifte für den quergestreiften Kaltblütermuskel, den sie, ähnlich wie Coffeïn, starr u. unerregbar machen. — Einzelne Resultate:

1. *Coprin (Trimethylacetonylammoniumchlorid)* zeigt nach Exner (1886) hauptsächlich eine curareartige Wirkung; auch die Muskeln selbst büſsen ein wenig von ihrer Erregbarkeit ein. Nach H. Meyer besteht die erste Wirkung des Coprins sowohl bei Kalt-, wie bei Warmblütern in zentraler, vom Gehirn absteigender Narkose; erst in groſsen Gaben war dieselbe beim Frosche curareartig, welch' letztere Wirkung bei dem Warmblüter wohl wegen der schnellen Zers. der Verb. in ihre Komponenten nicht zu stande kommt. — 2. *Coprinoxim.* Wirkungen ganz ähnlich wie bei dem Coprin; auſserdem beim Frosch eine muskarinartige Reizung des Herzvagus, beim Warmblüter Erregung der Drüsen und der glatten Muskulatur. — 3. *Phenylcoprin (Trimethylacetophenylammoniumbromid).* Wirkung wie die des Coprins: zentrale Narkose u. Lähmung der peripheren motorischen Nervenenden. —

4. *Phenylcoprinoxim.* Wirkung im wesentlichen nur stark curareartig. — 5. *Pyridylaceton*, mäfsig kräftige Curarewirkung. — 6. *Pyridylacetoxim*, zentrale betäubende Wirkung überwiegend, curareartige Wirkung spät und meist nicht vollständig eintretend. — 7. *Pyridylacetophenon*, an Fröschen ausschliefslich typische Narkose; an Warmblütern zentral ausgelöste Krämpfe, zuletzt Atemlähmung. Curareartige Wirkung fehlt völlig. — 8. *Pyridylacetophenonoxim*, zentrale narkotische und ausgeprägte Curarewirkung. — 9. *Strychninacetophenon* (RUMPEL, Arch. der Pharm. **235**. 398; C. **97**. II. 556) und *Strychninacetophenonoxim* wirken beide lähmend auf die intramuskulären Nervenendigungen und nicht mehr, wie Strychnin, krampferregend.

Nachdem durch Verss. von FURNÉE, KNUTTEL, VAN ARK und RUMPEL (s. folgende Abhandlungen) festgestellt war, dafs Monochloraceton und Monobromacetophenon sich gegen Trimethylamin und Pyridin wie die Halogenalkyle verhalten, wurden noch weitere tertiäre, dann sekundäre und primäre Basen nach dieser Richtung untersucht. Von tertiären Basen gab Chinolin mit Monochloraceton in nicht glatter Rk. nach W. GÖHLICH ein *Chinolylacetonylchlorid*, $C_9H_7NCl—CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (s. a. W. DRESER, Arch. der Pharm. **232**. 186; C. **94**. I. 1152). Methylchinolin (Chinaldin) lieferte kein entsprechendes Derivat. Isochinolin lieferte bei gewöhnlicher Temperatur das *Isochinolylacetonylchlorid*, $C_9H_7NCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Krystalle), und reagieren Bromacetophenon und Chinolin (BAMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3338; C. **88**. 181; VAN ARK) entsprechend. Strychnin reagiert sehr glatt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Bromacetophenon, dagegen nach KONRAD (s. BEILSTEIN, Handbuch) erst bei 130—140° auf Monochloraceton, auch Hydrastin reagiert nach W. GÖHLICH entsprechend mit Bromacetophenon.

Von sekundären Basen reagiert nach KNUTTEL mit Monochloraceton das Piperidin unter B. von *Acetonylpiperidinhydrochlorid*, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\cdot HCl$, das Methylpiperidin unter B. von *Acetonylmethylpiperidinchlorid*, $C_6H_{10}N\cdot CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Bromacetophenon und Piperidin ergaben nach H. VAN ARK *Acetophenylpiperidinhydrobromid*, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5\cdot HBr$, u. *Diacetophenylpiperidinbromid*, $C_5H_{10}NBr(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (beide in Krystallen). — Aus Chloracetophenon und substituierten Ammoniaken resultieren nach STÄDEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **1877**. 1834) keine definierbaren Verbb.; dagegen entstanden nach RUMPEL folgende bei Anwendung von Monobromacetophenon: 1. *Dimethylacetophenylammoniumbromid*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2HBr$, u. *Dimethyldiacetophenylammoniumbromid*, $(C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2\cdot N(CH_3)_2Br$; B. aus Dimethylamin und Bromacetophenon:

$$(CH_3)_2\cdot NH + C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2HBr.$$
$$(CH_3)_2\cdot NH + 2C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2Br = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2\cdot N(CH_3)_2Br + HBr.$$

2. *Methylacetophenylammoniumbromid*, $(C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)(CH_3)NH\cdot HBr$, u. *Methyldiacetophenylammoniumbromid*, $(C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2(CH_3)N\cdot HBr$; B. aus Methylamin u. Bromacetophenon. Es wirkt daher das Bromacetophenon auf die methylierten Ammoniake wie die Alkylbromide. — Alkoh. Ammoniak bildet nach WOLFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 432; C. **87**. 477) und V. MEYER u. BRAUN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1278; C. **88**. 790) mit Bromacetophenon zunächst Eoamidoacetophenon, welches dann unter dem Einfluſs des Ammoniaküberschusses unter Abspaltung von W. und Wasserstoff in die Verb. $C_{16}H_{12}N_2$ (nach L. WOLFF: Diphenylpyrazin) übergeht. (Arch. der Pharm. **236**. 334—43. 3/8. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) WACHTER.

A. L. C. Furnée, A. *Über das Trimethylacetonylammoniumchlorid.* Das von L. NIEMILOWICZ (Monatshefte f. Chemie **7**. 242) zuerst aus Monochloraceton u. Trimethylamin dargestellte *Trimethylacetonylammoniumchlorid* (Coprinchlorid), $(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)N(CH_3)_3Cl$ (weifse Krystalle), liefert das Platinsalz, $[(CH_3\cdot CO\cdot CH_2)N(CH_3)_3\cdot Cl]_2PtCl_4$ (F. 238—240° nach Vf.; sonst schon von NIEMILOWICZ beschrieben), das Golddoppelsalz, $(CH_3\cdot CO\cdot CH_2)N(CH_3)_3Cl + AuCl_3$ (F. 139,5°; gelbe Nadeln; wl. in

Wasser; übereinstimmend mit NIEMILOWICZ), ferner mit Hydroxylamin das Oxim, $(CH_3—C:NOH—CH_2)N(CH_3)_2Cl$ (F. 212°, farblose, luftbeständige Säulen; ll. in W., A.; fast unl. in k. Essigäther, k. Ä.). Letzteres giebt das Golddoppelsalz, $(CH_3—C:NOH—CH_2)N(CH_3)_2Cl + AuCl_3$ (F. 170—171°; feine, gelbe Nadeln; beim Umkrystallisieren zers.), und das Platindoppelsalz, $[(CH_3—C:NOH—CH_2)N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$ (F. 206°; beim Erwärmen zers.; feine, gelbrote Krystalle). Durch Natriumamalgam wird aus dem Oxim das Trimethylacetonylammoniumchlorid zurückgebildet, und nur in einem Fall erhielt Vf. scheinbar die nach den Verss. von H. GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 3232; C. **87**. 630) erwartete Aminbase, von welcher das Golddoppelsalz, $(CH_3—CH·NH_2—CH_2)N(CH_3)_2Cl + AuCl_3$ (F. 156°, blafsgelb; beim Umkrystallisieren zers.), und das Platindoppelsalz (F. 210°; ll. in W.) dargestellt wurden. Die Verss. zur Umlagerung des Oxims (s. auch vorstehende Abhandlung von E. SCHMIDT) ergaben folgendes: 1. Unverändert blieb das Oxim bei Einw. α. von Salzs. von 25%, eine Stunde im Dampfbade, β. von konz., k. Schwefels., γ. von Acetylchlorid bei 100° (Rohr). — 2. Rückbildung des Trimethylacetonylammoniumchlorids fand statt bei Einw. α. von k. rauchender Salzs. (0°; 7 Tage), β. von rauchender Salzs. bei 150° (Rohr; 2 Stdn.), γ. von konz. Schwefels., 5, resp. 10 Min. bei 100°. — 3. Acetylverbindung trat ein bei Einw. α. von sd. Acetylchlorid, β. von Essigsäureanhydrid im Dampfbade. Die hierbei resultierende Verb. (strahlig krystallinische M., l. in W.) wurde mittels ihres Golddoppelsalzes, $C_6H_{14}N_2O(C_2H_3O)Cl + AuCl_3$ (F. 120°, gelber, krystallinischer Nd.) nachgewiesen. — 4. Teilweise Verkohlung u. Abspaltung von Trimethylamin zeigte sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° (Rohr; 3 Stdn.). — 5. Beim Erhitzen (3½ Stdn.) des Oxims (1 g) mit Benzoylchlorid (3 g) auf dem Wasserbade resultierte die Benzoylverb., von welcher Vf. das Golddoppelsalz, $C_6H_{14}N_2O(C_7H_5O)Cl·AuCl_3$ (F. 165°, gelber, krystallinischer Nd.), und das Platindoppelsalz, $[C_6H_{14}N_2O(C_7H_5O)Cl]_2PtCl_4$ (F. 212°) darstellte. — 6. Bei Einw. (Eiskühlung; 24 Stdn.) von Phosphorpentachlorid (4,2 g) auf eine Lsg. des Oxims (3 g) in Phosphoroxychlorid (8,4 g) findet Umlagerung statt; in welchem Sinne diese erfolgt, sollen weitere Unterss. lehren. Das erhaltene Prod. gab das Golddoppelsalz, $C_6H_{15}N_2OCl·AuCl_3$ (F. 128°; gelbe Nadelsterne aus h. W.; scheidet beim Umkrystallisieren etwas Gold ab), und das Platindoppelsalz $(C_6H_{15}N_2OCl)_2PtCl_4$ (F. 227°; Nadelsterne). (Arch. der Pharm. **236**. 343—53. 3/8. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) WACHTER.

Arthur Croft Hill, *Umkehrbare Zymohydrolyse*. Der Vf. prüfte, ob die Spaltung der höheren Zucker in die Hexosen durch organische Fermente ein umkehrbarer Prozefs sei. Als besonders einfaches Beispiel bot sich die Maltose, bei deren Spaltung nur eine Zuckerart, die Glykose, entsteht. Die Versuche ergaben, dafs thatsächlich die Spaltung der Maltose durch die entgegengesetzte Bildung von Maltose aus Dextrose begrenzt wird. Zur Darst. des die Maltosespaltung bewirkenden Enzyms, der Maltase, wurde gut gewaschene u. getrocknete Untergärungshefe gepulvert und bei 100° nochmals getrocknet. Man digeriert sie darauf mit der zehnfachen Menge einer 0,1%ig. Natronlauge unter Zusatz von etwas Toluol drei Tage bei Zimmertemperatur und filtriert erst durch Papier, dann durch eine Chamberlandkerze. Das Filtrat hat schwach saure Rk., ist hellgelb, enthält 0,52% Asche und 2,45—3,14% Trockensubstanz und bleibt noch nach Monaten klar und wirksam, wiewohl die fermentierende Wirkung allmählich abnimmt. Von dem frisch bereiteten Auszug hydrolysiert 1 ccm 20% des in 20 ccm einer 2%ig. Maltoselsg. enthaltenen Zuckers bei 30° in 40 Min. und 90% in 12 Stdn. SS. u. Alkalien vermindern die Wirksamkeit des Auszuges.

Die Unters. der Zuckerlsgg. erfolgte durch Titration mit Kupferlsg. und durch Messung der Drehung. Es wurden immer zwei Lsgg. der gleichen Gesamtkonzen-

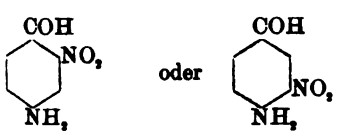
tration an Zucker der Einw. des Fermentes unter sonst gleichen Bedingungen unterworfen, von denen aber die eine nur Maltose, die andere gleiche Teile Maltose und Dextrose enthielt. Reduktion und Drehung beider Lagg. wurde nach gleichen Zeiten bestimmt. Wenn die Glykose ohne Einfluſs wäre, müſste die umgewandelte Menge Maltose in der einen Probe doppelt so groſs sein, als in der zweiten. Thatsächlich stieg das Verhältnis in einzelnen Fällen bis auf 4,85 : 1. Es hindert also die Ggw. von Glykose die hydrolytische Spaltung der Maltose durch Maltase und der Einfluſs ist um so stärker, je konzentrierter die Zuckerlsgg. sind. Daſs diese Erscheinung auf die Rückverwandlung der Dextrose in Maltose zurückzuführen ist, wurde durch direkte Verss. bewiesen, in denen Dextroselsgg. mit dem Ferment behandelt wurden. Es entstand um so mehr Maltose, je konzentrierter die Dextroselsg. war. Die Umwandlung vollzieht sich unter Einw. desselben Fermentes, der Maltase, welches die Spaltung der Maltose hervorruft. Die Kontrollproben von Dextroselsgg ohne Maltase bildeten keine Maltose. Die Entstehung der Maltose wurde durch gleichzeitige Zunahme der Drehung und Abnahme der Reduktion in solchem Verhältnis, wie es der B. von Maltose entspricht, nachgewiesen. Es wird derselbe Gleichgewichtszustand erreicht, ob man von einer Maltoselsg. oder von einer Dextroselsg. ausgeht. Die Menge der hydrolysierten Maltose betrug im Gleichgewichtszustand bei einer Anfangskonzentration von:

40	20	10	4	2%
84	>90,5	>94,5	>98	>99%

der angewandten Maltose. Qualitativ wurde die Entstehung der Maltose aus Dextrose durch Isolierung und Analyse des Maltosazons nachgewiesen. Das nicht vollständig gereinigte Prod. hat F. 186° und enthält 55,3% C, 10,46—11,1% N, während die berechneten Zahlen für Maltosazon 55,4 und 10,77, für Glucosazon 53,33 u. 10,37% sind. Eine Gleichgewichtskonstante oder Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeiten hat der Vf. aus seinen Zahlen nicht berechnet. (J. Chem. Soc. London **73**. 634 bis 658. August. London. Royal Institution. Davy-Faraday Laboratory.) BODLÄNDER.

A. Ferro, *Über die Identität des Formopyrins mit dem Methylendiantipyrin.* Das Formopyrin wurde bereits von GOGUEL (dargestellt von MARCOURT) u. das Methylendiantipyrin von BARTALINI (dargestellt von PELLIZZARI) untersucht. Die Konstanten des aus Antipyrinalloxan dargestellten Methylendiantipyrins sind 0,8314 : 1 : 0,7888, ac = 85° 50,5′; die des aus Formaldehyd dargestellten Methylendiantipyrins (PELLIZZARI) sind 0,8288 : 1 : 0,7886, ac = 85° 48′; die des Formopyrins von MARCOURT sind 0,8252 : 1 : 0,7854, ac = 85° 34,5′ und die Mittel 0,8285 : 1 : 0,7876, ac = 85° 44′, welche sehr nahe den voh GOGUEL u. BARTALINI gefundenen Werten stehen (vgl. Z. Krystall. **27**. 543). (Gaz. chim. ital. **26**. II. 411; Z. Krystall. **30**. 191. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

R. Walther und **W. Bretschneider**, *Zur Kenntnis des p-Amidobenzaldehyds.* (II. Abhandlung.) (Vergl. J. pr. Chem. [2] **56**. 97; C. **97**. II. 938.) Durch DRP Nr. 89244 haben sich die chemischen Fabriken von KALLE und Co. in Biebrich ein Vf. zur Herstellung von *Nitro-p-amidobenzaldehyd* schützen lassen. Da sich in der Patentschrift keine Angaben über die Stellung der Nitrogruppe in diesem Aldehyd finden, suchten Vff. dieselbe zu ermitteln. Da es sich um eine Monosubstitution einer p-Verb. handelt, konnte die Nitrogruppe zur Aldehydgruppe nur in o- oder m-Stellung stehen. Körper von den Formeln:



wären aber für Indigosynthesen und Darst. gewisser Dioxyverbb. von groſsem Wert. Trotzdem Vff. genau nach der Patentvorschrift arbeiteten, u. die Rk. äuſserlich auch in der darin beschriebenen Weise verlief, ergaben die Analysenresultate, daſs die Nitrierung des p-Amidobenzylidenanilins, von dem das Patent ausgeht, kein Mono-,

sondern ein *Dinitroderivat*, $C_7H_5N_3O_6$, F. 168°, liefert. (F. des angeblichen Mononitroprod. 170°.) Die weitere Unters. des Nitrokörpers wurde demzufolge aufgegeben. Darst. von Oxybenzaldehyd aus p-Amidobenzaldehyd. Vff. versuchten aus dem billigen Amidobenzaldehyd den bis vor kurzem recht teueren p-Oxybenzaldehyd nach dem GRIESS'schen Verf. darzustellen. Nach vielen vergeblichen Verss. gelang es am besten in folgender Weise: p-Amidobenzaldehyd wird in der 20-fachen Menge seines Gewichtes kochenden W., das mit reichlich 2 Mol. HCl versetzt ist, gel., und in die h. orangefarbene Lsg. von salzsaurem p-Amidobenzaldehyd läfst man unter Durchrühren 1 Mol. $NaNO_2$, in wenig W. gel., hinzufliefsen. Um den Kolben möglichst luftfrei zu erhalten, ist es zweckmäfsig, während der Operation von einigen Stückchen Marmor CO_2 entwickeln zu lassen. Nach Beendigung der Rk. wird filtriert, das Filtrat mit Natriumbisulfit versetzt und auf ca. $^1/_3$ seines Volums eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich der *p-Oxybenzaldehyd* in seideglänzenden Krystallen, F. 115—116°, ab. (Ausbeute schwankend, aber in annehmbaren Grenzen.) Wurde in derselben Weise das salzsaure Salz des p-Amidobenzaldehyds in h. W. unter Zusatz von weiterer HNO_2 gel., und die Lsg. in gleicher Weise mit $NaNO_2$ behandelt, so schied sich aus dem Filtrat sofort der *Mononitro-p-oxybenzaldehyd*, F. 131—133°, in gelben Nadeln ab. In der Litteratur findet sich der F. zu 139—140,5° angegeben, doch ist die Identität dieses Körpers mit dem durch direkte Nitrierung von p-Oxybenzaldehyd erhaltensn Mononitro-p-oxybenzaldehyd zweifellos. Verss. nach der BAEYER'schen Rk. mit Hilfe von Aceton und NaOH, einen Oxyindigo zu gewinnen, schlugen fehl, der Nitro-p-oxybenzaldehyd dürfte daher die Konstitution $C_6H_3\langle^{COH\ 1}_{NO_2\ 3}_{OH\ 4}$ haben. (J. pr. Chem. [2] **57**. 535—39. 30/7. [Juli] Dresden. Organ. Lab. Techn. Hochschule.) ROTH.

Ch. Moureu, *Über den Glyoxalmonobrenzkatechualdehyd.* Wie aus einer früheren Mitteilung des Vf's. sich ergiebt (vergl. S. 426), bildet der *Glyoxalmonobrenzkatechualdehyd*, $C_6H_4\langle^{O}_{O}\rangle CHCHO$, das erste Zwischenprod. bei der Hydrolyse des Äthandibrenzkatechins (Glyoxaldibrenzkatechins), $C_6H_4\langle^{O}_{O}\rangle CH-CH\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_4$; direkt hydrolysiert, mufs er auch die o-Oxyphenyloxyessigs. $C_6H_4\langle^{OH}_{OCH_2COOH}$ liefern. HESSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 598; C. **98**. I. 1103) hat nun vor kurzem aus dem 1,2-Phenylendiäthyl-o-glyoxal, $C_6H_4\langle^{O}_{O}\rangle CH-CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$, durch Kochen mit verd. H_2SO_4 einen Körper von der Zus. $C_8H_8O_4$ erhalten, den er als 1,2,6-Trioxyhydrocumaron anspricht. Vf. hält diesen Körper auf Grund seiner chemischen u. krystallographischen Eigenschaften für identisch mit der o-Oxyphenyloxyessigs. und erblickt darin eine Bestätigung seiner Auffassung von der Hydrolyse des Äthandibrenzkatechins. Den Körper $C_6H_4\langle^{O}_{O}\rangle CH-CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ betrachtet Vf. als das Diäthylacetal des Glyoxalmonobrenzkatechualdehyds, den als solchen zu isolieren, Vf. bisher nicht gelungen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 324—26. [6/8.].) ROTH.

F. Haber, *Elektrolytische Darstellung von Phenyl-β-hydroxylamin.* Als Elektrolyt dient eine Lsg. von 20 g Nitrobenzol in 430 ccm Eg., die mit W. auf 850 ccm verdünnt wird. 300 ccm der Lsg. werden mit einem Strom von 4 Amp. auf 50 qcm Kathodenfläche bei 20 Volt Spannung elektrolysiert. Nach 10 Ampèrestunden ist die Reduktion beendet. Die Kathode besteht aus einem Platinrohr, das spiralig um den die Anodenflüssigkeit enthaltenden Thoncylinder aufgerollt ist u. 10 mm äufseren

Durchmesser besitzt. Es wird von W. von 0° durchflossen. Die Anodenflüssigkeit besteht aus verd. Schwefels. Sie wird durch ein von k. W. durchströmtes U-Rohr gekühlt. Anode ist ein Platinblech. Die Zelle wird in eine Kältemischung gestellt, u. die Kathodenflüssigkeit wird durch einen Wasserstoffstrom geführt. Dabei steigt die Temperatur nie über 20°. Man schüttelt nach beendeter Elektrolyse die mit W. versetzte Kathodenflüssigkeit mehrmals mit Ä. aus, entsäuert die äther. Lsg. durch eine Suspension von Magnesia in Eiswasser und trocknet sie durch Chlorcalcium. Das beim Verdunsten zurückbleibende Öl wird mit PAe. versetzt, wobei Nitrobenzol u. Azoxybenzol in Lsg. gehen, während sich *Phenyl-β-hydroxylamin* in feinen Nadeln abscheidet. Die Ausbeute beträgt 0,5—0,9 g. Aus o-Nitrotoluol wurde *o-Tolylhydroxylamin* als Öl erhalten, das durch Dichromat und Schwefels. in o-Nitrosotoluol verwandelt wurde. (Z. f. Elektrochemie **5**. 77—78. 11/8.) BODLÄNDER.

Tr. Wolff, *Über Darstellung des β-γ-Diphenylchinoxalins.* HINSBERG u. KÖNIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2181; C. **94**. II. 695) gewannen das *β-γ-Diphenylchinoxalin* durch Kondensation gleicher Moleküle Benzil u. o-Phenylendiamin, O. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 720) aus Benzoin und o-Phenylendiamin, Vf. versuchte, es durch Kondensation des salzsauren o-Phenylendiamins mit Benzil zu erhalten. Eine Mischung gleicher Moleküle von Benzil u. salzsaurem o-Phenylendiamin wurde im Ölbade allmählich bis zum F. des erwarteten Prod., also bis gegen 125—126°, erhitzt. Die Rk. verlief unter HCl-Entw. in der erwarteten Weise, die Schmelze ergab, wiederholt aus sd. A. umkrystallisiert, weifse Nadeln, F. 125—126° (Ausbeute etwa 73% der theoretischen). Die Differenzen der angegebenen FF. (HINSBERG 124°, FISCHER 126°) erklären sich offenbar durch die Verschiedenheit der benutzten Thermometer; unter Berücksichtigung der nötigen Korrektionen ergiebt sich der F. des β-γ-Diphenylchinoxalins zu 126,2°. (J. pr. Chem. [2] **57**. 546—47. 30/7. [Mai.] Dresden. Organ. Lab. Techn. Hochschule.) ROTH.

Heinrich Goldschmidt u. **Hermon C. Cooper**, *Versuche über die Löslichkeit der Carvoxime.* Es sollte geprüft werden, ob *r-Carvoxim* in einem aktiven Lösungsmittel, dem r-Limonen, eine andere Löslichkeit besitze als *l-Carvoxim* (vgl. TOLLOCZKO, Z. physik. Ch. **20**. 412; C. **96**. II. 620). Die Löslichkeit beider Raumisomeren ist die gleiche; 100 g Limonen lösen bei 30,3° 63,3 g r-Carvoxim und bei 30,0° 59,2 g l-Carvoxim. Die Löslichkeitskurven fallen zwischen 24,6 und 63,2° für beide Verbb. zusammen. Flüssiges, inaktives Carvoxim hat in wss. A. dieselbe Löslichkeit wie flüssiges r-Carvoxim, während die Löslichkeit des festen i-Carvoxims geringer ist als die des r-Carvoxims. Daraus folgt, dafs beim Carvoxim die Racemie an den festen Zustand geknüpft ist; das geschmolzene i-Carvoxim ist nur eine Gemenge der aktiven Komponenten. (Z. physik. Ch. **26**. 710—18. 16/8. Heidelberg.) BODLÄNDER.

Ernst Schmidt, *98. Über die Gelseminsäure.* Mit dem Namen „Gelseminsäure" bezeichnete TH. G. WORMLEY (C. **70**. 678) eine in der Wurzel von Gelsemium sempervirens enthaltene Substanz, die später von CH. ROBBINS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1184) als Äsculin angesprochen wurde. Nach VIRGIL COBLENTZ (Amer. J. Pharm. **1897**) soll der Gelsemins. die Formel $C_{12}H_9O_3(OH)_3$ zukommen, wogegen Vf. nachwies, dafs diese S. mit dem *β-Methyläsculetin* identisch, und daher der Name Gelsemins. aus der Litteratur zu streichen ist. Zur Darst. der *„Gelseminsäure" (β-Methyläsculetin)*, $C_9H_5(CH_3)O_4$ (F. 202—203°, unkorr.; nach V. COBLENTZ F. 206°, korrig.; glänzende, fast farblose Nadeln aus sd. Essigäther) wurde die wss. Lsg. von Extract. Gelsemii sempervirentis spirit. spiss.-MERCK mit verd. Schwefels. angesäuert, mit Ä. ausgeschüttelt u. der nach dem Abdestillieren des Ä. verbleibende Rückstand zunächst aus sd. W., dann aus sd. Essigäther umkrystallisirt. Die Identität der Gelsemins. mit β-Methyläsculetin (Scopoletin-EYKMAN, Chrysatropas.-KUNZ) ergab sich nun aus dem gleichen F., dem Äufseren, den gleichen Löslichkeitsverhältnissen,

aus der Methoxylbestimmung nach ZEISSL, aus der B. von Äsculetin, $C_9H_6O_4$ (F. oberhalb 250°, feine, weiße, glänzende Krystallnadeln, wl. in k. W., leichter l. in sd. W., ll. in h. A., schwieriger l. in sd. Essigäther), beim Entmethylieren mittels Jodwasserstoffs. und ferner aus folgenden gleichen Rkk. der Gelseminsäure u. des β-Methyläsculetins einerseits und der Verb. $C_9H_6O_4$ und des Äsculetins andererseits:

Gelseminsäure und β-Methyläsculetin: 1. Die wss. und die alkoh. Lsg. zeigen eine blaue Fluoreszenz, welche auf Zusatz von wenig Alkali, selbst in sehr verd. Lsgg., in höchst charakteristischer Weise auftritt. — 2. Alkal. Kupferlsg. und ammoniakal. Silberlsg. erleiden beim Erwärmen eine Reduktion. — 3. Goldchloridlsg. ruft unter gleichzeitiger oder allmählich eintretender Reduktion kobaltblaue Färbung hervor. — 4. Eisenchloridlsg. färbt die wss. Lsg. grün. — 5. Kaliumpermanganat färbt eine nicht zu verd. Lsg. intensiv grün, eine stark verd. Lsg. bei vorsichtigem Zusatz anfangs hellgrün, dann dunkler. Mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefels. geht die Grünfärbung in ein mehr oder minder tiefes Indigblau über. — 6. Konz. Salpeters. löst gelbrot, welche Farbe mittels Ammoniak in blutrot übergeht.

Verbindung $C_9H_6O_4$ und Äsculetin: 1. Die wss. Lsg. zeigt nur schwache Fluoreszenz. — 2. Beide Verbb. sind in Ätzalkalilsg. gelb ll. — 3. Eisenchlorid färbt die wss. Lsg. grün. — 4. Alkal. Kupferlsg. und ammoniakal. Silberlsg. werden beim Erwärmen reduziert. — 5. Goldchloridlsg. färbt unter Abscheidung von Gold schwach rot. — 6. Kaliumpermanganat färbt bräunlichgrün. (Arch. der Pharm. **236**. 324—25. 3/8. [4/3.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) WACHTER.

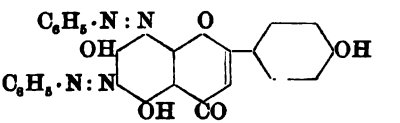
Arthur George Perkin, *Bestandteile des indischen Farbstoffs Waras, Flemingia congesta. Waras* ist ein purpurfarbenes, harziges Pulver, welches die Wurzelrinde von Flemingia congesta, einem indischen Strauch, bedeckt. Es dient dazu, Seide u. Wolle goldgelb bis orangegelb zu färben u. ist dem „Kamala" (J. Chem. Soc. London **63**. 975; **65**. 232; C. **93**. II. 589; **95**. I. 652) ähnlich. Es enthält fünf verschiedene Stoffe: Flemingin, Homoflemingin, ein Harz von niedrigem und eines von hohem F. und ein Wachs. Das *Flemingin*, $C_{19}H_{12}O_5$, ist ein orangerotes, krystallin. Pulver, F. 171—172°, das aus mkr. sternförmigen Aggregaten von Nadeln besteht. Es ist wl. in h. Toluol und Chlf., fast unl. in CS_2, ll. in h. A. und Eg. Es l. sich in Alkalien in der Kälte mit tief orangeroter Farbe, und die Lsgg. scheiden beim Erhitzen kein Harz ab. Es ist dem Rottlerin ähnlich, aber deutlich von ihm zu unterscheiden. Es färbt Seide in verd. Sodalsg. goldgelb. Beim Schm. mit Ätzkali entstehen Salicyls., Essigs. und eine bei 182—184° schm., hellgelbe, mkr. Nadeln bildende S. Vielleicht ist die S. o-Hydroxyzimmts. Das eine *Harz* hat F. 162—167° und die Formel $C_{19}H_{18}O_5$; es ist ein ziegelrotes Pulver, ist dem Flemingin in den Eigenschaften sehr ähnlich und giebt bei der Kalischmelze Essigs. u. Salicyls. Ein krystallinischer, gelber Farbstoff vom F. 165—166° ist wl. in Toluol, ll. in A.; er wurde nur in geringer Menge erhalten. Seine Zus. ist wahrscheinlich dieselbe wie die des Flemingins; es wird als *Homoflemingin* bezeichnet. Das zweite *Harz* hat F. unter 100° und die Formel $C_{19}H_{14}O_5$; es ist eine tief orangebraune, spröde, durchsichtige M., ll. in A., Ä., Chlf., wl. in CS_2, l. in Alkalien; das Harz giebt bei der Kalischmelze Salicyls., Essigs. und ein harziges Prod. Bei der Behandlung mit Salpeters., D. 1,5, entsteht nur Oxals. Dem Harz ist ein *Wachs* beigemengt, von dem es durch Ausschütteln der äth. Lsg. mit verd. Kalilauge getrennt wird. Es scheint, daß im Waras Derivate der Oxyzimmts. enthalten sind. (J. Chem. Soc. London **73**. 660—66. August. Yorkshire College.) BODLÄNDER.

Arthur George Perkin, *Azobenzolderivate einiger natürlicher gelber Farbstoffe: Apigenin, Chrysin, Morin, Euxanthon, und Gentisin.* Es wurden die Azobenzolderivate in der Absicht untersucht, die Farbstoffe noch näher zu charakterisieren und ihre Struktur aufzuklären. Apigenin aus Apium petroselinum (J. Chem. Soc. London

71. 805; C. 97. I. 312) giebt mit Diazobenzolsulfat Disazobenzolapigenin, $C_{15}H_8O_5(C_6H_5N_2)_2$, F. 290—292°, unl. in Alkalien. Das Prod. ist kaum zu unterscheiden von dem *Monoacetyldisazobenzolapigenin*, $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)(C_6H_5N_2)_2$. Dieses bildet eine glänzende M. von orangeroten Nadeln, unl. in verd. Alkalien, F. 277—280°. Beim Erhitzen in Eg. mit Schwefels. entsteht die Disazoverb., die nur dadurch von dem Acetylderivat unterschieden werden kann, daſs sie bei gleicher Behandlung keinen Gewichtsverlust erleidet. Mehr als eine Acetylgruppe kann die Disazoverb. nicht aufnehmen. Da jede Diazobenzolgruppe eine Hydroxylgruppe verdrängt, enthält Apigenin drei Hydroxyle. Das aus Chrysin, dem Farbstoff der Pappelknospen, dargestellte *Disazobenzolchrysin*, $C_{15}H_8O_4(C_6H_5N_2)_2$, bildet orangegelbe, dünne Nadeln, F. 251—252°, swl. in sd. A., etwas leichter l. in Eg. und Nitrobenzol, unl. in Alkalien. Die Verb. kann nicht acetyliert werden. Es hat demnach Disazobenzolchrysin die Formel I. und Disazobenzolapigenin die Formel II.

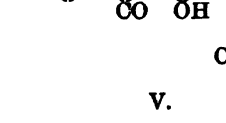
I.

II.

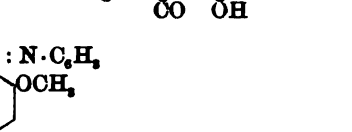


Morin, der Farbstoff von Morus tinctoria, giebt mit Diazobenzolsulfat *Disazobenzolmorin*, $C_{15}H_8O_7(C_6H_5N_2)_2$, ein rotbraunes, krystallinisches Pulver, fast unl. in h. A. und Eg., zl. in Nitrobenzol. Eine Acetylverb. wurde dargestellt, konnte aber nicht isoliert werden. — Euxanthon wird aus dem Harn von Kühen gewonnen. Es hat wahrscheinlich die Formel III. Mit Diazobenzolsulfat giebt es *Disazobenzoleuxanthon*, $C_{13}H_6O_4(C_6H_5N_2)_2$, ziegelrotes, krystallin. Pulver, F. 249—250°, ll. in sd. Nitrobzl., unl. in verd. Alkalien. Es giebt mit Essigsäureanhydrid *Diacetyldisazobenzoleuxanthon*, $C_{13}H_4O_4(C_2H_3O)_2(C_6H_5N_2)_2$, hellokerfarbene Nadeln, F. 197—199°, wl. in Eg., leichter l. in Toluol, wird von k. Alkalien nicht angegriffen. Das Disazobenzoleuxanthon hat wahrscheinlich die Konstitution IV. Gentisin giebt mit Diazobenzolsulfat das *Dis-*

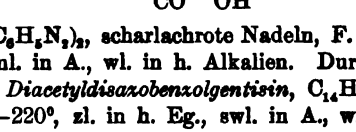
III.



IV.



V.



axobenzolgentisin, $C_{14}H_8O_5(C_6H_5N_2)_2$, scharlachrote Nadeln, F. 251—252° unter Zers., ll. in h. Nitrobenzol, fast unl. in A., wl. in h. Alkalien. Durch Kochen der Lsg. in Essigsäureanhydrid entsteht *Diacetyldisazobenzolgentisin*, $C_{14}H_6O_5(C_2H_3O)_2(C_6H_5N_2)_2$, orangerote Nadeln, F. 218—220°, zl. in h. Eg., swl. in A., wird durch k. verd. Alkalien nicht angegriffen, wohl aber durch h. Alkalien. Disazobenzolgentisin hat wahrscheinlich Formel V. Disazobenzoleuxanthon und Disazobenzolgentisin färben gebeizte oder ungebeizte Wolle nicht. (J. Chem. Soc. London 73. 666—74. August. Yorkshire College.) BODLÄNDER.

L. Brugnatelli, *Über einige neue Sulfonverbindungen.* Darsteller R. OTTO. 1. *Phenylsulfonanilid*, $C_6H_5SO_2 \cdot HN \cdot C_6H_5$, krystallisiert aus Essigäther, F. 110°, tetragonal, a : c = 1 : 2,4065. Farblose, stark glänzende, meist pyramidale, selten nach {112} tafelige, positiv doppelbrechende Krystalle ohne Spaltbarkeit. — 2. *Phenylsulfonmethylanilid*, $C_6H_5SO_2N \cdot C_6H_5 \cdot CH_3$, krystallisiert aus Essigäther, F. 79 bis

80°, monoklin, 2,6965 : 1 : 3,8618, ac = 79° 45′. Farblose, sehr glänzende, teils nach [010] verlängerte, teils nach {001} tafelige Krystalle mit vollkommener Spaltbarkeit nach {001} und starker Doppelbrechung. — 3. *p-Tolylsulfonmethylanilid.* $C_7H_7SO_2N \cdot C_6H_5 \cdot CH_3$, krystallisiert aus Essigäther, F. 94—95°, monoklin, 2,4173 : 1 : 1,1363, ac = 87° 6′. Farblose, sehr glänzende, nach {100} tafelige, nach [010] verlängerte, nach {100} vollkommen spaltende Krystalle. — 4. *p-Tolylsulfonäthylanilid,* $C_7H_7SO_2N \cdot C_6H_5 \cdot C_2H_5$, krystallisiert aus Essigäther, F. 87—88°, rhombisch, 0,3775 : 1 : 1,5567. Weifse, wenig durchsichtige, nach [100] prismatische, nach {001} vollkommen spaltbare, stark positiv doppelbrechende Krystalle, an denen {011} vorherrscht. (Rivista di Mineralogia e Cristallografia italiana di Panebianco **15**. 53. 1896; Z. Krystall. **30**. 191—93. Ref. Bartalini.) Hazard.

Analytische Chemie.

G. T. Moody, *Darstellung einer Normalsäurelösung durch direkte Absorption von Chlorwasserstoff.* (Fig. 38.) In dem Kochkolben entwickelt man Chlorwasserstoffgas aus konz. Schwefels. und Kochsalz oder konz. Salzs. und leitet das Gas in den mit W. beschickten, vorher gewogenen Kolben *A*; der Cylinder *B* dient als Ventil. Man wägt das Gefäfs *A*, nachdem man die Zu- und Ableileitungsröhre *C* durch Schlauch u. Glasstab verschlossen hat, gieſst den Inhalt in W., spült mit W. den Kolben und die Röhren aus und füllt auf bestimmtes Volum auf. Es werden in drei Minuten 2—5 g HCl absorbiert. Die aus der Gewichtszunahme und dem Volum der Fl. berechneten Gehalte stimmen mit den durch Titration von Calciumcarbonat oder durch Wägung als Chlorsilber erhaltenen gut überein. Wenn man das Gas aus konz. Salzsäure entwickelt hat, muſs man vor den Absorptionskolben ein Rohr mit Bimsstein und Schwefels. legen, um das Gas zu trocknen. Während der Absorption kühlt man das Gefäfs *A*. (J. Chem. Soc. London **73**. 658—60. August. South Kensington, Central Technical College.) Bodländer.

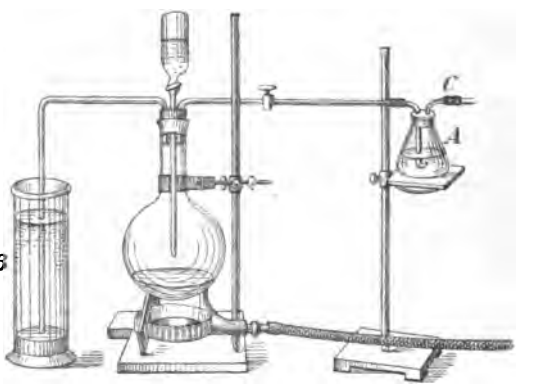


Fig. 38.

Paul Fuchs, *Temperaturkorrektionstafeln für aräometrische Messungen und über Methoden zur Ausführung dieser Reduktionen.* Die Tafeln sind zur Erweiterung der Anwendung der Prozentaräometer (Chem.-Ztg. **22**. 104; C. **98**. I. 762) bestimmt, u. deshalb liegen den Intervallen der Tafeln Prozente gel. Substanz zu grunde. Die Werte beziehen sich auf H_2SO_4, HNO_3, HCl und NH_3. Die Korrektionen zur Reduktion der ermittelten Werte auf die am Instrument verzeichnete Normaltemperatur setzen sich aus zwei Stücken zusammen: 1. aus der Änderung des Vol. des Instrumentes selbst und 2. aus der Änderung von D. der Eintauchflüssigkeit mit der Temperatur. Man trägt sich nun an der Hand der in den Tafeln befindlichen Zahlen Kurven in ein Koordinatensystem ein, die für viele Lagg. zwischen +10° und +20° linear sind, so dafs man sich durch ein einer Korrektionskurve paralleles Anlegen eines Lineals jede Rechnung ersparen kann. In der Tafel schreiten die kleinsten

Intervalle der Temperatur in 0,1°, der Prozentgehalt der Lsgg. nach ganzen Prozenten fort. Nur in den höchsten Konzentrationen trägt man für jedes Prozent jeden einzelnen Wert für Reduktionen ein, während sonst ein Eintragen von 10 zu 10% genügt. Um die Genauigkeit wegen der Kleinheit des ganzen Systems nicht zu beeinträchtigen, werden die Temperaturkorrektionskurven nicht mit ihrem wahren, sondern mit einem zehnmal größeren Wert aufgetragen. So bedeutet die Korrektionslinie durch 50% bei +10° nicht 54,5%, sondern 50,45% H_2SO_4. — Die Handhabung des Prozentaräometers in Verb. mit den Tafeln wird beschrieben und ein Verf. zur automatischen Reduktion angegeben, das sich an die Verwendung eines mechanischen Reduktionsmittels knüpft, welches von GUST. MÜLLER, Ilmenau, zu beziehen ist. Schließlich folgen die Temperaturkorrektionstafeln nach D. und nach Prozentgehalt von H_2SO_4, HNO_3, HCl und NH_3, wie sie aräometrisch mit Instrumenten aus Thüringer Gläsern gemessen wurden, und eine Tafel über die Änderung des Vol. des Instrumentes mit Ausdehnung des Glases. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 745—55. 16/8. Ilmenau.) HEFELMANN.

Hermann Barth, *Studien über den mikrochemischen Nachweis von Alkaloiden in Arzneidrogen*. Wichtig erscheint es, zu wissen, welche Organe der Pflanze Alkaloid enthalten, und zu welcher Zeit sie am reichsten daran sind. Der Ort der Entstehung der Alkaloide ist das Plasma, von wo sie später in den Zellsaft gelangen u. mit den dort befindlichen SS. Salze bilden. In der Membran entstehen dieselben nicht und werden auch nicht in ihr abgelagert, jedoch ist zu bemerken, daß nach dem Absterben des Protoplasmas dasselbe für Salzlsgg. durchlässig geworden ist, und so die Alkaloide ihren Ort wechseln können. Zu den auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. C. HARTWICH durchgeführten Unterss. verwendete Vf. die allgemeinen gebräuchlichen Fällungsreagenzien, ferner Farbenrkk. u. dampfförmige Reagenzien. Sehr gute Resultate lieferten oft: Vanadinschwefels., Cersulfat + Schwefels., Selenschwefel- und Selensalpeters. Gab das erste Reagens keinen leicht sichtbaren Nd., so wusch Vf. den Überschuß desselben mit W. aus und wies nun mit einem zweiten die Anwesenheit des an das Alkaloid gebundenen ersten Reagenzes nach. Z. B. giebt Kaliumquecksilberjodid einen in der Pflanzenzelle u. Mikr. schwer sichtbaren, weißgrauen Nd., der auf Zusatz von Schwefelwasserstoffw. schwarzes, leicht sichtbares Schwefelquecksilber ausscheidet (GEROCK und SKIPPARI, Arch. der Pharm. **230**. 555; C. **93**. I. 37). Die Anwendung der Reagenzien in Dampfform (Jod, Brom, Chlor, Salzs., Salpeters.) hat den Zweck, ein möglichst starkes Reagens unter weitgehender Beschränkung des Lösungsmittels für das sich bildende Salz einwirken zu lassen. So geben z. B. viele Alkaloide mit Halogenen Substitutions- oder Additionsprodd., die sehr gut krystallisieren, aber in W. ll. sind. Die so erhaltenen Krystalle sind mit dem gewöhnlichen Mikroskop zu erkennen oder können, da sie meist doppeltbrechend sind, wenigstens mit dem Polarisationsmikroskop nachgewiesen werden. Die Einw. der Dämpfe geschieht in Exsikkatoren, in deren Fuß sich z. B. Jod oder Bromkalk befindet, und in deren oberem Teil auf dem gleichen Objektträger +- u. —-Schnitte liegen. Durch die Joddämpfe werden z. B. die Stärkekörner nicht blau, sondern nur ganz schwach gelb gefärbt, die Zellmembranen nur ganz schwach tingiert u. gleichwohl die Alkaloide gefällt, woraus der Vorteil vor dem fl. Reagens klar erhellt.

Einzelne Resultate. 1. *Conium maculatum*: Das Coniin befindet sich in den beiden innersten Zellschichten des Perikarps und in jenen Teilen der Fruchtwand, welche die die Rippen durchziehenden Gefäßbündel nach außen umgeben. Das Endosperm u. der Embryo sind alkaloidfrei. Reagenzien: Jodjodkalium, Kaliumwismutjodid, Goldchlorid, Br-W., Dämpfe von J, Br, HCl. — 2. *Peganum Harmala*: Harmin und Harmalin nur in der dritten großzelligen Schicht der Samenschale. Reagenzien: Jodjodkalilsg., Kaliumwismutjodid., Pikrins., Platinchlorid, Ferro- u.

Ferricyankalium, Rhodankalium und Eisenchlorid, Natronlauge, Salza., Dämpfe von Br und HCl u. a. — 3. *Solanaceen*: In den Samen von Hyoscyamus niger, Datura Stramonium u. Atropa Belladonna befinden sich die Alkaloide zum gröfsten Teil in der Nährschicht, ferner geringe Mengen im Endosperm u. im Embryo (im Gegensatz zur Ansicht von PH. MOLLE). Epidermis alkaloidfrei. Reagenzien: Jodjodkalium, Kaliumwismutjodid, Kaliumquecksilberjodid + Schwefelwasserstoffw., $AuCl_3$ + $FeSO_4$, Br-W., Br-Dämpfe. — 4. *Colchicum autumnale*: Colchicin in allen Teilen der Pflanze. Im unreifen Samen fand Vf. das Alkaloid im Gegensatz zu ERRÉRA, CLAUTRIAU und MAISTRIAN nicht im Endosperm, sondern in der Samenschale. Reagenzien: Jodjodkaliumlsg., Pikrins., Tannin, konz. Schwefels. + Salpeters. u. konz. Salza. — *Sabadilla officinarum*: Alkaloide im Endosperm und Embryo; in der Samenschale jedenfalls kein Veratrin. Reagenzien: Kaliumquecksilberjodid + Schwefels. oder Schwefelwasserstoff und Salpeters. + W. — 6. *Aconitum Napellus*: Alkaloide im Endosperm und Embryo; in der Samenschale reichlich Gerbstoff vorhanden. Reagenzien: Kaliumquecksilberjodid + Schwefelwasserstoffw. oder Schwefels., Tannin, Pikrins., $AuCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, Bromw., NaOH-Lauge. Phosphors. oder P_2O_5 färbt ein Begleitalkaloid oder Zersetzungsprodd. des Akonitins violett, wodurch letzteres indirekt nachgewiesen wird. — 7. *Areca Catechu*: Alkaloide in den Zellen des Endosperms u. nicht, entgegen der Annahme von OSENBRÜG (Diss. Marburg 1894), in jenen der Ruminationen. Reagenzien: Kaliumwismutjodid, Pikrins., Goldchlorid, Platincyanid, Dämpfe von J, HCl u. HNO_3. — 8. *Physostigma venenosum*: Alkaloid nur in den Cotyledonen, und zwar am meisten in den beiden äufsersten, stärkefreien Zellreihen. Reagenzien: Jodjodkaliumlsg., Bromw., Salpeters. und Joddämpfe. — 9. *Strychnos nux vomica*: Strychnin u. Brucin in allen Zellinhalten des Endosperms; nur Brucin in denjenigen des Embryo. — *Strychnos potatorum L. fil.*, *Strychnos spinosa Lam.* und eine dritte aus dem Sambesibecken stammende, unbestimmte Strychnosart enthalten keine Alkaloide im Samen. — *Strychnos Ignatii* enthält die Alkaloide auf dem ganzen Querschnitt des Endosperms ziemlich gleichmäfsig verteilt (s. a. GEROCK und SKIPPARI, Arch. der Pharm. **230**. 555). — *Strychnos spinosa Harv.* enthält Spuren von Brucin und Strychnin nur in den 3—4 äufsersten Zellreihen des Endosperms. Keimling alkaloidfrei. Reagenzien: Jodjodkalium, Kaliumwismutjodid, Pikrins., Bromw., Vanadinschwefels., Salpetersäuredämpfe. Die TSCHIRCH'sche Rk. mit Kaliumdichromat u. Schwefels. änderte Vf. so um, dafs die Schnitte in die Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ gelegt, hierauf rasch ausgewaschen wurden, worauf man sofort konz. Schwefels. nachfliefsen liefs. Es färben sich hierbei die Zellinhalte für einen Moment rotviolett.

Hinsichtlich der Frage, ob die sich in Samen u. Frucht befindlichen Alkaloide Exkrete sind, oder ob sie bei der Keimung wieder verbraucht werden, fand HECKEL (Arch. der Pharm. **1892**. 349), dafs die in den Strychnossamen und Calabarbohnen vorhandenen Alkaloide bei der Keimung verschwinden. Auch Vf. fand bei Samen von Datura Stramonium und Früchten von Conium maculatum eine Abnahme des Alkaloidgehaltes während des Keimens, so dafs z. B. bei gut gekeimten Samen nur etwa ein Fünfzehntel derjenigen Alkaloidmenge vorhanden war, wie bei nicht gekeimten, u. ergiebt sich hieraus eine Berechtigung für die Ansicht, nach welcher die Alkaloide nicht Zersetzungsprodd. des Eiweifses, sondern sicher in manchen Fällen Komponenten desselben sind. Wie bei dem Piperin können dieselben wohl auch in manchen Fällen Exkrete sein. — Schliefslich sei erwähnt, dafs CLAUTRIAU nachwies, dafs Samen von Datura und Früchte von Conium in normaler Weise keimen und sich zu normalen Pflanzen entwickeln, wenn man auch zuvor die Samenschale und damit die Gesamtmenge der Alkaloide entfernt. CLAUTRIAU schliefst hieraus, dafs die Alkaloide in den Samen keine Reservestoffe darstellen, nach Vf. ist jedoch nur der Schlufs berechtigt, dafs die Alkaloide für die Keimung und Entw. der jungen

Pflanze nicht unumgänglich nötig sind. PFEFFER (Pflanzenphysiologie **1897**. 499) legt den Verss. von HECKEL wegen der geringen Exaktheit der Methoden kein Gewicht bei und hält die Alkaloide für Exkrete. (Arch. der Pharm. **236**. 354—67. 3/8. [18/6.] Zürich. Pharm. Abtlg. des Eidgen. Polytechn.) WACHTER.

Ferdinand Jean, *Mittel zur Erkennung der Gegenwart von Kohlenoxyd in der Luft.* Das Verf. MARMET's (Ann. Chim. anal. appl. **2**. 163) wird beschrieben, jedoch ungünstig beurteilt, weil zur Oxydation $KMnO_4$-Lsg. benutzt wird, die auch durch andere accessorische Luftbestandteile reduziert werden könne. Weit vorteilhafter und sicherer benutzt man zur CO-Absorption CuCl-Lsg., welche CO durch einen charakteristischen roten Nd. anzeigt. (Ann. Chim. anal. appl. **3**. 260—61. 15/8.) HEFELMANN.

W. F. Hillebrand, *Einige Prinzipien und Methoden der chemischen Analyse in ihrer Anwendung auf Silikatgesteine.* Es werden von dem Vf., der durch äußerst zahlreiche u. genaue Gesteinsanalysen im Dienste der geologischen Landesaufnahme der Vereinigten Staaten seine Befähigung nachgewiesen hat, wertvolle Einzelvorschriften für die Silikatanalyse gegeben. Sie beziehen sich auf die Herstellung der Probe, Bestimmung von D., Größe der Einwagen, hygroskopisches W., Gesamtw., Kiesels., Thonerde, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zinn, Calcium, Strontium, Magnesium, Barium, Titan, Zirkon, seltene Erden, Chrom, Phosphor, Eisenoxydul, Alkalien, Kohlendioxyd, Chlor, Fluor, Schwefel, Bor u. Stickstoff. Besprochen wird ferner der Nachweis von Nephelin in Olivin, die Bestimmung der l. Kiesels., der Nachweis von Spuren gewisser Elemente und die Natur der Reagenzien. Besonderes Gewicht wird auf die Bestimmung von Barium und Titan gelegt, die fast nie fehlen, aber meist übersehen werden. Es werden die Resultate von 1185 Analysen mitgeteilt, die von 1880 bis 1896 ausgeführt worden sind, wovon 692 sich auf Gesteine beziehen, 78 auf Mineralien, 58 auf Meteorite, 36 auf Sandsteine und Hornfelsen, 183 auf Silikatgesteine, 45 auf Schiefer, 93 auf Thone, Humus etc. Aus den Analysen der mannigfaltigsten Silikatgesteine, die hauptsächlich in dem Laboratorium des Geological Survey, zum Teil in Europa von Material der verschiedensten Fundorte ausgeführt worden sind, berechnet **F. W. Clarke** folgende Mittelwerte in Prozenten:

Sauerstoff	47,13	Natrium	2,68	Barium	0,04
Silicium	27,89	Titan	0,32	Chrom	0,01
Aluminium	8,13	Wasserstoff	0,17	Nickel	0,01
Eisen	4,71	Kohlenstoff	0,13	Strontium	0,01
Calcium	3,53	Phosphor	0,09	Lithium	0,01
Magnesium	2,64	Mangan	0,07	Chlor	0,01
Kalium	2,35	Schwefel	0,06	Fluor	0,01

Andere Elemente sind, wenn überhaupt, nur in Mengen unter 0,01% vorhanden. (Bulletin of the United States Geolog. Survey Nr. 148. Washington 1897. 306 SS.) BODLÄNDER.

Melchior Kubli, *Über eine neue Probe zur Prüfung des Natriumdicarbonats auf Monocarbonat.* Die Probe des Natriumdicarbonats auf Monocarbonat nach der Pharmacop. German. III. lautet: „Die bei einer 15° nicht übersteigenden Wärme ohne Umschütteln erhaltene Lsg. von 1 g Natriumdicarbonat in 20 ccm W. darf auf Zusatz von drei Tropfen Phenolphtaleïnlsg. nicht sofort gerötet werden; jedenfalls soll eine etwa entstehende schwache Rötung auf Zusatz von 0,2 ccm Normal-Salzs. verschwinden.“ Dieselbe Probe wurde mit Außerachtlassung des Verbotes des Umschüttelns und der genauen Angabe der Temperatur beim Lösen des Salzes auch in die Pharmacop. Ross. IV. aufgenommen. Es löst sich nun nach Vf. das Natriumdicarbonat überhaupt nicht ohne Zers. in W., und zwar steht die Zersetzbarkeit in geradem Verhältnis zur Temperatur und zur Menge des zur Lsg. angewandten W.;

ferner wird dieselbe durch Schütteln begünstigt. Fast ganz unzers. löst sich das Natriumdicarbonat, wenn man dasselbe (3 g) mit W. (nicht über 50 g) von 5—6° C. übergiefst und die verschlossene Flasche nur gelinde wendet. Die Temperatur der Lsg. darf hierbei 10° nicht übersteigen. Eine solche Lsg. hält sich mindestens eine Stunde unverändert, soll jedoch sofort der Prüfung unterzogen werden.

Da die Probe der Pharmacop. German. III., resp. Ross. IV. auch nicht den erforderlichen Grad der Empfindlichkeit zeigt, indem sie nach Vf. einen mehr als 2%igen Gehalt und nach THÜMMEL (Pharm. Centr.-H. **1891**. 86) noch 4—5% an Monocarbonat durchschlüpfen läfst, so schlägt Vf. folgende Probe vor, welche darauf beruht, dafs die wss. Lsg. eines Chininsalzes von einer bestimmten Konzentration durch Natriumdicarbonat von nicht mehr als 2% Monocarbonatgehalt nicht gefällt wird. Man l. das zu prüfende Natriumdicarbonat (3 g) bei einer 10° C. nicht übersteigenden Wärme unter obigen Kautelen in W. (50 ccm), fügt dann zu 10 ccm der Chininlsg. (0,400 nach der Pharmacop. Germ. III. oder Ross. IV. reines salzsaures Chinin in 100 ccm gel., nicht filtriert und vor Licht geschützt, in einem luftdicht verschlossenen Gefäfse aufbewahrt) mittels einer Pipette 10 ccm der eben bereiteten Natriumdicarbonatlsg. oder umgekehrt und erhält eine vollkommen klare Lsg.; eine etwaige Trübung verschwindet sofort und vollkommen durch Wenden des Probierrohres bei einem Gehalte an Monocarbonat von nicht mehr als 2%, aufserdem verbleibt dieselbe. (Arch. der Parm. **236**. 321—24. 3/8. [10/6.] Kiew.) WACHTER.

J. Le Goff, *Farbenreaktionen des Protagons.* Protagon wird rasch und dauerhaft durch die basischen Farbstoffe (Fuchsin, Bismarckbraun, Methylenblau, Phenolsafranin, Posphine Ia etc.) nicht aber durch die sauren Farbstoffe (Pikrins., Aurantia, Martiusgelb, Tartrazin, Methylblau, Fuchsin AS, Nicholsonblau etc.) gefärbt. (Compt. rend. Soc. Biol. **1898**. 369. 26/3.; Centr.-Bl. f. Physiol. **12**. 356. 20/8. Ref. LÉON FREDERICQ.) SIEGFRIED.

M. Tortelli und **R. Ruggeri**, *Methode zum Nachweis von Baumwollsamen-Sesam- und Erdnufsöl im Olivenöl.* Beim weiteren Studium des Verfs. der Vff. zum Nachweis des Baumwollsamenöles (**98**. I. 860) haben Vff. festgestellt, dafs in die fetten flüssigen SS. nicht nur die reduzierende Substanz des Baumwollsamenöles übergeht, sondern dafs in dieselben auch die ganze dem Sesamöl eigentümliche Substanz übergeht, die HCl in Ggw. von Zucker oder Furfurol rot färbt, während die Stoffe des Olivenöles, welche die Sesamölrk. vortäuschen können, nicht in die fl. Fettss. übergehen. Sehr zum Vorteil des Verfs. ergab sich endlich, dafs die bei dem Verf. ausfallenden, bezw. ungel. zurückbleibenden festen Fettss. alle aus dem Arachisöl stammenden Fettss. $C_nH_{2n}O_2$ enthalten. — Zum Nachweise von Baumwollsamen- und Sesamöl fügt man zu der Ä.-Lsg. der Bleisalze der flüssigen Fettss. (loc. cit.) im Scheidetrichter 150 ccm 20%ig. HCl hinzu und schüttelt stark, läfst absetzen u. darauf die ganze wss. Schicht samt dem $PbCl_2$ abfliefsen. Dann wiederholt man dasselbe Verf. mit 100 ccm 20%ig. HCl ein- oder zweimal, wäscht die Ä.-Lsg. mit W., filtriert dieselbe in einen Erlenmeyerkolben, destilliert den Ä. ab und erhält 15—18 ccm flüssige Fettss. In ein Probierrohr giebt man nun 10 ccm reinen 90%ig. A., 1 ccm wss. 5%ig. $AgNO_3$-Lsg. und gieſst 5—6 ccm flüssige Fettss. hinzu. Hierauf mischt man gut und taucht das Röhrchen in ein 70—80° w. Wasserbad. Bei Ggw. von Baumwollsamenöl tritt die bekannte Reduktion ein, bei Abwesenheit dieses Öles bleibt die Farbe der Lsg. strohgelb wie zuvor. — Alsdann gieſst man in eine andere Proberöhre 2 Tropfen 1%ig. alkoh. Furfurollsg., ferner den Rest der flüssigen Fettss. und etwa ebensoviel konz. HCl und schüttelt behutsam. Schon bei Ggw. von 1% Sesamöl in Olivenöl tritt deutliche Karmoisinrotfärbung ein. Reine Olivenöle, die nach Herkunft, Alter und Fabrikationsweise verschieden waren, gaben niemals einen schwachen Hauch von Rotfärbung.

Zum Nachweis des Arachisöles wäscht man die in Ä. unl. Pb-Salze der festen Fettss. auf dem Filter mit Ä. aus, durchbohrt das Filter u. läfst den ganzen Inhalt in einen Scheidetrichter fallen und fügt weiteren Ä. hinzu, bis dessen Vol. ca. 220 ccm beträgt. Darauf behandelt man mit 20%ig. HCl und wäscht mit W., wie bei Darst. der flüssigen Fettss. Die von Ä. befreiten festen Fettss. werden dann mit 100 ccm 90%ig. A. und 1 Tropfen verd. HCl versetzt und unter vorsichtigem Schütteln auf dem Wasserbad bis 60° erwärmt und gel., worauf man den Kolben vom Wasserbad nimmt und auf ein weifses Papier stellt. Beim Abkühlen scheiden sich, wenn Arachisöl zugegen war, sehr feine silberglänzende Nadeln von Lignocerins. aus, die sich schnell büschelförmig anordnen, und daneben eine reichliche Menge sehr dünner, leuchtender Blättchen von reinem Perlmutterglanz, Arachins. Dieser kryst. Nd. erlaubt sogleich, die in der Mischung vorhandene Menge Arachisöl annähernd bis auf 5% abzuschätzen, denn er beginnt, sich stets bei einer Temperatur abzuscheiden, die eine Funktion des Gehaltes an Lignocerin- u. Arachins. ist.

Lsg. in 100 ccm 90%ig. A. bei ca. 60°:

Abscheidungstemperatur	35—38°	31—33°	28—30°	25—26°
Prozente Arachisöl in der Mischung .	100	60	50	40
Abscheidungstemperatur	22—24°	20,5—21,5°	18—20°	16—17°
Prozente Arachisöl in der Mischung .	30	20	10	5

Zwecks genauer Bestimmung des Arachisöles filtriert man den aus A. erhaltenen Nd. nach Abkühlung auf 15—20° ab und bringt mit dem Filtrat die letzten Reste auf das Filter. Alsdann wäscht man zuerst mit 30 ccm 90%ig. A., jedesmal mit 10 ccm, und endlich mehrmals mit 70%ig. A. Hierauf erfolgt eine zweite Krystallisation; man l. den Nd. auf dem Filter mit sd. absol. A. u. sammelt das Filtrat im 250 ccm-Kolben. Nun wird der A. abdestilliert und zum Rückstand 100 ccm 90%ig. A. und 1 Tropfen sehr verd. HCl zugefügt. Nach Klärung der Lsg. und Erwärmen auf 60° läfst man abkühlen u. filtriert den Nd. nach 3 Stdn. ab, wäscht wie oben aus, l. den ausgewaschenen Nd. in sd. absol. A., verdunstet die Lsg. in tarierter Schale, trocknet bei 100° und wägt den Rückstand, der zwischen 74 und 75,5° schmelzen mufs. Bei Bestimmung des Arachisöles ist zu berücksichtigen, dafs Arachisöl im Mittel 4,8% des genannten Säuregemisches liefert, und dafs dieses in 90%ig. A. wie folgt l. ist:

100 ccm 90%ig. A. l. bei	15°	17,5°	20°
1. Wenn 2,7 —0,5 g SS. vorhanden	0,070 g	0,080 g	0,090 g
2. „ 0,47—0,17 g „ „	0,050 g	0,060 g	0,070 g
3. „ 0,11 und weniger Gramme vorhanden .	0,033 g	0,040 g	0,045 g

In einem Anhange zur *quantitativen Bestimmung des Arachisöles* gehen Vff. auf die ältere Litteratur ein und rechtfertigen obige empirische Methode durch Beibringung zahlreicher Belege. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 1—18; Chem.-Ztg. **22**. 600 bis 603. 27/7. Genua. Lab. chim. compartimentale delle Gabelle.) HEFELMANN.

Adolf Jolles, *Über den Nachweis des Pyramidons (Dimethylamidoantipyrins).* Nach Einnahme von Pyramidon nimmt der Harn eine eigentümlich rötliche Farbe an, die beim Stehen nur wenig nachdunkelt. Eisenchlorid bewirkt eine violettstichige, rötlichgelbe Färbung. Nach Konzentration auf $^1/_8$ und Entfärbung mit Tierkohle giebt $FeCl_3$ eine rötlichgelbe Färbung mit einem noch deutlicheren Stich ins Blauviolette. — Pyramidon liefert aufser mit $FeCl_3$, Nitraten u. Nitriten auch mit Halogenen Blauvioletttfärbung. Die durch alkoh. Br-Lsg. erzeugte Blaufärbung blafst sehr bald ab und verschwindet, während die durch alkoh. J-Lsg. erhaltene Färbung nach einiger Zeit in Rot übergeht. H_2O_2 liefert erst beim Erwärmen Blaufärbung, während $KMnO_4$ in saurer Lsg. zu heftig oxydierend wirkt u. entfärbt. Schwächere

Oxydationsmittel, wie Arsens. und alkal. Cu-Lsg., geben keine Blaufärbung. Am besten erweist sich 1%ig. verd. alkoh. J-Lsg. zum Nachweis des Pyramidons im Harn. Diese giebt beim Überschichten einen scharfen violettroten Ring, der nach einigem Stehen in Rotbraun übergeht. (Z. anal. Ch. **37**. 441—42. August. Lab. von M. und A. JOLLES.) HEFELMANN.

J. Mayrhofer, *Über ranzige Butter und den Nachweis von Formaldehyd in der Butter*. Unabhängig von A. SCHMID (Z. anal. Ch. **37**. 301; C. **98**. II. 384) hat Vf. die Wasserdampfdestillate von ranziger Butter mit Fuchsinreagens und m-Phenylendiamin auf Aldehyde und Ketone untersucht und ist zu gleichen Resultaten wie A. SCHMID gelangt. Es wurde zunächst die Menge der durch Wasserdämpfe verflüchtigten Anteile durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg., durch Ausscheidung von Ag aus ammoniakalischer Ag-Lsg. und endlich durch die Intensität der Fuchsinfärbung zu bestimmen gesucht. Da aus saurer Milch, Sauerrahmbutter durch Wasserdämpfe ein flüchtiger Körper abgeschieden wird, der ammoniakalische Ag-Lsg. stark reduziert, so ist die amtliche Vorschrift zum Nachweis des Formaldehyds in der Butter, die sich auf die Reduktion von ammoniakalischer Ag-Lsg. gründet, durchaus nicht einwandsfrei. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1898**. 552—53. August. Mainz. HEFELMANN.

Ferd. Jean, *Beobachtungen über die Bestimmung des assimilierbaren Tannins und die Titration des Tannins und der Gallussäure*. (Rev. intern. falsific. **11**. 130. — C. **98**. II. 140.) HEFELMANN.

C. J. Lintner, *Über die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes in Cerealien*. In dem 1. Heft der Vereinbarungen zur einheitlichen Unters. u. Beurteilung von Nahrungsmitteln für das Deutsche Reich wird folgende Definition von Stärke gegeben: „Als Stärke bezeichnen wir diejenigen Kohlehydrate, welche in k. W. unl. sind, aber durch Diastase oder überhitzten Wasserdampf l. gemacht werden u. nach der Inversion FEHLING'sche Lsg. reduzieren." Diese Definition erscheint dem Vf. nicht glücklich gewählt, insofern als die durch Wasserdampf einerseits u. die durch Diastase andererseits lösl. gemachten Kohlehydrate auf gleiche Stufe gestellt, in gleicher Weise als Stärke betrachtet werden. Durch W. bei Temperaturen $>100°$ (im Dampftopfe) werden nämlich aus den Cerealien erheblich mehr Kohlehydrate gelöst, als durch Diastase aus dem durch Sd. bei gewöhnlichem Druck aufgeschlossenen Material. Dieses Mehr an Kohlehydraten besteht vorzugsweise aus Pentosanen, die nachher bei der Inversion mit HCl reduzierende Pentosen und zum Teil wohl auch Hexosen liefern, so dafs die Zahl, die man nach dem Aufschliefsen unter Druck erhält, erheblich gröfser ist, als die mit Diastase erhaltene. So lieferten die Verff. von REINKE u. MERCKER um 4—5% voneinander abweichende Werte bei Braugerste.

Weiterhin hat Vf. den Einfluſs der Pentosane auf das Ergebnis der Stärkebestimmung bei drei verschiedenen Verff. zu ermitteln gesucht. 1. Bei dreistündigem Aufschluſs unter $3^1/_2$ Atm. Druck im Dampftopf ergaben sich 66,80% Stärke in der Trockensubstanz; im Filtrate der Stärkeaufschlieſsung fanden sich 5,19% Pentosane. Korrigierter Stärkewert 61,61%. — 2. Bei Aufschlieſsung durch Malzauszug ohne Anwendung überhitzten Wasserdampfes; gefunden 63,66% Stärke. In den invertierten Filtraten fanden sich nach Abzug der aus dem Malz stammenden Pentosane 2,84% Pentosane. Korr. Stärkewert 60,82%. — 3. Bei direkter Inversion mit HCl wurden gefunden: 70,81% Stärke. In den invertierten Filtraten ergaben sich 9,81% Pentosane. Korr. Stärkewert 61,00%. — Hiernach ist die Differenz zwischen den korr. Stärkewerten, also nach Abzug der Pentosane, gering und beträgt in maximo <1%. Der korr. Stärkewert fällt jedoch mit dem wahren Stärkewert nicht zusammen. Näher kommt man diesem schon, wenn man die Aufschlieſsung u. Invertierung der Stärke in einer Operation durch Behandlung des Rohmaterials nach SACHSSE vor-

nimmt und die in der Lsg. ermittelte Pentosanmenge entsprechend in Abzug bringt. Die Pentosane zeigen nach der Inversion mit HCl nahezu dasselbe Reduktionsvermögen wie die Dextrose. Als die Menge des unvergärbaren, FEHLING'sche Lsg. reduzierenden Rückstandes einer Braugerste und die Pentosane bestimmt wurden, so ergab sich erstere, umgerechnet auf Stärke, zu 5,13%, während die Pentosane nach TOLLENS im Filtrat des Stärkeaufschlusses zu 5,19% gefunden wurde. — In dem Rohstärkewert steckt nun aber noch der reduzierende Zucker, der aus Rohrzucker, Raffinose oder Hexosanen (Galaktan etc.) stammt. Der Rohrzucker kommt nun allerdings nicht mit dem vollen Reduktionswert als Invertzucker zur Geltung, da durch die HCl-Inversion die Lävulose zum Teil zers. wird. Da alle Fehler, die dem korr. Stärkewert anhaften, eine Erhöhung desselben bedingen, so ist Vf. schon deshalb für die Anwendung des niedrigeren theoretischen Umrechnungsfaktors 0,9 von Dextrose auf Stärke an Stelle des höheren empirischen Faktors von 0,94; der theoretische Faktor ist so lange beizubehalten, als es unmöglich ist, die Einw. fremder reduzierender Stoffe auf die Stärkebestimmung völlig auszuschließen. Eine Korrektur des Stärkewertes durch den unvergärbaren reduzierenden Rückstand hält Vf. nicht für empfehlenswert, da es schwierig ist, den Endpunkt der Vergärung aller Dextrose richtig zu treffen. Die an sich unvergärbaren Pentosen können von der Hefe assimiliert werden, so daſs bei längerem Stehen das Reduktionsvermögen des Rückstandes immer mehr abnimmt. WILEY u. KRUG (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 253; C. **98**. I. 1072) fanden, daſs durch Diastase nur minimale Mengen von Pentosanen in Lsg. gehen, was nach Vf.'s Verss. nicht zutrifft; denn es gehen schon beim Sd. mit W., das zur Verkleisterung erforderlich ist, nicht unerhebliche Mengen von Pentosanen in Lsg., ja in den Cerealien kommen bereits greifbare Mengen von in k. W. l. Pentosanen vor. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 725—29. 9/8. München. Gärungschem. Lab. der techn. Hochschule.) HEFELMANN.

Leo Liebermann und **S. Székely**, *Eine neue Methode der Fettbestimmung in Futtermitteln, Fleisch, Kot etc.* 5 g Substanz werden mit 30 ccm 50%iger Kalilauge eine halbe Stunde in einem in beistehender Fig. 39 abgebildeten Kolben gekocht. Die abgekühlte M. wird mit 30 ccm 90—94%igen A. vermischt und etwa 10 Minuten erwärmt. Nach erneutem Abkühlen wird vorsichtig mit 100 ccm 20%iger Schwefelsäure angesäuert. Die völlig erkaltete Fl. wird mit 50 ccm Petroleumäther, Kp. 60°, 30 mal in Intervallen von 1—2 Minuten je 10 Sekunden lang geschüttelt. Der Kolbeninhalt wird bis zu der am Kolbenhals sich befindlichen Marke 240 ccm mit gesättigter Kochsalzlsg. aufgefüllt. Von dem PAe. werden 20 ccm nach Verdünnen mit 40 ccm 96%ig. A. mit $^1/_{10}$n.-alkol. Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn (1 ccm einer 1%igen alkoh. Lsg.) als Indikator titriert. Die so neutralisierte Lsg. wird eingedampft u. gewogen. Zur Berechnung der Fettmenge hat man zunächst die zugefügten 0,01 g Phenolphtaleïn abzuziehen u. aus den Kaliumsalzen die Glycerinester zu berechnen. Man findet also:

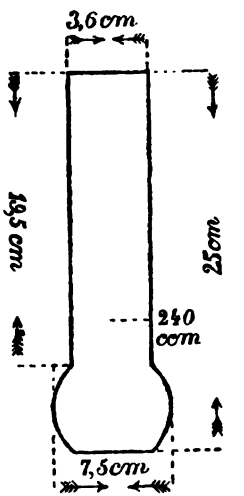


Fig. 39.

$$F = \left[\frac{S - 0{,}01 - (K \times 0{,}00255)}{a}\right] \cdot 250,$$

wenn F den Fettgehalt der Substanz in Prozenten, S das Gewicht des fettsauren Kaliums plus Phenolphtaleïn in 20 ccm PAe., K die zur Titrierung von 20 ccm

Petroleumätherlsg. verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$N.-Kalilauge, *a* das Gewicht der zur Unters. verwendeten Substanz in Grammen bedeutet.

Die Methode giebt bei verschiedenen Ölkuchen Trockenschlempen, Fleisch und Fäces gute Resultate, bei älteren Heusorten ist länger, bis zu einer Stunde mit Kalilauge zu kochen; bei Mehlen und mehlreichen Körnern empfiehlt es sich, die 5 g Substanz zunächst eine halbe Stunde mit 30 ccm 10%iger Schwefelsäure und dann nach Verdünnnug mit 50 ccm W. und Zusatz von 50 ccm 50%iger Kalilauge eine halbe Stunde zu kochen. Nach Ansäuern mit 60 ccm Schwefelsäure 1,3 D. und Ausschütteln mit PAe. wird nicht mit Kochsalzlsg., sondern mit 50 ccm ca. 94%igem A. aufgefüllt. Bei grofsem Stearingehalte der Fette wird wiederholt mit PAe. ausgezogen, da die Stearins. in PAe. nicht all. ist.

Die Methode lieferte gute, mit den bei der gewöhnlichen Ätherextraktionsmethode im SOXHLET'schen App. übereinstimmende Werte. (PFLÜGER's Arch. **72**. 360—66. Budapest. Lab. d. ung.-chem. Reichsanstalt.) SIEGFRIED.

F. Tangl und **J. Weiser**, *Einige Fettbestimmungen nach der Liebermann'schen Verseifungsmethode.* Vff. teilen vergleichende Fettbestimmungen nach der Methode von DORMEYER und LIEBERMANN und SZÉKELY mit, aus denen hervorgeht, dafs nach letzterer Methode geringe Mengen mehr Fett als nach ersterer gefunden werden. (PFLÜGER's Arch. **72**. 367—69. Budapest. Labor. d. ung. tierphysiologischen Versuchsstation.) SIEGFRIED.

K. Farnsteiner, *Über die Verwendung von Benzol bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette und des flüssigen Anteils der Fettsäuren.* Kürzlich berichtete der Vf. (S. 392) über ein Verf. zur Trennung der ungesättigten SS. der Fette von den gesättigten mittels Bzl. Verss., die Jodaddition mittels HÜBL'scher Lsg. bei Ggw. von Benzol auszuführen, schlugen anfangs fehl, da das käufliche Bzl. selbst J addierte. 0,035 g J auf 15 ccm. Als Ursache der Jodaddition wurde ein reichlicher Thiophengehalt des Bzls. erkannt. Thiophenfreies Bzl. von KAHLBAUM nahm keine Spur J auf. Vergleichende Verss. mit Chlf. und Bzl. ergaben für letzteres zwar im allgemeinen etwas niedrigere Werte (bei Leinöl —1,9), immerhin geht aus den Verss. hervor, dafs die Gegenwart von Bzl. die Jodaddition nicht stört.

Zur Bestimmung der Jodzahl des flüssigen Anteils der Fettss. nimmt man eine ca. 1 g flüssige Fettss. enthaltende Fettmenge (bei Schmalz 2 g, bei Ölen 1,2—1,5 g) in Arbeit. Man stellt wie üblich die Pb-Salze der Fettss. her, l. diese in 100 ccm Bzl. in gelinder Wärme, läfst 10—15 Minuten zur Einleitung einer grob krystallin. Fällung stehen, kühlt sodann 2 Stdn. auf 8—12° ab und filtriert ohne Nachwaschen entweder nach Vf.'s Verf. (loc. cit.) oder durch ein Papierfilter die Lsg. der Pb-Salze in einen Scheidetrichter ab. Durch Schütteln des Filtrats mit 100 ccm 10%ig. HCl bis zur annähernden Klärung der Benzolschicht werden die flüssigen Fettss. in Freiheit gesetzt. Man wäscht zweimal mit je 100 ccm W. und filtriert die Benzollsg. durch ein Papierfilter oder Watte, ohne nachzuwaschen. Dem Filtrat entnimmt man dreimal je 25 ccm ohne wesentlichen zeitlichen Unterschied. Zwei dieser Portionen benutzt man zur Bestimmung der Jodzahl, die dritte destilliert man in tarierten Kölbchen im H-Strom aus dem sd. Wasserbad ab und bestimmt das Gewicht des Rückstandes. — Vergleichende Verss. über die Trennung der Pb-Salze mit Ä. und mit Bzl. ergaben naheliegende Jodzahlen für die flüssigen Fettss. — Das Bzl.-Verf. Vf.'s erlaubt, die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettss. eines Fettes in einem Tage bequem auszuführen, und zwar unter möglichster Einschränkung der Oxydation während des Verlaufes der einzelnen Operationen. — Die Verss. werden fortgesetzt. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1898**. 529—32. August. Hamburg. Staatl. hygien. Inst.) HEFELMANN.

A. Bömer, *Beiträge zur Analyse der Fette.* VI. *Über den Nachweis von Baum-*

wollsamenöl im Schweinefett (vgl. **98**. I. 466. 638). Die Farbenrkk. zum Nachweis von Baumwollsamenöl im Schweinefett, wie solche von Bechi, Labiche, Hirschsohn, Welmans, Gantter, Perkins, sowie die HNO_3-Probe sind nur mit gröfster Vorsicht als Beweisthatsachen heranzuziehen, besonders, wenn sie nur schwach positiv ausfallen, während andererseits zu berücksichtigen ist, dafs vorgängig erhitzte oder mit Alkalien behandelte Fette z. B. Bechi's Rk. nicht geben. Die für die Jodzahlen aufgestellten oberen Grenzen 64 u. 66 können nicht als endgültig angesehen werden, zumal nicht für die amerikanischen Schweinefette, welche sich durch hohen Oleïngehalt auszeichnen. Etwas mehr Wert scheint die Jodzahl der flüssigen Fettss. zu besitzen, jedoch auch hier ist ein endgültiges Urteil noch nicht zu fällen.

Über den Nachweis von Baumwollsamenöl durch die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren. A. Trennung der Ölsäuren mit Hilfe der Bleiseifen. Aus den Verss. Vf.'s geht unzweideutig hervor, dafs auch die Jodzahl der flüssigen Fettss. beim Schweinefett innerhalb verhältnismäfsig weiter Grenzen schwankt. Selbst wenn man annehmen wollte, dafs ein durchgreifender Unterschied in der Höhe der Jodzahl der flüssigen Fettss. zwischen hiesigen und amerikanischen Schweinefetten vorhanden wäre, so würde das für die praktische Beurteilung von Schweinefetten ziemlich belanglos sein, da man es meist mit Fetten unbekannter Herkunft zu thun haben wird. Zusätze von 10—20% Baumwollsamenöl lassen sich unter Umständen mittels der Jodzahl der flüssigen Fettss. nicht nachweisen. Nach dem Verf. von Wallenstein und Fink war übrigens bei ein und demselben Fett bei Parallelbestimmungen häufig keine gute Übereinstimmung zu erzielen. Zur Kontrolle der verschiedenen Einflüsse auf den Ausfall der Jodzahl der Ölss. leistete das Refraktometer vorzügliche Dienste. Bei Luftzutritt während der Extraktion der Bleiseifen erhält man höhere Refraktometerzahl und niedrigere Jodzahl.

B. Trennung der Ölsäuren mit Hilfe der Zinkseifen. Das Verf. ist der weiteren Nachprüfung wert: die Fettss. werden (am besten mit 10%ig. $ZnSO_4$-Lsg.) stets schnell und vollständig in die Zinkseifen übergeführt, und der störende Einfluss der Oxydation wird zeitlich sehr beschränkt. Vorteilhaft fällt weiter ins Gewicht, dafs bei Zers. der Zinkoleate keine feste Ausscheidung eintritt, wie beim Pb-Verf., wo sich $PbCl_2$ abscheidet. Die äther. Zn-Oleatlsgg. sind bei farblosen Fetten absolut farblos und bleiben dies auch bei mehrtägigem Stehen im offenen Kolben. Übrigens scheint es, als ob man die Zn-Oleate direkt, ohne Abscheidung der Ölss., zur Bestimmung der Jodzahl verwenden könne, was eine erhebliche Zeitersparnis bedeuten würde.

Nachweis von Baumwollsamenöl im Schweinefett mittels der Phytosterinprobe. Die Unannehmlichkeiten des Arbeitens mit so grofsen Ä.-Mengen, wie Vf. vorgeschrieben hat (loc. cit.), sind nicht zu verkennen, und das Verfahren v. Raumer's (Z. f. angew. Ch. **1898**. 555; C. **98**. II. 367) ist vielleicht ganz gut geeignet, diese zu umgehen. Der Hauptwert ist nicht auf den F., sondern entschieden auf die Krystallform des Unverseifbaren zu legen, da bei geringen Zusätzen von Pflanzenölen der F. nicht mehr die Ggw. von Phytosterin erkennen läfst. Für die Bestimmung der Krystallform reichen aber die aus 10 g Fett gewonnenen Cholesterin-, bezw. Phytosterinmengen vollkommen aus, so dafs hierbei die erforderlichen Ä.-Mengen nicht unangenehm grofs werden. Eine zweite Verseifung des Rohcholesterins ist dann auch nicht nötig, wohl aber, wenn die Prüfung auf F. angestellt werden soll. Selbst bei Ggw. von 1% Pflanzenöl war Phytosterin durch die Krystallform noch zu erkennen. Begreiflich ist die Phytosterinprobe noch anwendbar bei stark ranzigen oder völlig verdorbenen Schmalzproben, auch bei den gewürzten sogen. Bratenschmalzen, wo die Reduktionsproben unsicher sind. Die Erkennung des Phytosterins im Rahmen von viel Cholesterin setzt natürlich eine gewisse Übung voraus, die sich aber durch das Studium reiner und selbst gemischter

Proben unschwer erlangen läfst. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1898**. 532—52. Augsb. Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

E. Riegler, *Entgegnung auf K. B. Lehmann's Bemerkung zu meiner Abhandlung über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Traubenzuckers etc.* Vf. weist den Prioritätsanspruch K. B. LEHMANN's (Z. anal. Ch. **37**. 311; C. **98**. I. 1151) mit dem Bemerken zurück, dafs er das Verf. der Zuckerbestimmung mit Hilfe von DE HAËN's Methode der volumetrischen Cu-Bestimmung bereits 1895 in Nr. 22 der Wiener medizinischen Blätter vorgeschlagen habe. (Z. anal. Ch. **37**. 443. Aug. Jassy. HEFELMANN.

D. Sidersky, *Kolorimetrische Bestimmung des Invertzuckers.* Nachstehendes Verf. soll bei schneller Ausführbarkeit eine für technische Zwecke hinreichend genaue Bestimmung des Invertzuckers ermöglichen. Man arbeitet mit derselben Lsg. die für die Saccharosebestimmung gedient hat. Mit einer eigens zu diesem Zweck bestimmten Pipette entnimmt man der Lsg. 2 mal 24,6 ccm (wenn man mit Saccharimetern französischer Gradmessung arbeitet) oder 2 mal 15,5 ccm bei deutschen Saccharimetern, welche 4 g Zucker entsprechen, bringt jedes dieser Volume in ein 100 ccm-Kölbchen u. setzt 5 ccm nach einer gewissen Art titrierten FEHLING'schen Lsg. zu. Der Inhalt eines dieser Kölbchen wird zum Sieden gebracht, was man genau drei Minuten dauern läfst, dann setzt man sofort 50 ccm k. W. zu, schüttelt um und setzt das Kölbchen in ein Kaltwasserbad, um den Inhalt so rasch als möglich auf Zimmertemperatur zu bringen. Unterdessen setzt man der Lsg. des zweiten Kölbchens, das die nämlichen Mengen Zucker und FEHLING'sche Lsg. enthält, aber nicht zum Sd. erhitzt wurde, W. zu, kühlt es ebenfalls wie das erste ab und füllt beide Kölbchen auf 100 ccm auf. Es genügt nun, die grünen Lsgg. beider Kölbchen zu vergleichen, um danach den nach dem Sd. verbleibenden Cu-Überschufs zu berechnen. — Bei gefärbten Prodd. nimmt man beide Vergleichsfll. u. setzt jeder 10% NH_3 zu, wodurch sie blau gefärbt werden, oder man setzt Essigs. bis zur sauren Rk. zu und einige Tropfen Ferrocyankalium und eine genügende Menge W. bis zum doppelten Volum. Dann vergleicht man beide blauen oder roten Lsgg. mit dem Kolorimeter und notiert genau die Höhen, die sich genau entgegengesetzt zu ihrem Cu-Gehalt verhalten. — Ist a die Höhe der reduzierten Lsg., b die Höhe der nicht reduzierten Lsg., u. entsprechen 5 ccm FEHLING'scher Lsg. 25 mg Glykose, so ist:

$$x : 25 = b : a,$$

woraus:

$$x = 0{,}025\ \frac{b}{a} = \text{Cu-Überschufs}$$

nach der Reduktion. Das reduzierte Cu wäre also:

$$c = 0{,}025\left(1 - \frac{b}{a}\right) \text{ in 4 g Zucker}$$

und der Invertzucker in 100 Substanz berechnet sich zu:

$$0{,}025\left(1 - \frac{b}{a}\right).$$

Zur Vereinfachung der Berechnung nimmt man für die reduzierte Lsg. eine runde Zahl von Graden am Beobachtungscylinder und verändert die nicht reduzierte Lsg. so lange, bis beide Fll. genau dieselbe Färbung zeigen, z. B. im Kolorimeter von DUBOSCQ u. PELLIN. — Bei der Titerstellung der Cu-Lsg. verfährt man genau so, indem man 4 g Raffinade l., dem man 10—20 mg Invertzucker und 5 ccm FEHLING'sche Lsg. zusetzt. Der Verss. wird doppelt ausgeführt; den einen läfst man genau drei Minuten sd., während man den anderen k. läfst etc. (Bull. de l'Assoc. des Chim. **15**. 1134; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **41**. 61—62. 10/8.) HEFELM.

H. Schjerning, *Methode zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Proteïnindividuen in Bierwürze und anderen Proteïnlösungen.* (Vergl. Z. anal. Ch. **33**. 263; **34**. 135; **35**. 285; **36**. 643; **37**. 73; C. **94**. II. 179; **95**. II. 325; **96**. II. 367; **98**. I. 148. 783.) Vf. giebt eine kurze, zusammenfassende Beschreibung der Trennungsmethoden der Proteïnstoffe. Alle Fällungen werden mit sauer reagierenden Salzlsgg. und oft bei Ggw. freier S. ausgeführt, nie mit freien Basen oder in alk. reagierenden Lsgg., da sonst leicht Amin- oder Amidverbb. mit ausgefällt werden würden. Alkal. Proteïnlsgg. werden daher vorgängig angesäuert. Die Fällungsmittel sind so gewählt, dafs man klare Filtrate von den Ndd. erlangt. Alle Ndd. werden nach KJELDAHL aufgeschlossen und N unter Berücksichtigung des Filter-N bestimmt. Zur Fällung dienen neun verschiedene Salzlsgg. bestimmter Konz., und schliefslich werden noch Waschfil. von bestimmter Zus. verwendet. Alle Proteïnlsgg. werden vor der Fällung derart verdünnt, dafs 10 ccm eine ca. 5 ccm $^1/_{10}$N.-S. entsprechende N-Menge enthalten. Die Ausführungsweise der einzelnen Fällungen mit $SnCl_2$, Pb-Acetat, $HgCl_2$, Fe^{III}-Acetat, Ur-Acetat und $MgSO_4$ werden nochmals genau beschrieben.

Der Charakter der einzelnen Fällungen ergiebt sich aus folgender Übersicht:

Die Fällung mit:	Enthält die Proteïne:	Die Fällung mit:	Enthält die Proteïne:
Zinnchlorür = *a* . . .	Albumin I		Albumin I Albumin II Denucleïn Propepton Pepton
Bleiacetat Quecksilberchlorid } = *b*	Albumin I Albumin II Denucleïn	Uranacetat = *d* . . .	
Ferriacetat = *c* . . .	Albumin I Albumin II Denucleïn Propepton	Magnesiumsulfat = *e*. .	Albumin I Albumin II Propepton

Aus diesen fünf Fällungen lassen sich die Proteïnindividuen wie folgt ermitteln:

Albumine I	Fällung *a*
Albumine II	Fällung $b - [a + (c - e)]$
Denucleïne	Fällung $c - e$
Propeptone	Fällung $c - b$
Peptone	Fällung $d - c$.

Die Fällungen mit Pb-Acetat und $HgCl_2$ sind stets identisch; technisch gelingt die $HgCl_2$-Fällung leichter und ist daher vorzuziehen.

Zur Illustrierung der Methode führt Vf. eine grofse Reihe von Analysen stark variierender Proteïnlsgg. an und stellt die Ergebnisse in Prozenten der gesamten gel. N-Menge dar. Als Materialien wurden gewählt Proteïnlsgg. aus Malz, Bier, Trubsackwürze, Diastase, Hefeabsud, Hopfenabsud, Harn, Kälberblutserum, Magermilch, Fleischpepton und WITTE's Pepton.

	Malz					Bier		
	1	2	3	4	5	Porter	Lager	Pilsner
Albumin I	12,0	11,4	12,4	12,4	11,2	7,4	7,8	5,9
Albumin II	2,2	2,9	3,1	2,5	4,3	—1,2	—1,4	0,7
Denucleïn	11,8	11,9	9,4	10,0	10,5	10,9	10,2	11,0
Propepton	10,2	9,5	9,5	8,4	8,9	12,2	11,8	14,1
Pepton	10,8	11,0	9,6	9,4	10,7	7,0	9,9	9,3

	Trubsack-würze		Diastase v. E. Merck		Hefeabsud		Hopfen-absud		Normaler Harn	
Albumin I .	7,5	7,8	57,7	62,2	41,0	41,0	5,7	5,7	0,8	0,8
Albumin II .	2,6	2,9			1,0		—1,2	—0,8	—1,0	0,7
Denucleïn . .	9,4	8,8	21,3	18,8		16,5	8,8	8,4	4,7	3,5
Propepton . .	7,4	6,8	—2,2	—4,7	15,5		1,0	2,2	0,2	—1,5
Pepton . . .	8,6	8,7	8,2	10,7	6,5	6,5	0,9	—0,3	—2,4	—1,5

	Kälber-blutserum		Eier-albumin		Magermilch		Liebig's Fleischextrakt		Witte's Pepton	
Albumin I .	82,3	83,4	86,3	85,0	81,3	81,3	13,0	13,5	3,0	3,0
Albumin II .	12,7	12,0	2,5	2,2	8,7	9,5	3,4	2,5	18,8	31,0
Denucleïn . .	2,1	2,9	0	1,6	1,6	0,8	8,4	8,5	12,2	
Propepton . .	0	0,3	3,4	5,0	1,9	1,9	32,4	32,1	25,4	21,1
Pepton . . .	—1,1	—1,5	1,6	1,2	—0,6	—0,6	—1,9	—1,6	—3,5	

(Z. anal. Ch. **37**. 413—22. Aug. [März.] Kopenhagen. Lab. Neu-Carlsberg.) Hefelm.

F. Glaser, *Zur Süfsweinanalyse.* Vf. und Mühle hatten vorgeschlagen (Chem.-Ztg. **20**. 723; **96**. I. 802), bei Bestimmung von P_2O_5 in Süfsweinen die organische Substanz nach Art des Kjeldahl-Prozesses zu zers., und hatten dieses Verf. auch allgemein da bewährt gefunden, wo die Ggw. grofser Mengen organischer Stoffe den Gang der Analyse beeinträchtigt. v. Raumer (**98**. I. 419) hatte dieses Verf. als unsicher bezeichnet aus Gründen, die nach Vf's Ansicht nicht stichhaltig sind. Insbesondere wird hervorgehoben, dafs die durch Einw. von HNO_3 auf den Zucker sich bildende Oxals. durch Zusatz von konz. H_2SO_4 u. Hg völlig zers. wird. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1898**. 553—55. Aug. Mainz.) Hefelmann.

H. Ekroos, *99. Eine mafsanalytische Methode zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Cortex chinae succirubr.* Der Gehalt an wirksamen Bestandteilen, speziell an Chinin und Cinchonin, sowie an Chinidin und Cinchonidin ist besonders in der Rinde der verschiedenen Teile ein und derselben Pflanze ein sehr wechselnder, so dafs die quantitative Bestimmung der Chinaalkaloide eine für den Apotheker sehr wichtige Operation ist. Letztere erforderte nach den bisherigen Methoden ziemlich Zeit, und unternahm es daher Vf., auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geheimrats Prof. Dr. E. Schmidt eine titrimetrische Methode auszuarbeiten. Als Indikator verwendet Vf. eine schon von Keller empfohlene, frisch bereitete alkoh. Lsg. von Hämatoxylin, welche der zu titrierenden, $^1/_{10}$N.-Salzs. im Überschufs enthaltenden Chinaalkaloidlsg. in sehr geringer Menge zugesetzt wird. Beim Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$N.-Kalilauge macht sich die Sättigung durch eine blafsgelbe Färbung scharf bemerkbar, welche Farbe beim Umschwenken der Mischung sehr rasch in ein sehr deutliches Blauviolett übergeht. Diese Endrk. ist viel schärfer zu sehen, als nach dem Keller'schen Verf., bei dem die verd. alkoh. Lsg. der freien Chinabasen nach Zusatz von Hämatoxylinlsg. mit $^1/_{10}$N.-Salzs. bis zum Eintritt der Gelbfärbung titriert wird.

Nach verschiedenen Verss. erwiesen sich als Ausscheidungsmittel für die Chinaalkaloide Natronlauge, ferner als Extraktionsmittel ein Gemisch von Chlf. und Ä. (1 : 3) als am geeignetsten. Als Extraktionszeit sind nicht mehr als drei Stunden nötig, so dafs die ganze Analyse in weniger als 4 Stunden bequem ausgeführt werden kann. Einer der verschiedenen Verss. wurde folgendermafsen bewerkstelligt:

12 g feingepulverter Chinarinde wurden mit 90,0 g Ä. und 30,0 g Chlf., sowie 10 ccm Natronlauge von 10% 8 Stunden lang unter zeitweiligem Durchschütteln er-

schöpft und nach Zusatz von 10 ccm W. alsdann 100 g der klaren Ätherlsg., 10 g Rinde entsprechend, direkt in einem Scheidetrichter abgewogen, mit 30 ccm Normal-Schwefels. geschüttelt, und der Äther hierauf noch mit je 20 ccm W. dreimal ausgewaschen. Die Zurücktitrierung des Säureüberschusses erforderte 14,2 ccm $^1/_{10}$N.-Kalilauge, so dafs die Alkaloide also 15,8 ccm S. gesättigt hatten. Da man nach KELLER den Mittelwert 304 für das aus Succirubrarinde erhaltene Alkaloidgemisch als Molekulargewicht nehmen darf, ohne die zulässige Fehlergrenze zu überschreiten, so entspricht 1 ccm $^1/_{10}$N.-S. = 0,0304 g Alkaloid, so dafs sich für diesen Versuch ein Alkaloidgehalt von 4,80% berechnete. — Bei 3 Stunden Extraktionszeit wurden 4,68 und 4,71% an Alkaloiden gefunden, bei 8 Stunden aber auch einmal 4,65%. Ein Zurücktitrieren bei Zusatz von zu viel Alkali ist nicht ausführbar, und kann man zur Kontrolle die durch Ausschütteln mit $^1/_{10}$N.-S. etc. erhaltene Alkaloidlsg. auf 100 ccm auffüllen und dann je 50 ccm zur Titration verwenden. Bei Anwendung von $^1/_{10}$N.-Schwefels. setzt man der zu titrierenden Fl. zur Beseitigung der Fluoreszenz noch etwas Chlornatriumlsg. zu. Hinsichtlich des Indikators l. man am besten jedesmal ein Hämatoxylinkryställchen in wenig W. und A. und wendet diese Lsg. direkt sofort an. Die $^1/_{10}$N.-Lsgg. sind mit demselben Indikator unter den gleichen Bedingungen einzustellen. — Die Methode läfst sich auch zur Analyse von Chinaextrakten verwenden. (Arch. der Pharm. **236**. 328—34. 3/8. [1/5.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) WACHTER.

G. Halphen, *Über die Fällung des Eiweifses.* Die bekannten Schwierigkeiten, welche aus verdd. oder sauren Lsgg. gefälltes Eiweifs bei dem Filtrieren bietet, lassen sich völlig vermeiden, wenn man der Fl. vor dem Erwärmen *Salmiak* oder *citronensaures Ammon* zufügt; man erhält das Eiweifs dann in leicht filtrierbaren Flocken, ohne dafs die Vollständigkeit der Fällung beeinträchtigt wird. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 173—74. 15/8. Lab. d. Handelsministeriums.) STELZNER.

Steinmann, *Schnelle Analyse der Milch; neuer Apparat zur Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch.* Vf. beschreibt die Rechenscheibe ACKERMANN's zur Berechnung der Trockensubstanz nach FLEISCHMANN's Formel und empfiehlt den kleinen Hilfsapp. für die Praxis. (Ann. Chim. anal. appl. **3**. 253—54. 15/8. Genf. Kantons-Lab.) HEFELMANN.

L. Erckmann, *Einiges über Wein- und Essiguntersuchung.* Der *Essigstich* in Weinen, die während der Gärung stichig werden, wird nicht durch Mycoderma aceti unter Mitwirkung von Luft-O erzeugt; denn während der Wein in voller Gärung u. völlig mit CO_2 imprägniert ist, läfst die Gärung plötzlich nach oder stockt ganz, wobei der Wein 0,2—2% Zucker und ca. 2% flüchtige S. zeigt. Der Erreger dieses Essigstichs ist ein Bacterium, das Essigs. aus Zucker direkt abspaltet, vielleicht der Amylobacter aethylicus PASTEUR's. *Mäuselgeschmack* entsteht manchmal ohne Essigstich, wohl auch infolge bakterieller Infektion. Der den Mäuselgeschmack erzeugende Körper ist noch nicht isoliert. — Bei einem kranken Wein erstarrte einmal das ganze Extrakt zu Krystallen, die sich als Mannit ergaben. — Zur *Alkoholbestimmung* verwende man den neutralisierten *Wein*. — Essigstichiger Wein wird mit Kalk teilweise entsäuert, was keineswegs immer den Geschmack verdeckt. Dagegen kommt dadurch mehr oder weniger äpfelsaures Ca in den Wein, wodurch der Extrakt- u. Aschegehalt erhöht wird. Läuft ein solcher Wein an der Flasche herab, so kryst. die organischen Ca-Salze und bilden einen moiréartigen Überzug an dem Flaschenkopf. Im sirupartigen Extrakt solcher Weine fallen erbsengrofse Sterne von nadelförmigen Krystallen dieser Ca-Salze auf. Hier wie bei gezuckerten kranken Weinen fällt die Extraktbestimmung zu hoch aus; die Bakterien scheinen einen dem Extrakt ähnlichen gummiartigen Körper zu bilden, also das Extrakt aus dem Zucker zu vermehren.

Die *Alkoholbestimmung in Essig* hat stets nach vorgängiger Neutralisation mit Na_2CO_3 zu geschehen; die *Extraktbestimmung* in Weinessig führe man zunächst so wie beim Wein aus, l. aber das Extrakt nochmals in 50 ccm W., verdampfe wieder auf dem Wasserbade und trockne schliefslich 1 Stde. im Wassertrockenschrank. Bei der Aschebestimmung in Weinessig bedeckt man das Extrakt in der Weinschale mit einem runden Filter, um lästiges Verspritzen beim Verbrennen fernzuhalten. — In Weinessig, der einen Al-Faſshahn passiert hatte, fand Vf. grofse Mengen Al. (Chem.-Ztg. **22**. 673. 17/8. Alzey.) HEFELMANN.

A. Martens u. D. Holde, *Die Flammpunktsbestimmung von hochsiedenden Erdöldestillaten.* Vorliegende Arbeit nimmt zu der Arbeit J. TREUMANN's (Z. öffentl. Ch. **3**. 579; C. **98**. I. 153) Stellung, in welcher für praktische Zwecke dem Verf. der Flammpunktsbestimmung im offenen Tiegel der Vorzug gegeben wurde vor dem Verf. im geschlossenen PENSKY-MARTENS'schen App. Von vornherein verwahren sich Vff. dagegen, dafs die mech.-techn. Vers.-Anstalt die Brauchbarkeit der Flammpunktsprüfung im offenen Tiegel für alle Zwecke der Mineralölprüfung verwerfe, da ihr bekannt sei, dafs dieses Verf. für die rohe Kennzeichnung von Zwischenprodd. im Fabrikbetriebe erfolgreich benutzt werde. In der Folge werden die Einwände TREUMANN's gegen den geschlossenen PENSKY-MARTENS'schen App. zu widerlegen gesucht. Als völlig unerheblich erachten Vff. die um nur wenige Minuten längere Dauer der Flammpunktsprüfungen und die um das Doppelte höheren Kosten beim PENSKY-MARTENS'schen App., denen gegenüber die scharfe Kennzeichnung des Flammpunktes, die Möglichkeit einer gleichmäfsigen Erhitzung und die Unabhängigkeit von einem besonders zugfreien Arbeitsraum beim geschlossenen Apparat vorteilhaft ins Gewicht fallen. Reparaturen kommen bei letzterem App. fast gar nicht vor und sind leicht auszuführen; konstruktive Verbesserungen sind bis in die neueste Zeit angebracht worden. Hinsichtlich der Genauigkeit der Flammpunktsbestimmungen zeigt der geschlossene App. gegenüber dem offenen Tiegel nach umfassenden Versa. der Vff. nicht unerhebliche Vorzüge, da die Differenzen bei Parallelbestimmungen relativ und absolut geringer sind. Endlich ist der offene Tiegelapp. nur verwendbar für Flammpunkte zwischen 145 und 210°, während der geschlossene App. alle Flammpunkte zwischen 90 u. 310° zu bestimmen erlaubt. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 16. 160—70. [Aug.] Charlottenburg. Mech.-techn. Vers.-Anst.) HEFELMANN.

Bibliographie.

Begeer, B. W., The Metallurgy of Gold on „The Rand". Practical treatise on the metallurgical processes in use in the Transvaal. Freiberg 1898. 8. XI and 143 pg. with illustrations. Mark 5.

Beilstein, F., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 8. Auflage, bearbeitet von E. SCHULZE u. E. WINTERSTEIN. Leipzig 1898. 8. II u. 79 SS. Mark 1,50.

Brissemoret et Joanin, Les Drogues usuelles. Avec une préface de G. POUCHET. Paris 1898. 8. 680 pg. Mark 6.

Brunner, H., Guide de l'Analyse chimique qualitative des Substances minérales et des Acides organiques et Alcaloides. 2. édition, revue et augmentée. Paris 1898. 8. toile. Mark 4,50.

Giralt, E., Aperçu pratique de l'Alcoolometrie des Spiritueux de consommation. Paris 1898. 8. av. tableaux. Mark 3,50.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP. Herausgegeben von F. FITTICA. Für 1892. Heft II. Braunschweig 1898. gr. 8. SS. 481—960. Mark 12,50.

Krandauer, M., Katechismus der Bierbrauerei. Leipzig 1898. 8. VIII u. 320 SS. mit 42 Abbildungen. Leinenband. Mark 4.

Lipp, A., Lehrbuch der Chemie und Mineralogie. München 1898. gr. 8. VIII u. 348 SS. mit 1 Spektraltafel und 127 Abbildungen. Leinenband. Mark 3,80.

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 9., umgearbeitete und vermehrte Auflage von L. Pfaundler, unter Mitwirkung von O. Lummer. Band II. Abteilung 2: Wärmelehre. Braunschweig 1898. gr. 8. IX u. 768 SS. mit 366 Holzschnitten. Mark 10.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände in 4 Abteilungen, 1886—98. 3955 SS. mit 13 zum Teil kolorierten Tafeln und 2981 Holzschnitten. Mark 54,40, in 4 Halbfranzbänden Mark 62,40. — Ergänzungsband: Lehrbuch der kosmischen Physik. 5. Auflage von C. F. W. Peters. 1894. 931 SS. mit 25 Tafeln, 447 Holzschnitten und Atlas von 60 zum Teil kolorierten Tafeln. Mark 26.

Pollacci, E., Corso di Chimica medico-farmaceutica. Supplemento. Milano 1898. 8. VIII e 470 pg. c. tavole e figure. Mark 6.

Rideal, S., Practical organic Chemistry. The detection and properties of some of the more important organic Compounds. 2. edition. London 1898. 8. 182 pg. cloth. Mark 2,80.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. Band III. Heft 6: **Jensch, E.**, Das Kadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Stuttgart 1898. gr. 8. SS. 201 bis 232. Mark 1.

Schneider, M., Leitfaden der organischen Chemie. (2 Teile.) Teil I: Das Methan und seine Derivate. Zürich 1898. gr. 8. VII u. 126 SS. Mark 2,80.

Thornton, A., and Pearson, M., Notes on volumetric Analysis. London 1898. 8. boards. Mark 2,20.

Windisch, W., Das chemische Laboratorium des Brauers. 4., erweiterte Auflage. Berlin 1898. gr. 8. XVI u. 272 SS. mit 63 Abbildungen. Leinenband. Mark 12.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Metalle. **P. Schnee**, Milspe i. W., *Temperofen*. (Patentbl. **19**. 478. DRP. 97209. 12/9. 97.; Zus.-Pat. zu 94394 vom 12/2. 97.; vergl. C. **98**. I. 484.)

Ernst Seckel und **J. Lampel**, München, *Verfahren zum Ausschmelzen von Wachsmodellen*. In das Wachsmodell oder um dasselbe wird ein Heizkörper eingebettet, welcher durch Elektrizität erhitzt wird und dadurch sowohl das Wachsmodell ausschmilzt, als auch die Form selbst austrocknet und ausbrennt. (Patentbl. **19**. 460. DRP. 97744. 10/9. 97.)

Seltene Erden. **Bohuslav Brauner**, Prag, *Verfahren zur Trennung der Thorerde von den übrigen seltenen Erden*. Das aus einer sehr verd., mit Salpeters. stark angesäuerten Eiswasserlsg. von bei ca. 400° C. entwässertem Thoriumsulfat in der Siedehitze durch tropfenweisen Zusatz wss. Oxalsäurelsg. gefällte rohe Thoriumoxalat, das lufttrocken etwa 50—51% Thoriumoxyd (Thorerde) enthält, digeriert man mit einer Lsg. von Ammoniumoxalat, und zwar nimmt man auf 1 Mol. Thorerde genau 4 Mol. Ammoniumoxalat und verd. sehr stark. Nach dem Klären u. Einkochen der Lsg. gießt man dieselbe in einen Überschuß k. konz. Salpeters., wodurch sich das saure Thoroxalat als kolloidaler Nd. abscheidet, der beim Erwärmen krystallinisch wird. Der auf ein Saugfilter gebrachte, mit salpetersäure- oder oxalsäurehaltigem W. ausgewaschene Nd. erweist sich als chemisch reines Thoriumoxalat. Das Verf. erklärt sich wie folgt: Alle übrigen im rohen Thoriumoxalat etwa anwesenden seltenen Erden unterscheiden sich nämlich von der am schwächsten basischen Thorerde (Thoriumoxyd) dadurch, daß sie zwar von einer konz. wss. Lsg. von Ammoniumoxalat in

der Wärme in geringer Menge gel. werden, beim Verdünnen mit W. aber ihre Oxalate ungel. zurückbleiben u. nur Spuren dieser Erden dabei in Lsg. gelangen. Wird nun die kons. wss. Lsg. von Thoriumoxalat in Ammoniumoxalat mit k. Salpeter vermischt, so entsteht ein schleimiger, unfiltrierbarer Nd., der beim Erwärmen nach einiger Zeit dichter wird und sich filtrieren läfst. Dieser Nd. besitzt die Zus.:

$$2(ThO_2 \cdot 2C_2O_3) + H_2C_2O_4 + 9H_2O.$$

Wird nun die Lsg. samt dem Nd. mit kons. Salpeters. (von 60—65%) bei 10° digeriert, so klärt sich die trübe Fl. nach u. nach. Es wird zunächst die anwesende freie Oxals. oxydiert, dann wird die an das normale Thoriumoxalat gebundene Oxals. oxydiert, wobei normales Thoriumoxalat entsteht, und dann werden die noch in geringer Menge anwesenden Oxalate aller übrigen stärker basischen seltenen Erden oxydiert u. gelangen als Nitrate in die Mutterlauge. Das unterdessen krystallinisch gewordene Thoriumoxalat selbst wird bei dieser Operation nur wenig angegriffen, geht aber in einen grob krystallinischen Nd. über, der selbst für das bloße Auge sichtbar, aus rhombischen, nahezu quadratischen Tafeln besteht. (Patentbl. 19. 49. DRP. 97689. 31/7. 97.)

Thonerde. **G. Döllner**, Rixdorf b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem, geschmolzenem oder gesintertem Korund.* Künstlicher, geschm. oder gesinterter Korund wird dadurch hergestellt, daſs ein Gemisch von Aluminium mit einer Sauerstoffverb. (z. B. Chromoxyd, Bors. etc.) zur Rk. gebracht wird, wobei unter der Abscheidung des ursprünglich an den Sauerstoff gebundenen Metalles und Metalloids (Chrom, Bor) die B. von Aluminiumoxyd in geschm., bezw. gesintertem Zustande erfolgt. Aus dem so erhaltenen Korund werden Schleif- etc. Körper dadurch geformt, daſs unter Auswahl bei der Rk. nicht schmelzflüssig werdender Mischungen diese letzteren bereits vor der Rk. die gewünschte Form erhalten, so daſs der bei der Rk. entstehende Sinterkörper diese Form beibehält. Die Einleitung der endothermisch verlaufenden Rk. geschieht von einer Stelle aus mittels einer Zündpille. Die event. in feuerflüssigem Zustande geformten Korundkörper werden für Bohr-, Schleif- und andere mechanische Zwecke verwendet. (Patentbl. 19. 448. DRP. 97408. 28/2. 1897.)

Thonwaren, Glas. **Paul Bohm**, Berlin, *Vorrichtung zum Anfeuchten und Entluften von Kunststeinmassen.* (Patentbl. 19. 474. DRP. 97168. 15/8. 96.)

Livingston Stagg Kasson, Buffalo, Staat New-York, V. St. A., *Transportable Vorrichtung zur Zubereitung von Pflastermaterial.* (Patentbl. 19. 514. DRP. 97735. 18/4. 97.)

Theodore W. van Hoesen u. **Walter W. Wilson**, City of Troy, Staat New-York, V. St. A., *Maschine zum Ausschleifen von Glasröhren.* (Patentbl. 19. 471. DRP. 97130. 1/5. 97.)

George William Ballou, New-York, und **Augustus Seaver**, Needham, County of Norfolk, Massachusetts, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Glasglocken mit innerer Riffelung für Beleuchtungszwecke.* Die Glocken werden zunächst in einer cylindrischen Vorform unter Benutzung eines geriffelten Preſsstempels vorgeformt u. sodann durch Blasen in einer Fertigform fertiggestellt. Durch diese Behandlung erhalten die Glocken auf ihrer Innenseite Hochglanz. (Patentbl. 19. 505. DRP. 97424. 11/11. 96.)

Plastische Massen. **Max Kaempf**, Labiau, *Verfahren zur Herstellung von Schutzbekleidungen auf metallischen Hohlkörpern.* Eine auf den Hohlkörper gelegte unvulkanisierte Gummischicht wird unter einer oder mehreren abschlieſsenden Druckschichten dadurch vulkanisiert, daſs in den Körperinnenraum Wärme eingeführt wird. Hierdurch kann man ohne Benutzung von Vulkanisierapparaten gröſsere Längen von Röhren mit Schutzbekleidung versehen u. an Ort u. Stelle vulkanisieren. (Patentbl. 19. 444. DRP. 97446. 9/4. 97.)

Georges Jules Brunessaux, Braeside, Harlesden, London, *Verfahren zum Vulkanisieren hohler Gummigegenstände.* Hohle Gummigegenstände werden in der Weise vulkanisiert, daſs eine Luftleere in den im Vulkanisierkessel befindlichen Formen um die herzustellenden Gegenstände erzeugt wird, wodurch eine Anpressung der letzteren

gegen die Formwände durch die Ausdehnung der in denselben vorhandenen Luftmenge bewirkt wird. (Patentbl. **19**. 506. DRP. 97787. 24/11. 97.)

Holz. **Georges Frédéric Lebioda**, Paris, *Vorrichtung zum Imprägnieren und Färben von Holz.* Das zu behandelnde Holz wird in einen oben geschlossenen und unten durch eine Siebplatte geschlossenen Behälter gebracht. Die von dem Holz an der Siebplatte freigelassenen Löcher werden mit Holzpfropfen verstopft, und darauf wird der Zwischenraum zwischen Holzstück u. Cylinder mit einem Kitt oder einem schmelzbaren, beim Erkalten erhärtenden Körper ausgefüllt. Die unter Hochdruck in den Behälter eingeführte Fl. kann nur durch die M. des Holzes hindurch aus dem Behälter treten, wodurch eine gleichmäfsige Durchdringung der Fasern des Holzes erreicht wird. (Patentbl. **19**. 444. DRP. 97578. 13/7. 97.)

Papier. **Robert Dietrich**, Merseburg, *Zellstoffreiniger.* Der zerschlagene Stoff geht vor Eintritt in die Wäschereirinnen durch einen Knotenfang und sodann durch einen Splitterfang. Der abgelöste Stoff wird dann in einem erweiterten Splitterfangkanal zur Abgabe der Äste gezwungen. Hierauf werden die Abgänge unmittelbar einem Kollergang u. aus diesem einem trocken arbeitenden Sortiercylinder zugeführt. (Patentbl. **19**. 467. DRP. 97390. 13/5. 96.)

Robert Dietrich, Merseburg, *Ein zugleich als Zerkleinerungsvorrichtung ausgebildeter Exhaustor für Hackspäne bei der Cellulosefabrikation.* Die Exhaustorflügel sind mit Messerkanten versehen, welche gegen — am besten schneckenförmig gestaltete, exzentrisch gerichtete — Messer zweier gegenüberliegender fester Grundwerke scheerenschnittartig arbeiten. (Patentbl. **19**. 467. DRP. 97391. 6/8. 96.)

William Hughes, Cranford, Grafschaft Union, Staat New-Jersey, V. St. A., *Maschine zum Marmorieren endloser Papierbahnen.* Das Marmorieren des Papieres erfolgt durch Abholen des Marmors von einem flüssigen Grund (Marmorierwasser), indem das zu marmorierende Papier mittels Walzen über einen das Marmorierwasser enthaltenden Ringbehälter geführt wird. Die Farbflüssigkeit wird durch den Siebboden eines oder mehrerer Farbenbehälter auf die den flüssigen Grund bildende Fl. aufgesprengt. (Patentbl. **19**. 467. DRP. 97392. 9/3. 97.)

Carl Endruweit, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Metallpapier in Bahnen.* Ein endloses, über Führungsrollen gleitendes, auf seiner Oberfläche geeignet isoliertes Metallband wird — je nach der Stärke des oder der zu bildenden Metallniederschläge schneller oder langsamer — durch eine Anzahl galvanischer Bäder geführt. Darauf wird dieses Metallband mit einer von einer Walze ablaufenden Papierbahn mittels eines geeigneten Klebstoffes verbunden und sodann durch eine Trockenvorrichtung geleitet. Nach dem Verlassen der Trockenvorrichtung wird das fertige, sich selbstthätig von dem Metallband ablösende Metallpapier auf eine Walze aufgerollt. (Patentbl. **19**. 467. DRP. 97570. 11/9. 97.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **Oscar Münsterberg**, Berlin, *Wasserzufluſsregler an Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **19**. 481. DRP. 97527. 3/2. 97.)

Aimé George, Campdeville-Milly, Oise, Frankreich, *Brennstoffpreſssteine.* Um den Briketts (Kohlengrus oder Kohlenstaub) eine gröſsere Wetterbeständigkeit zu verleihen, wird als Bindemittel ein Körper verwendet, welcher bei der in der Wärme vor sich gehenden chemischen Einw. zwischen einer Abkochung aus stärkemehl- oder kartoffelstärkemehlhaltigen Körpern und einem Extrakt aus tanninhaltigen oder adstringierenden Substanzen entsteht. Auſserdem kann eine geringe Menge eines antiseptisch wirkenden Stoffes zugesetzt werden. (Patentbl. **19**. 501. DRP. 97538. 6/4. 97.)

Sterling Company Limited, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern.* Um beim Veraschen des Glühstrumpfes das Zusammenschweiſsen der Fäden an den Kreuzungsstellen, was Zerrungen beim Erkalten mit sich bringt, zu verhindern, werden die zur Herstellung der Glühstrümpfe dienenden Fäden aus plastischem Material vor dem Verweben oder Verstricken mit einer leicht verbrennlichen Faser umsponnen. Nach dem Veraschen verbleibt zwischen den einzelnen Fäden ein Zwischenraum, der das Freisein der einzelnen Fäden in den Bindungen bewirkt. (Patentbl. **19**. 459. DRP. 97784. 17/6. 96.)

Chemische Fabrik von Max Jasper, Bernau, Mark, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern unter Anwendung organischer Siliciumverbindungen.* Zur Herstellung sehr haltbarer Glühkörper werden die für Glühlichtzwecke bestimmten Gewebe oder Glühkörper in veraschtem oder unveraschtem Zustande mit Lsgg. solcher organischer Siliciumverbb. getränkt, welche beim Verbrennen Kiesels. (SiO_2) zurücklassen. (Patentbl. **19**. 481. DRP. 97863. 12/1. 97.)

Seifen. **Fritz Arledter**, Perlen b. Luzern, *Kochapparat für die Herstellung von Harzseifen.* Der Kochapp. ist mit entgegengesetzt rotierenden, aus schneidenden Flächen bestehenden Rührern versehen. Diese sind zwischen mit Schlitzen versehenen verstellbaren Metallplatten geführt und können in verschiedenen Höhenlagen eingestellt werden. Durch die festen geschlitzten Platten in Verbindung mit der entgegengesetzten Bewegung der Messer wird ein rasches u. intensives Zerteilen der Schaumbläschen und Harzteilchen bewirkt, der Kochprozeſs beschleunigt und eine Harzseife mit viel freiem Harz erzielt. (Patentbl. **19**. 503. DRP. 97823. 17/8. 97.)

Adolf Jolles, Wien, *Verfahren zur Herstellung asbesthaltiger Seife.* Um bei Herstellung der bekannten Asbestseifen (vgl. z. B. engl. Pat. 9201/1889) den Asbest für den Waschprozeſs wirksamer zu machen, wird er in fein zerteilten Zustande in Alkalilauge suspendiert und den Seifenmaterialien während des Verseifungsprozesses hinzugefügt. (Patentbl. **19**. 458. DRP. 97715. 24/6. 97.)

Nahrungsmittel. **Jean Eigel**, Limburg a. Lahn, *Verfahren der Abfüllung natürlichen Mineralwassers unter Anwendung von Kühlung.* Dem Entweichen der in dem Wasser enthaltenen Gase wird dadurch entgegengewirkt, daſs man das W. beim Aufsteigen in der Schacht- oder Bohrquelle kühlt, indem man eine Kühlschlange bei der Quellfassung in den Schacht oder bei der Fassung mittels Bohrrohres in letzteres genügend tief einsenkt und durch diese Schlange ein Kühlmittel, z. B. die Kühlflüssigkeit einer Eismaschine, leitet. (Patentbl. **19**. 489. DRP. 97246. 16/10. 97.)

Carl van Dreveldt, Voorthuyzen, *Kühlsieb für Kaffee, Kakao, Getreide u. dgl.* (Patentbl. **19**. 489. DRP. 97399. 6/10. 97.)

Otto Asche, Paris, *Verfahren zur Untersuchung der Dichtheit geschlossener und gefüllter Blechdosen (Konservenbüchsen).* Volle und geschlossene Konservendosen wurden auf ihre Dichtheit bisher durch Anwärmen geprüft. Diese Art, die dichten und undichten Dosen zu unterscheiden, hat den Nachteil, daſs der Inhalt der schlechten, d. h. der undichten Dosen durch Eindringen des Kochwassers verdorben wird, und daſs auch das Eindringen von Luft in die Dosen die Konservierung ihres Inhaltes vereitelt. Der Erfinder benutzt nun die Elastizität der Dosen zur Untersuchung ihrer Dichtheit, ehe die zu probierenden Dosen in dem Kochkessel der Sterilisierung unterworfen werden. Man läſst auf die Dosen irgend eine Anziehungskraft wirken, welche die Dose ausdehnt, dadurch ihren Kubikinhalt vergröſsert und so im Inneren einen luftverdünnten Raum schafft, der ein Einströmen von Luft bei undichten Dosen und dadurch eine bleibende Formveränderung der undichten Dosen bewirkt. Hierdurch werden letztere kenntlich. Die dichten Dosen dagegen nehmen nach Aufhören der Zugkraft ihre frühere Gestalt sofort wieder an. Die gewollte Formveränderung der Dosen kann durch die Wirkung eines Vakuums, durch Zug an einer angelöteten Öse oder durch die Anziehung eines Magnets hervorgebracht werden. (Patentbl. **19**. 484. DRP. 97466. 6/3. 97.)

Franz Brückmann, Braunschweig, *Verschluſs für Sterilisiergefäſse.* Gefäſs u. Deckel bilden eine Rinne, die zur Aufnahme eines elastischen Ringes dient, welch letzterer beim Erhitzen der Gefäſse vermöge seiner Elastizität wie ein Ventil wirkt. (Patentbl. **19**. 447. DRP. 97622. 29/8. 97.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines caseïnhaltigen Nährpräparats, welches beim Kochen mit Wasser kein Caseïn ausscheidet.* An Stelle der albumose- und peptonhaltigen Substanzen des Hauptpatents werden Caseose, bezw. caseosehaltige Substanzen zum Mischen mit Caseïn oder Caseïnsalzen verwendet. (Patentbl. **19**. 467. DRP. 97623. 16/10. 97.; Zus.-Pat. zu 96543 vom 24/4. 97.; vgl. S. 400.)

Schluſs der Redaktion: den 29. Aug. 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 12. 21. September.

Anorganische Chemie.

Hans Alexander, *Über die angebliche Zersetzung des Schwefels.* Bei einer Wiederholung der Verss. von THEODOR GROSS (Elektrochem. Ztschr. **4**. 1—8; **5**. 48 bis 52; C. **97**. I. 897; **98**. II. 254) konnte Vf. bei der Elektrolyse einer Mischung von AgCl und Ag_2S die Zers. des S durch den elektrischen Strom u. das Auftreten eines bisher unbekannten Körpers, von GROSS „*Bythium*" genannt, nicht bestätigen. (Z. f. Elektrochemie **5**. 93—95. 25/8. [Juni.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

D. Konowaloff, *Über die Vereinigung von Schwefel mit Wasserstoff.* Vf. findet, daſs die Resultate seiner Arbeit über die Vereinigung des Trimethyläthylens mit SS. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**. 594; C. **88**. 172. 913) nicht im Einklang stehen mit den Folgerungen der neuen Theorie von DUHEM („Traité élémentaire de mécanique chimique fondée sur la thermodynamique") und den Resultaten der Unterss. von PELABON (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 686; C. **97**. I. 898), welcher fand, daſs die Vereinigung von S und H zwischen 215—350° nur bis zu einem Grenzwert vor sich geht, und daſs dieser nicht durch die umkehrbare Rk. bedingt sei, denn H_2S zerlege sich nicht innerhalb der erwähnten Temperaturgrenzen. Durch seine gegenwärtigen Verss. zeigt Vf., daſs wohl eine Zers. des H_2S bei 310° nicht stattfindet, daſs aber auch die umgekehrte Rk. nicht begrenzt ist, sondern H u. S sich bei 310° vollständig vereinigen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 371—74. 4/9. [17/3.] St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

Victor Lenher, *Atomgewicht und Derivate des Selens.* In der Einleitung zu seiner umfangreichen Abhandlung erörtert Vf. zunächst die von ihm benutzten Methoden zur Bestimmung des Atomgewichts des Selens und skizziert den Inhalt seiner Arbeit.

Teil I. 1. Historisches. Vf. nennt unter Litteraturangabe und Hinweis auf die benutzten Methoden die von früheren Forschern erhaltenen Werte für das Atomgewicht des Selens.

2. Bestimmung des Atomgewichts von Selen nach der Salzsäuremethode. a. *Darstellung von reinem Silber* nach der Methode von STAS. b. *Herstellung von reinem Selendioxyd.* Mehrere 100 g von reinem Selen wurden mit HNO_3 behandelt, die selenige S. zur Trockne verdampft, das gebildete Selendioxyd in W. gel., filtriert, mit Salzs. versetzt und in die w. Lsg. SO_2 eingeleitet. Das so gefällte Selen wurde mit W. bis zur neutralen Rk. gewaschen, getrocknet und geschmolzen. Das Selen noch einmal in gleicher Weise, wie vorhin, behandelt und das erhaltene Selendioxyd durch wiederholte Sublimation gereinigt. Zur Entfernung von Spuren von H_2SO_4 u. Selens. wurde das SeO_2 noch einmal in destilliertem W. gel. und mit Barythydrat versetzt. Die klaren, nadelförmigen Krystalle des Selendioxyds zeigten sich sehr beständig an trockener Luft. — c. *Darstellung des Silberselenits.* Zu einer wss. Lsg. von SeO_2 wurde reines Silbernitrat hinzugegeben, das Silberselenit gewaschen, getrocknet, das weiſse Pulver nochmals mit HNO_3 erhitzt, worauf sich beim Abkühlen das Silberselenit als ein wasserfreies Salz in flachen Platten abschied. Das

Salz wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt, auf seine Reinheit geprüft und seine D. zu 5,9297 bestimmt. — d. *Beschreibung des Apparates.* Salzsäuregas, das aus einer konz. wss. Lsg. von Salzs. durch konz. H_2SO_4 entwickelt wurde, wurde nach dem Trocknen durch eine Verbrennungsröhre geleitet, in der sich eine abgewogene Menge des Silberselenits befand. — e. *Korrektionen.* Alle Gewichte wurden auf das Vakuum nach der Formel:

$$W = P + P\sigma\left(\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{B}\right)$$

umgerechnet. (P = Gewicht der Substanz, σ = Dichte der Luft, Δ = D. der Substanz, B = D. der Gewichte.) — f. *Die Methode der Bestimmung.* Beim Leiten von Salzsäuregas über Silberselenit in der vorher beschriebenen Weise verläuft folgende Reaktion:

$$Ag_2SeO_3 + 4HCl = 2AgCl + SeO_2 2HCl + H_2O.$$

Aus den Gewichten des angewandten Ag_2SeO_3 u. des entstandenen AgCl wurde das Atomgewicht des Selens im Mittel zu 79,329 gefunden, doch wurde in einer zweiten Reihe von Verss. das gebildete AgCl noch mittels reinem H zu Ag reduziert und daraus ein mit der obigen Zahl sehr gut übereinstimmender Wert ermittelt. — g. *Versuche mit Natriumselenit.* Natriumselenit in genügender Reinheit zu erhalten, gelang nicht.

3. Bestimmung der Atomgewichte des Selens durch Analyse des Ammoniumbromselenats. Von den Bromdoppelsalzen erwies sich für die Zwecke des Vf.'s am geeignetsten das Doppelbromsalz von Ammonium und Selen. a. *Bereitung von reinem Brom.* Die Reinigung des Broms geschah durch Dest. über MnO_2 und konz. H_2SO_4. — b. *Ammoniumbromid.* Sogenanntes reines Ammoniumbromid wurde durch Umkrystallisieren und Sublimieren gereinigt. — c. *Selen.* Aus dem in oben beschriebener Weise gereinigten SeO_2 durch reines SO_2 gefällt und gereinigt. — d. *Ammoniumbromselenat.* Zu einer wss. Lsg. von Ammoniumbromid wurde Selen u. etwas Brom im Überschuſs hinzugegeben. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigten die roten Krystalle die D. 3,3266. — e. *Die Ausführung der Bestimmung.* In eine wss. Lsg. wird etwas Ammoniak und reines salzs. Hydroxylamin hinzugegeben. Die Rk. nimmt wahrscheinlich folgenden Verlauf:

$$SeO_2 + 6NH_2OH = Se + 2NH_3 + 6H_2O + 2N_2O.$$

Die Menge des Selens wurde bestimmt, und als Mittel der Berechnungen für sein Atomgewicht ergab sich die Zahl 79,285 (Mittel aus den Bestimmungen der verschiedenen Methoden 79,314).

Vf. weist auf die groſse Sicherheit hin, die den von ihm gewonnenen Zahlen anhaftet, da jeder persönliche Fehler, bei der ersten Methode besonders, nahezu ausgeschlossen ist.

Teil II. Unters. der Bromdoppelsalze. Dieselben, zuerst von Muthmann und Schäfer dargestellt, entsprechen dem Typus Me_2SeBr_6. Vf. wollte ein zur Atomgewichtsbestimmung geeignetes Salz finden u. verfuhr zur Darst. der anorganischen Bromselenate in folgender Weise: Zu einer Lsg. von Alkalibromid, in der sich die nötige Menge Selen befand, wurde Brom direkt hinzugefügt. Die Rk. verläuft derart, daſs zunächst gebildetes Monobromid in Tetrabromid übergeht und schlieſslich bei Ggw. des Alkalibromids ein Bromselenat liefert. — *Kaliumbromselenat.* Das Salz verhielt sich, wie Muthmann u. Schäfer angegeben. — *Natrium- und Lithiumsalze* lieſsen sich nicht gewinnen. — *Rubidiumbromselenat*, Rb_2SeBr_6, rote Krystalle. — *Cäsiumbromselenat*, Cs_2SeBr_6, ähnlich dem Rubidiumsalz. — Die Löslichkeit dieser Salze in W. nimmt mit steigendem Atomgewicht ab. Entsprechende Salze vom Ba, Ca und Tl zu gewinnen, gelang nicht. — *Ammoniumbromselenat*,

$(NH_4)_2SeBr_6$, ließ sich in der oben geschilderten Weise zur Atomgewichtsbestimmung verwenden. — Organische Salze. Vf. benutzte zu ihrer Darst. zwei Methoden, einmal ließ er die konz. alkoh. Lsg. des betreffenden Amins auf eine konz. alkoh. Lsg. des Selentetrabromids wirken, das er durch direktes Bromieren von fein verteiltem Selen gewann, oder aber SeO_2 wurde mit konz. HBr behandelt, A. hinzugefügt und das in A. gel. Aminsalz mit diesem Selentetrabromid versetzt. Die organ. Salze, im Aussehen den anorganischen ähnlich, werden durch W. zersetzt. — *Methylaminbromselenat*, $(CH_3NH_2)_2SeBr_6$, roter Nd. — *Äthylaminbromselenat*, $(C_2H_5NH_2)_2SeBr_6$, flache, hexagonale, rote Prismen. — *Dimethylaminsalz*, $[(CH_3)_2NH_2]_2SeBr_6$. — *Trimethylaminbromselenat*, $[(CH_3)_3NH]_2SeBr_6$. — *Tetraäthylammoniumbromselenat*, $[(C_2H_5)_4N]_2SeBr_6$. — *Aromatische Amine* ließen sich nicht in das Ammoniumbromselenat einführen, *Phenylhydraxin* scheint, wie Hydroxylamin, Selen zu fällen. — *Pyridinbromselenat*, $(C_5H_5NH)_2SeBr_6$. Das Salz ließ sich nur aus alkoh. Lsg. gewinnen; zur Atomgewichtsbestimmung ließ es sich nicht benutzen. — *Piperidinsalz*, $(C_5H_{11}NH)_2SeBr_6$, rote Krystalle. Aus der Mutterlauge ließen sich noch schwarze Krystalle, wahrscheinlich verunreinigt durch Selentetrabromid, gewinnen.

Teil III. Selenmonoxyd. Ein Selenmonoxyd, dessen Existenz von verschiedenen Chemikern zu verschiedenen Zeiten angenommen wurde, existiert nach den Verss. des Vf.'s nicht. Wenn auch Tellur die Oxyde TeO u. TeO_2, denen die Verbb. $TeCl_2$ und $TeCl_4$ entsprechen, bildet, sind vom Selen nur Halogenverbb. vom Typus Se_2Cl_2 und $SeCl_4$ bekannt. Daher ist nach Vf. eher neben SeO_2 ein Oxyd Se_2O zu erwarten. Verss., es zu gewinnen, verliefen ergebnislos, da dieses Oxyd, wenn es sich bildet, sich wahrscheinlich sofort in Selen u. SeO_2 zersetzt. Den eigentümlichen Geruch beim Verbrennen des Selens in freier Luft (nach Berzelius von dem Oxyd SeO herrührend) schreibt Vf. nach Pierce der B. von Selenwasserstoff zu. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 555—79. August. Chem. Lab. John Harrison. Univ. Pennsylvania.) Roth.

D. Konowaloff, *Über die Löslichkeit des Ammoniaks in wässerigen Lösungen von Silbernitrat.* Zieht man von der gel. Molekülzahl des Ammoniaks die doppelte Anzahl von Molekülen Silbernitrat ab, so zeigt das nachgebliebene NH_3 dieselbe Löslichkeit, wie in reinem W., und auf diesen Teil des NH_3 erstreckt sich das Gesetz von Henry-Dalton. Die Verss. zeigen, daß der Gehalt an NH_3 in reinem W., sowohl als auch in Lsgg. von $AgNO_3$ bei 60° nach derselben Formel ausgerechnet werden kann:

$$H = 56{,}58\ (m - 2n),$$

wo H die Spannkraft des Ammoniaks in Millimetern Quecksilbersäule, m die Zahl der Moleküle NH_3, n die Zahl der Moleküle $AgNO_3$ in 1 l Lsg. bedeutet. Die wss. Lsgg. von $AgNO_3 \cdot 2NH_3$ zeigen also in bezug auf die Löslichkeit von NH_3 dieselbe Besonderheit, wie die Lsgg. von NH_4NO_3 und $NaNO_3$; die Löslichkeit des NH_3 in ihnen ist nahezu gleich derjenigen in reinem W. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 367—71. 4/8. St. Petersburg. Univ.-Lab.) Lutz.

Ein dem Strychnin *ähnliches Ptomaïn.* Bei der gerichtlichen Unters. einer bereits in Verwesung übergegangenen Leiche fand Mecke ein dem Strychnin sehr ähnliches Ptomaïn mit folgenden Rkk. Pikrins.: kryst. Nd., mit $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ violett werdend; $K_2Cr_2O_7$: Nd., durch H_2SO_4 blau werdend; FeK_4Cy_6: gelber Nd., durch H_2SO_4 violett. Von Strychnin unterschied es sich durch das Fehlen des bitteren Geschmacks u. der physiologischen Wirkung. Mit Chlorwasser abgedampft, blieb ein Rückstand, der mit NH_3 schmutziggrün wurde, während er bei Strychnin gelblichweiß blieb. Die Auflösung in H_2SO_4 ist erst gelb, dann rot, Froehde's Reagens erst schmutzigviolett, dann grün. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**. 258. Aug.) Muhlert.

I. Bolschakoff, *Über ein Hydrat des Eisenbromids.* Vf. läßt einen Überschuß von Br auf Fe unter W. einwirken, dampft die dunkelbraune Lsg. etwas ein und stellt sie in einem Exsikkator über H_2SO_4 in die Kälte. Es scheiden sich zu Kugeln und Halbkugeln zusammentretende dunkelgrüne Nädelchen aus, die ähnlich dem Hydrat des Ferrichlorids die Zus. $FeBr_3 \cdot 6H_2O$ haben. F. +27° ohne Zers.; l. in A. u. Ä. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 389—91. 4/8. Kasan. Univ.-Lab.) Lutz.

I. Bolschakoff, *Über die Hydrate des Kobaltjodürs.* Vf. beschreibt die drei früher dargestellten Hydrate des Kobaltjodürs mit 2, 4 und 6 Mol. Krystallw. und geht dann auf seine Arbeit ein. Bei der Einw. von Jod auf Co unter W. erhielt er eine rote Lsg., die etwas eingedampft und dann stark abgekühlt wurde; es krystallisiert zuerst das bei +27° zerfallende $CoJ_2 \cdot 6H_2O$ und bei starkem Abkühlen der Mutterlauge in einer Kältemischung $CoJ_2 \cdot 9H_2O$. Die Verb. bildet dünne, hellrote, rhombische Täfelchen; sie ist sehr hygroskopisch und verliert bei +6,4° Krystallw., in das Hydrat mit 6 Mol. Krystallw. übergehend. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 386—89. 4/8. Kasan. Univ.-Lab.) Lutz.

Organische Chemie.

W. Ipatiew, *Über die Einwirkung von Natriummalonester auf Dibromide*, $C_nH_{2n}Br_2$. Perkin hat gefunden, daß bei der Einw. von Natriummalonsäureester auf Dihalogenderivate der Grenzkohlenwasserstoffe Polymethylenss., resp. deren Ester resultieren. So entsteht mit Dibromtrimethylen Tetramethylendicarbonsäureester u. mit Dibromäthylen Trimethylendicarbonsäureester. Der Reaktionsverlauf ist ein anderer, wenn man Dihalogenprodd. benutzt, in denen ein Bromatom an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist. Giebt man 13,4 g Na, in 150 g absol. A. gel., langsam zu einem Gemisch von 65 g Dibrom-β-dimethyltrimethylen und 88,7 g Malonester, so entsteht *Dimethylallylmalonsäureester* nach den Gleichungen des Vf's.:

$$(CH_3)_2 \cdot CBr—CH_2—CH_2Br - HBr = (CH_3)_2 \cdot C{=}CH—CH_2Br,$$
$$(CH_3)_2 \cdot C{=}CH—CH_2Br + CHNa(COOC_2H_5)_2 =$$
$$(CH_3)_2 \cdot C{=}CH—CH_2—CH(COOC_2H_5)_2 + NaBr.$$

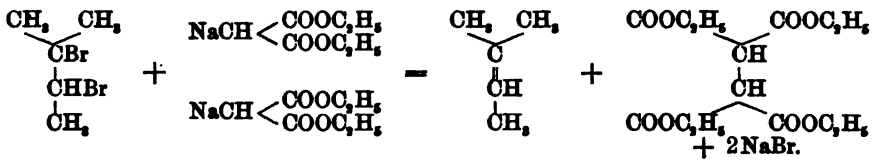
Das Reaktionsprod. wird mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Ä. extrahiert und die erhaltene Fl. nach Verdampfen des Ä. wiederholt im Vakuum fraktioniert. Der Ester ist ein angenehm riechendes Öl vom Kp_{30}. 140—141°. Er entfärbt $KMnO_4$ und hat eine doppelte Bindung. Um den Ort derselben zu konstatieren, wurde mit Nitrosylchlorid eingewirkt; nach den Ausführungen des Vf.'s sollen nur die Komplexe C=CH und C=C zur Addition von Nitrosylchlorid befähigt sein, indem bei letzterem eine Nitrosoverb., bei ersterem ein Oxim entsteht (Wallach, Liebig's Ann. **245**. 246; C. **88**. 854). Wirkt man auf den Dimethylallylmalonsäureester in Amylnitritlsg. unter Kühlung mit rauchender HCl ein, so entsteht thatsächlich das *Oxim* des *Dimethylallylmalonsäureesters*:

$$(CH_3)_2 \cdot CCl—\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}—CH_2—CH{<}\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Die erhaltenen Krystalle werden abgesaugt, mit W. gewaschen u. aus Bzl. umkrystallisiert. Farblose Prismen vom F. 85—87°. Die Verb. reduziert, mit HCl einige Minuten erhitzt, Fehling'sche Lsg., ist also ein Oxim. Die *Dimethylallylmalonsäure* wurde aus ihrem Ester durch Verseifen mit alkoh. Kali erhalten. Sie bildet in W., A., Ä. l. Krystalle vom F. 82,5—83,5° und entfärbt rasch $KMnO_4$, enthält also eine doppelte Bindung. Ihr Calcium-, Natrium- und Ammonsalz sind l. in W., die Salze der Schwermetalle unl. Das analysierte Silbersalz wurde durch

Fällung des Ammonsalzes mit $AgNO_3$ in Form eines weißen, krystallinischen Nd. erhalten. Die S. spaltet, über den F. erhitzt, CO_2 ab und verwandelt sich in eine noch nicht studierte einbasische ungesättigte Säure.

Bei der Einw. des Natriummalonsäureesters auf Dibromtrimethyläthylen, wo die Bromatome an einem sekundären und tertiären Kohlenstoffatome sitzen, geht die Rk. nach der Gleichung vor sich:



Es entsteht neben BrNa *Trimethyläthylen* und der Ester der *Acetylentetracarbonsäure*, der in A., Ä., Bzl. l., den F. 75° hat. Er wurde durch die Analyse, den F. und andere Eigenschaften identifiziert. Er giebt beim Verseifen mit alkoh. Kali Äthylentricarbons. vom F. 152—153°. Läßt man Natriummalonester auf Dibromisobutylen einwirken, so hat man denselben Reaktionsverlauf, wie eben für Dibromtrimethylen beschrieben. Vf. schließt aus diesen Rkk., daß alle Dibromide, die ein Atom Br am tertiären C, das andere am primären oder sekundären haben, mit Natriummalonsäureester Olefine und Acetylentetracarbonester geben. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 391—400. 4/8. St. Petersburg. Lab. d. Michailowsch. Artillerieakademie.) LUTZ.

Louis Henry, *Über die Derivate einiger aliphatischer Oxynitrile.* I. Derivate mit C_4. Über die dem normalen Butan entsprechenden drei Oxynitrile wurde früher (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **35**. 173; C. **98**. I. 984) berichtet. Dem Isobutan, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3$, entprechen zwei Oxynitrile: der primäre Alkohol, $CNCH(CH_3)CH_2OH$, oder das *primäre α-Methylmilchsäurenitril* muß durch Einw. von KCN auf das primäre Monobromhydrin, $CH_2(OH)CHCl \cdot CH_3$, oder durch Anlagerung von ClOH an Propylen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **82**. 1266) darstellbar sein. Die Verb. muß Kp. 230—235° haben. — Der tertiäre A., $(CH_3)_2 \cdot C(OH)CN$, das *Dimethylglykolnitril* oder *Dimethylacetoncyanhydrin* entsteht bei der Addition von HCN an Dimethylketon, giebt bei Einw. von Acetylchlorid das *Dimethylglykolnitrilacetat (Dimethylacetoncyanhydrinacetat)*, $(CH_3)_2 \cdot C(C_2H_3O_2)CN$, farblose, frisch riechende Fl., Kp_{760}. 180—182°, D^{19}. 0,997, u. bei Einw. von P_2O_5 das *α-Methylakylsäurenitril* (vgl. das folgende Ref.). PCl_5 verwandelt das Cyanhydrin in ein bei 110—115° sd. Gemenge von *Monochloracetonnitril*, $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CN$, und *α-Methylakrylsäurenitril*.

II. Derivate mit C_5. Das durch Einw. von CNH auf Isobutyraldehyd erhaltene *Isobutylidencyanhydrin*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(OH)CN$, wird durch PCl_5 in *α-Monochlorisopropylacetonitril*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHCl \cdot CN$, farblose, bewegliche, wie Amylverbb. riechende Fl., Kp_{760}. 154°, D^{19}. 0,9922, verwandelt. Aus dem Vergleich der Kpp. der vorliegenden Verbb. mit denen der normalen Butylverbb. ergiebt sich, daß 1. die Umwandlung des Systems $—CH_2 \cdot CN$ in $—CHClCN$ den Kp. um ca. 24° erhöht, u. daß 2. die Umwandlung des Systems $CH_3CH_2—$ in $(CH_3)_2 \cdot CH$ den Kp. um ca. 12° erhöht. — Das *Cyanbutyrylacetat*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(C_2H_3O_2)CN$, ist eine farblose, frisch riechende, unangenehm bitter schmeckende Fl., Kp_{760}. 192—193°, D^{19}. 0,9745. — Durch Dest. mit P_2O_5 wird das Isobutylidencyanhydrin in *β-Dimethylakrylsäurenitril* verwandelt (vgl. nachstehendes Ref.).

III. Derivate mit C_6. Das *Isovalerylcyanhydrin*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$, giebt bei Einw. von PCl_5 das *Monochlorisobutylacetonitril* oder *α-Monochlorcapronsäurenitril*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CN$, farblose, angenehm riechende Fl. von stechendem Geschmack, Kp_{755}. 172—173°, D^{12}. 0,984, unl. in W. — Bei Einw. von Acetyl-

chlorid entsteht das *Cyanisovalerylacetat*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot CN$, farblose, bewegliche Fl., Kp_{760}. 204°, D^{19}. 0,960. — Das Amylidencyanhydrin giebt bei Einw. von P_2O_5 das ungesättigte Nitril, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH{=}CH \cdot CN$ (vgl. unten).

IV. Derivate mit C_8. Das *Önanthylidencyanhydrin*, $CH_3(CH_2)_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$, welches durch Addition von HCN an Önanthol gewonnen wird, liefert bei Einw. von PCl_5 das *α-Chlorcaprylsäurenitril*, $CH_3(CH_2)_5 \cdot CHCl \cdot CN$, farblose Fl., im Geruch an Önanthylaldehyd erinnernd, Kp_{22}. 124°, Kp_{755}. 217°, D^{13}. 0,959. — *α-Acetylönanthylidencyanhydrin*, $CH_3(CH_2)_5 \cdot CH(C_2H_3O_2)CN$, ist eine farblose, bitter schmeckende Fl., Kp_{760}. 245°, D^{19}. 0,9385. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **36**. 22—30. 30/8.) Herrr.

Louis Henry, *Über verschiedene ungesättigte Verbindungen*. I. Über einige ungesättigte Nitrile $CN \cdot C_nH_{2n-1}$. Bei der Einw. von P_2O_5 auf die Oxynitrile entstehen häufig ungesättigte Nitrile. Das sekundäre Milchsäurenitril, $CN \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, giebt dagegen nicht das erwartete Akrylsäurenitril. — Derivate mit C_4. Die Oxynitrile mit vier C-Atomen spalten aber mit Ausnahme einer Verb. H_2O beim Erhitzen mit P_2O_5 ab. Das *Acetoncyanhydrin* oder *Dimethylglykolnitril* liefert bei der Einw. von P_2O_5 sehr glatt das *α-Methylakrylsäurenitril*, $CH_2{=}C(CH_3)CN$, farblose, bewegliche, stark riechende und bitter schmeckende Fl., Kp_{760}. 90—92°, D_{18}. 0,7991, unl. in W. Beim Vergleich der gesättigten und ungesättigten Nitrile ergeben sich folgende Differenzen der Kpp.:

	Kp.	Diff.		Kp.	Diff.
$CN \cdot CH_2 \cdot CH_3$	98°	−20°	$CN \cdot CH(CH_3)_2$	108°	−18°
$CN \cdot CH{=}CH_2$	78°		$CN{-}C(CH_3){=}CH_2$	90°	

α- und *β*-Oxynormalbutyronitril geben beide bei der Einw. von P_2O_5 das gewöhnliche *Crotonsäurenitril* oder *β-Methylakrylsäurenitril*, $CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CN$, Kp. 118—119°. — Die Hoffnung, aus dem *γ*-Oxynormalbutylnitril das wahre Cyanallyl $CN \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH_2$ zu gewinnen, wurde nicht erfüllt. Beim Erhitzen des Nitrils mit P_2O_5 trat vollständige Verkohlung ein. Dagegen wurde das *Cyanallyl* oder *Vinylacetonitril*, $CN \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH_2$, durch Dest. des Chlorids $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, Kp. 195°, mit trockenem KOH gewonnen, farblose, augenehm riechende u. stechend schmeckende Fl., Kp_{760}. 135°, D^{16}. 0,911.

Derivate mit C_5. *Isobutylidencyanhydrin*, $CN \cdot CH(OH)CH(CH_3)_2$, giebt bei Einw. von P_2O_5 das *β-Dimethylakrylsäurenitril*, $CN \cdot CH{=}C(CH_3)_2$, farblose, angenehm riechende, stechend schmeckende Fl., Kp_{760}. 140—142°, D^{14}. 0,8292, unl. in W., l. in A. und Ä. — Der Einfluſs der Methylierung auf die Erhöhung des Kp. und der Vergleich der Kpp. der gesättigten und ungesättigten Nitrile ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Kp. Grade	Differenz Grade		Kp. Grade	Differenz Grade
$CH_2{=}CH \cdot CN$	78	40	$CN \cdot CH_2 \cdot CH_3$	98	−20
$CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CN$	118	22	$CN \cdot CH{=}CH_2$	78	
$(CH_3)_2 \cdot C{=}CH \cdot CN$	140—142		$CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	118	0
			$CN \cdot CH{=}CH \cdot CH_3$	118	
			$CN \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	129	+11
			$CN \cdot CH{=}C(CH_3)_2$	140	

Vf. teilt noch einige Tabellen mit, in welchen die Kpp. der gesättigten und ungesättigten Nitrile mit einander verglichen werden.

Derivate mit C_6. Das *Amylidencyanhydrin*, $CN \cdot CH(OH)CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, giebt bei der Einw. von P_2O_5 das *γ-Dimethylkrotonsäurenitril* oder *β-Isopropylakrylsäurenitril*, $(CH_3)_2CH \cdot CH{=}CH \cdot CN$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp_{754}. 154

bis 155°, D^{16}. 0,8268, unlösl. in W., l. in A., Ä., Aceton etc. Über Siedepunktsdifferenzen der verschiedenen hierher gehörenden Derivate vgl. Original.

Derivate mit C_8. Önanthylidencyanhydrin giebt mit P_2O_5 erhitzt das *γ-Butylkrotonsäurenitril*, $CH_3(CH_2)_4CH{=}CH{\cdot}CN$, farblose, unangenehm schmeckende Fl., Kp_{760}. 197—200°, D^{16}. 0,8318, unl. in W., l. in A. u. Ä. Die ungesättigten Nitrile mit C_4, C_6 u. C_8 haben dieselben Kpp. wie die entsprechenden gesättigten Verbb.

II. Über die Crotonderivate $CH_3{\cdot}CH{=}CH{\cdot}C{-}$. Durch Einw. von PCl_5 auf Crotons. entsteht *Crotonylchlorid*, $CH_3{\cdot}CH{=}CH{\cdot}COCl$, farblose, erstickend riechende, an der Luft rauchende Fl., Kp. 124—125°, D^{16}. 1,295. Crotonylchlorid giebt bei der Einw. auf A. den *β-Chlorbuttersäureester*, $CH_3{\cdot}CHCl{\cdot}CH_2COOC_2H_5$, Kp. 165—170°, welcher auch bei Anlagerung von HCl an Crotonsäureester entsteht. — Über Vergleich der Kpp. der Crotonverbb. mit den entsprechenden Butyrylverbb. s. Original.

III. Unterss. über verschiedene ungesättigte Verbb. Gemeinsam mit **Camille Aschmann**, (Inaug.-Dissertation Löwen 1883). — *A. Über Allylessigsäurederivate.* Die *Allylessigsäure* wird durch mehrstündiges Kochen von Allylacetessigester mit der theoretischen Menge einer Lsg. von 140 Tln. KOH in 40 Tln. W. erhalten, giebt bei Einw. von PCl_5 das *Allylacetylchlorid*, $CH_2{=}CH{\cdot}CH_2{\cdot}COCl$, farblose, bewegliche, erstickend riechende und an der Luft rauchende Fl., Kp_{765}. 128°, D^{16}. 1,0739. — *Allylacetamid*, $C_3H_5{\cdot}CH_2{\cdot}CO(NH_2)$, weifse Blättchen, F. 94°, Kp_{770}. 230°, l. in W., A. u. Ä. — *Allylacetonitril*, $C_3H_5{\cdot}CH_2CN$, angenehm riechende Fl., Kp_{760}. 140°, D^{18}. 1,1803, unl. in W. — Die Allylacetylderivate haben denselben Kp. wie die entsprechenden normalen Valerylverbb. Durch Anlagerung von ClOH an Allylessigs. wird die *Chloroxyvaleriansäure*, $CH_3(OH){\cdot}CHCl{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$, erhalten, farblose Fl., schwerer als W., wl. in W., zers. beim Dest. — Der *Allylacetessigester* verbindet sich in wss. Lsg. leicht mit JCl unter B. von Krystallen, F. 61°.

B. Über Allylaceton, $C_3H_5{\cdot}CH_2COCH_3$. Dasselbe entsteht durch Kochen von Allylacetessigester mit wss. Kaliumcarbonatlösung, verbindet sich leicht mit ClOH unter B. des *Acetonchlorhydrins*, $C_3H_5(ClOH){\cdot}CH_2COCH_3$, farblose, dicke Fl., schwerer als W., nicht destillierbar bei gewöhnlichem Druck. — *C. Über Fumarsäure.* Das Äthylfumarat verbindet sich in wss. Lsg. nicht mit ClOH, es entsteht bei dieser Rk. *Dichloräthylsuccinat*, $C_2H_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$, farblose Nadeln, F. 57°. — Da ClOH sehr leicht von Äthylen addiert wird, so bewirkt also das Verschwinden des H und der Ersatz desselben durch $COOC_2H_5$ eine bedeutende Verminderung der additionellen Kraft dieses KW-stoffes. — Perchloräthylen, $CCl_2{=}CCl_2$, verbindet sich auch nicht mit ClOH. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **36**. 31—54. 30/8.) Hesse.

Bruno Grützner, *Über Verbindungen des Hexamethylentetramins (Urotropin) mit anorganischen Säuren und Metallsalzen.* Das von Butlerow durch Leiten von Ammoniak über Methylenoxyd entdeckte Hexamethylentetramin oder Hexamethylenamin $(CH_2)_6N_4$, eine einsäurige Base, dient unter dem Namen Urotropin als Heilmittel. Es wird nach Hofmann durch Abdampfen einer Formaldehydlsg. mit überschüssigem Ammoniak dargestellt, ist blendend weifs und besitzt einen eigenartig süfsen Geschmack. Nach Vf. giebt eine kalt gesättigte wss. Lsg. desselben beim Erwärmen eine beträchtliche Abscheidung, welche bei Abkühlung wieder verschwindet, vielleicht infolge B. einer wasserhaltigen, neuen Verb. von geringerer Löslichkeit. Bearbeitung fand das Hexamethylentetramin ferner von Hartung (J. pr. Chem. [2] **43**. 598; **46**. 10; C. **91**. II. 118; **92**. II. 397), Moschatos und Tollens (Liebig's Ann. **272**. 271; C. **93**. I. 417), R. Cambier u. A. Brochet (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 392; C. **95**. I. 1129). Aus den Verss. des Vf's. ergiebt sich, dafs das Hexamethylentetramin in der Regel als einsäurige Base auftritt, dem Ammoniak oder einer Aminbase entsprechend, aus Metallsalzen basische Metallsalze ausfällt, sich aber auch als solches oder als Salz mit einer Reihe von Metallsalzen, die den Edelmetallen nicht angehören müssen, zu krystallisierten Doppelverbb. zu vereinen vermag.

Verbindungen: 1. Bromwasserstoffs. Hexamethylenamin, $C_6H_{12}N_4 \cdot HBr$ (feine, weifse Nadeln, aufserordentlich ll. in W. mit saurer Rk.); bei Anwendung von überschüssiger Bromwasserstoffs. etwas $C_6H_{12}N_4(HBr)_2$-haltig. — 2. Jodwasserstoffs. Hexamethylenamin, $C_6H_{12}N_4 \cdot HJ$ (ll. in W., aber sofort unter Jodabscheidung zers.). — 3. Arsens. Hexamethylenamin, $C_6H_{12}N_4 \cdot H_3AsO_4 + 0{,}5\,H_2O$ (seidenglänzender, krystallinischer Nd. aus alkoh. Lsgg. der Ingredienzien). — 4. Hexamethylenaminsilbernitrat, $C_6H_{12}N_4 \cdot AgNO_3$ (Nd. von flimmernden und glitzernden, mkr., rhombischen Tafeln; in W. neutral l.; sehr wenig lichtempfindlich), B. durch Zusatz einer wss. Lsg. von Hexamethylenamin zu überschüssiger Silberlsg. (s. a. Pratesi (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2918). — Bei Einw. molekularer Mengen Silbernitrat und Hexamethylenamin in Ggw. von Salpeters. entstand ein mikrokrystallinischer Nd. eines Gemenges von $C_6H_{12}N_4 \cdot HNO_3 \cdot AgNO_3$ mit $C_6H_{12}N_4 \cdot AgNO_3$. — 5. Hexamethylenaminquecksilberchlorid, a. $C_6H_{12}N_4(HgCl_2)_2$ (weifser Nd. von mkr., spiefsigen Nadeln; wl. in W.; ziemlich leichtes Pulver, gerieben stark elektrisch); B. durch Zusatz einer Hexamethylenaminlsg. zu wss. Quecksilberchloridlsg.; wird beim Kochen mit W. zers. — b. $C_6H_{12}N_4 \cdot HgCl_2$ (kleinkrystallinischer Nd., resp. schweres, nicht elektrisches Pulver), B. durch Zusatz einer molekularen Menge von Quelksilberchlorid (alkoh. Lsg.) zu einer alkoh. Hexamethylenaminlsg. — 6. Salzsaures Hexamethylenaminquecksilberchlorid $(C_6H_{12}N_4 \cdot HCl)_2(HgCl_2)_3$ (voluminöser, seidenglänzender Nd. von mkr. monoklinen Säulen; l. in w. W. mit saurer Rk.; nicht elektrisch); B. aus Hexamethylenaminchlorhydrat (wss. Lsg. durch A. verdünnt) und $HgCl_2$ (alkoh. Lsg.). — 7. Hexamethylenaminquecksilberjodid, $C_6H_{12}N_4 \cdot HgJ_2$ (weifser Nd., resp. feine, glänzende Nadeln; mit W. befeuchtet, gelb werdend); B. zunächst als gelber Nd. bei Zusatz von alkoh. Hexamethylenaminlsg. zu alkoh. HgJ_2-Lsg., beim weiteren Zusatz weifs werdend; beim umgekehrten Verf. sofort als weifses Salz ausgeschieden. — 8. Hexamethylenaminquecksilbercyanid, $C_6H_{12}N_4 \cdot (HgCy_2)_2$ (?) (krystallinische Abscheidung von mkr., hexagonalen Pyramiden; ll. in W., A. mit neutraler Rk.), B. aus den Komponenten in wss. Lsg. — 9. Hexamethylenaminmagnesiumchlorid $(C_6H_{12}N_4)_2MgCl_2 + 9H_2O$ (trikline Prismen aus konz. wss. Lsg.; wss. Lsg. ganz schwach alkalisch), B. aus konz. wss. Lsg. der Komponenten und Zusatz von A. als krystallinischer Nd. — 10. Salzs. Hexamethylenaminchlorzink, $C_6H_{12}N_4 \cdot HCl \cdot ZnCl_2$ (Rosetten aus zugespitzten Nädelchen; wss. Lsg. mit saurer Rk.), B. bei Ggw. freier Salzs. aus der nicht zu verd. wss. Lsg. der Komponenten. — 11. Salzs. Hexamethylenaminkadmiumchlorid, $C_6H_{12}N_4 \cdot HCl \cdot CdCl_2 + H_2O$ (monokline Prismen; wl. in k. W.; leichter l. in w. W.; fast unl. in A.), B. analog jener der vorstehenden Chlorzinkverb. — Wismutchlorür, Antimonchlorür und Zinnchlorür geben in salzsäurehaltiger Lsg. mit Hexamethylenamin krystallisierte Abscheidungen, welche aber durch W. sofort in basische Salze zersetzt werden. (Arch. der Pharm. **236**. 370—81. 3/8. [23/6.] Breslau. Pharm. Univ.-Inst.) Wachter.

C. Moureu, *Über einige Allyl- u. Propenylverbindungen der aromatischen Reihe aus ätherischen Ölen. Synthetische Versuche und Konstitution.* Die Arbeit ist eine durch Litteraturangaben erweiterte Zusammenfassung der früheren Arbeiten des Vf's. (vergl. C. **96**. I. 39. 994; II. 378; **97**. I. 639. 1024; **98**. I. 1231) über *Eugenol, Isoeugenol, Safrol, Isafrol, Anethol, Esdragol*, Isomere und Homologe des Anethols. (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 115—44. Sept.) Hesse.

J. Gadamer, *101. Ein Beitrag zur Kenntnis der Identität des Atroscin-Hesse mit dem i-Scopolamin-E. Schmidt.* Nach den Unterss. des Vf's. sind das Atroscin-Hesse und das i-Scopolamin-Schmidt Hydrate eines und desselben Alkaloids, und zwar enthält *Atroscin-Hesse*, $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$ (F. 37—38°; rosettenartige Drusen aus kleinen Krystallnadeln; optisch inaktiv) zwei Moleküle, *i-Scopolamin-Schmidt*, $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$ (F. 56—56,5°; derbe, durchsichtige Krystallmassen; in alkoh. Lsg.

vollständig inaktiv) ein Molekül W. Die Darstellung beider Verbb. geschah unter Anwendung eines und desselben Ausgangsmaterials, nämlich aus dem schwach drehenden Scopolaminbromhydrat ($[\alpha]_D = -13^\circ 31'$), und zwar in beiden Fällen, nach dem von E. SCHMIDT (Arch. der Pharm. **236**. 47; C. **98**. I. 1199) zur Gewinnung des inaktiven Alkaloids (Alkalisieren mit Natriumdicarbonat, Ausschütteln mit Chloroformäther) angegebenen Verf. Wird nun der nach dem Verdunsten des Chloroformäthers rückständige Sirup mit W. verrieben und einer Kältemischung (Kochsalz und Eis) ausgesetzt, so krystallisiert das Atroscin-HESSE aus, wird dagegen dem sirupösen Rückstand nach dem Verreiben mit W. etwas i-Scopolamin-SCHMIDT eingeimpft, so bilden sich die derben, durchsichtigen Krystallmassen des letzteren. Im ersteren Falle mufs die starke Abkühlung von einem gewissen orientierenden Einflufs gewesen sein.

Hinsichtlich der Darst. von i-Scopolamin (F. 56°) aus normal drehendem Scopolaminbromhydrat ($[\alpha]_D = -25^\circ$) durch Einw. von Natronlauge, fand Vf., dafs bei Anwendung konz. Natronlauge (50%ig.; 4—5 Tropfen auf 5 g Bromhydrat) und Sommertemperatur in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von HESSE Spaltung unter B. von atropas. Natrium eintritt, dafs aber bei nicht zu starker Natronlauge (30%ig; 3 Tropfen auf 8 g Bromhydrat) bei niedriger Temperatur (Eisschrank; 12 Stunden) der spaltende Einflufs der Natronlauge gleich Null ist, u. hier sowohl beim Impfen mit Atroscin-HESSE als auch mit i-Scopolamin-SCHMIDT immer der letztere Körper herauskrystallisiert. Letzteres erklärt sich daraus, dafs das Atroscin-HESSE die labile u. das i-Scopolamin-SCHMIDT die stabile Form des gleichen Alkaloids ist. Beide Formen können unverändert umkrystallisiert werden und lassen sich ineinander überführen.

Die Überführung des Atroscin-HESSE in i-Scopolamin-SCHMIDT geschieht durch Lösen des ersteren in wenig A., Versetzen mit W. bis zur beginnenden Trübung und Impfen mit einem Kryställchen i-Scopolamin (durch Natronlauge inaktiviert).

Die Überführung des i-Scopolamin-SCHMIDT in Atroscin-HESSE gelingt, wenn die Quantität des festen labilen Alkaloids die des gelösten stabilen um das Dreifache übertrifft (Gesetz der Massenwirkung), ferner, wenn die frisch bereitete Lsg. von vollständig entwässertem i-Scopolamin-SCHMIDT mit einer schön ausgebildeten Druse von Atroscin-HESSE geimpft wird. Bleiben diese Atroscinkrystalle (F. 37°) mit den Mutterlaugen in Berührung (ca. 8 Tage), so gehen sie allmählich wieder in i-Scopolamin (F. 56°) über; diese Umwandlung geschieht auch im trockenen Zustande, wenn dieselbe äufserlich einmal eingeleitet ist. Die Goldsalze erwiesen sich bei beiden Verbb. als identisch und schm. entsprechend den Angaben von E. SCHMIDT bei 208°. — Da nun i-Scopolamin-SCHMIDT bereits vor dem Atroscin-HESSE dargestellt und beschrieben wurde, ferner es nicht üblich ist, Hydrate eines und desselben Körpers mit verschiedenen Namen zu bezeichnen oder gar als chemisch verschiedene Substanzen anzusehen, so ist der Name *„Atroscin"* aus der Litteratur zu streichen.

In einer Nachschrift bemerkt Vf., dafs O. HESSE (s. S. 215) in einer Sitzung des württembergischen Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker zu Stuttgart die Existenz des durch Silberoxyd inaktivierten i-Scopolamins-SCHMIDT anerkannte, dafs aber das naturelle und das durch Natronlauge erzeugte i-Scopolamin hierbei keine Berücksichtigung fand. (Arch. der Pharm. **236**. 382—92. 3/8. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Institut.) WACHTER.

A. F. P. van Son, *Beiträge zur Kenntnis des Tropins.* Vf. hat die von LADENBURG zuerst beschriebenen Einwirkungsprodd. von HJ und amorphem Phosphor auf Tropin (LIEBIG's Ann. **217**. 75) einer erneuten Untersuchung unterzogen. Das bei dieser Reaktion entstehende *jodwasserstoffsaure Tropinjodür* hat die Zus. $C_8H_{14}JN \cdot HJ$.

Beim Behandeln mit $AgNO_3$-Lsg. in der Kälte wird nur 1 J abgespalten, bei längerem Erwärmen aber auch das zweite. Den F. fand Vf. bei 205—206°, während LADENBURG 115° angiebt. *Salzsaures Tropinjodür*, $C_8H_{14}JN \cdot HCl$, wird aus der vorigen Verb. durch Behandeln mit feuchtem AgCl in wss. Lsg. erhalten. Rein bekommt man es am besten aus absol. A. Farblose Platten, F. 182°. — *Golddoppelsalz*, $C_8H_{14}JN \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Sternförmige, gelbe Krystalle, F. 167—168°. — *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{14}JN \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, sternförmige, braune Prismen, F. 200°. — *Quecksilberdoppelsalz*, $C_8H_{14}JN \cdot HCl + HgCl_2$, lange, verzweigte Nadeln, F. 140—141°. — *Bromwasserstoffsaures Tropinbromür*, $C_8H_{14}BrN \cdot HBr$, entsteht durch 6-stünd. Erhitzen von Tropin mit der 3—4-fachen Menge bei 0° gesättigter wss. HBr auf 170 bis 180°. Farblose Krystallsterne (aus A.), F. 216—217°, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — *Salzsaures Tropinbromür*, $C_8H_{14}BrN \cdot HCl$, grofse, farblose Prismen, F. 204 bis 205°, ll. in W., unl. in Ä. — $C_8H_{14}BrN \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln, F. 170°, ll. in W. — $(C_8H_{14}BrN \cdot HCl)_2PtCl_4$, lange, gelbe Nadeln, F. 218—220°, ll. in W. — $C_8H_{14}BrN \cdot HCl + HgCl_2$, weifse, federförmig verzweigte Krystalle, F. 165°. — Das dem Bromür und Jodür entsprechende Chlorür konnte Vf. nicht in reinem Zustande erhalten. Das aus dem Rohprod. gewonnene Golddoppelsalz stimmte jedoch in seiner Zus. ziemlich gut auf die Formel $C_8H_{14}ClN \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe, federartige Nadeln, F. 204—206°. Das Pt-Doppelsalz hat F. 226—227°. (Forts. folgt.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**. 242—57. August.) MUHLERT.

H. Beckurts u. **J. Tröger**, *Über das ätherische Öl der Angosturarinde.* (Dritte Mitteilung.) In den früheren Abhandlungen (Arch. der Pharm. **235**. 188. 634; C. **97**. II. 951; **98**. I. 513. 679) beschrieben Vff. unter dem Namen „Galipenalkohol" eine von einem Sesquiterpen sich ableitende hydratische Verb., die als Bestandteil des Angosturaöls demselben den eigenartigen aromatischen Geruch verleiht. Die Isolierung des Alkohols gelang nur ein einziges Mal, und führten auch erneuerte Fraktionierverss. nur zu Gemischen von Alkohol und einem durch Wasserabspaltung aus diesem resultierenden Terpen. Durch Anlagerung von W. an letzteres den A. künstlich aufzubauen, gelang ebenfalls nicht. Die quantitative Bestimmung des A. im Rohöl, welche durch Acetylierung, Verseifen des Essigsäureesters, $C_{15}H_{25}O(COCH_3)$, mit $^1/_3$normal-alkoh. Kali und Zurücktitrieren der überschüssigen Kalilauge ausgeführt wurde, ergab einen Gehalt von 13,9% (berechnet auf das acetylierte Rohöl), so dafs der A. als ein ganz wesentlicher Bestandteil des Angosturaöls erscheint, und da er inaktiv ist, das Drehungsvermögen des noch vorhandenen Terpens entschieden herabdrückt. — Das von Vffn. durch Behandeln des Rohöls mit Essigsäureanhydrid gewonnene, schwach rechts drehende Terpen, das *Galipen* (Drehungsvermögen in 100 mm-Rohr $= +18°$ statt, wie früher irrtümlich angegeben, $[\alpha]_D = +18°$) entspricht weder dem inaktiven A., noch ist es in dem ursprünglichen Rohöl vorhanden, sondern erscheint als ein Invertierungsprod. — Der linksdrehende Bestandteil des Rohöles, das linksdrehende *Sesquiterpen*, wurde aus dem festen Bromwasserstoffadditionsprodd. durch Erwärmen mit Anilin in nicht ganz reinem Zustande erhalten u. erwies sich, besonders nach den Eigenschaften seines Chlorhydrats (F. 118—119°; nach WALLACH LIEBIG's Ann. **252**. 150; C. **89**. II. 185, F. 117—118°; $[\alpha]_D = -37{,}3°$ bei 15° statt $-36{,}82°$ bei 9,5°), Bromhydrats (F. 124—126°; nach WALLACH 124—125°; $[\alpha]_D = -36{,}17°$ bei 15° statt 36,13° bei 9,5°) und Jodhydrats (F. 105 bis 106°; nach WALLACH 105—106°) als *Cadinen* (D^{19}. 0,9240 statt D^{20}. 0,918; Kp. 264 bis 269° statt 274—275°; $[\alpha]_D = -88°\ 37'$ statt $-98{,}56°$; goldgelbes Öl; s. WALLACH LIEBIG's Ann. **271**. 297; C. **92**. II. 782). OGLIALORO (Gaz. chim. ital. **5**. 467, bez. WALLACH (LIEBIG's Ann. **238**. 79; C. **87**. 788) fand den Siedepunkt des aus dem Cubebenöl mittels seines Hydrochlorids isolierten Cadinen zu 264—265°. Ein dem aus dem Rohöl gewonnenen Hydrobromid anhaftender, dickölliger, tiefblauer oder tiefvioletter Anteil destillierte nach dem Reinigen in geringer Menge von ca. 120°

(*Pinen*? Terpentinölgeruch), in der Hauptmenge von 250° an, aus welch' letzterer durch wiederholte Dest. ein fast farbloses, in gröfserer Schicht schwach bis intensiv blaugrünes, absolut bromwasserstofffreies Öl (Kp. 255—260°) isoliert wurde. Die mehr oder weniger starke grünliche Färbung ist für dasselbe charakteristisch und scheint von einer partiellen Oxydation abzuhängen. Hierfür spricht, dafs dasselbe unter Übergang der dunkelgrünen Färbung in eine hellgrüne einen dunkelgrünen Bodensatz bildet. (Forts. folgt.) (Arch. der Pharm. **236**. 392—400. 3/8. Braunschweig. Chem.-pharm. Lab. d. Herzogl. Techn. Hochsch.) WACHTER.

Physiologische Chemie.

E. Schulze, *Über die Bildungsweise des Asparagins in den Pflanzen.* (Landw. Jahrbb. **27**. 503—15. — C. **98**. I. 63.) HAEFCKE.

E. Schulze, *Über den Einfluſs der Kohlehydrate auf die Bildung von Eiweiſsstoffen in den Pflanzen.* HANSTEEN fand, dafs Lemna minor reichlich Eiweifs bildete, wenn ihr neben Traubenzucker Asparagin oder Harnstoff oder ein Ammoniaksalz zugeführt wurde, u. stützte damit PFEFFER's bekannte Theorie über den Einfluſs der Kohlehydrate auf die Regeneration des Asparagins zu Eiweifs. Vf. widersprach früher dieser Theorie unter Hinweis auf die Thatsache, dafs sowohl in ober-, als in unterirdischen Pflanzenorganen oft beträchtliche Quantitäten von Asparagin neben einem grofsen Vorrat von Kohlehydraten, wie Stärke, Glucose und Rohrzucker, angehäuft zu finden sind. Ferner stellte Vf. fest, dafs in Keimpflanzen von Lupinus luteus, nachdem dieselben 10 Tage lang im Dunkeln vegetiert hatten u. asparaginreich geworden waren, bei ihrer Überführung ans Licht anfangs trotz der im Assimilationsprozefs erfolgenden Kohlehydratbildung und trotz Zunahme der Eiweifsmenge noch eine Vermehrung des Asparagins stattfand, während dagegen die anderen nicht eiweifsartigen Stickstoffverbb. an Menge abnahmen. BORODIN suchte PFEFFER's Theorie mit Vf.'s Beobachtungen namentlich durch die Annahme in Einklang zu bringen, dafs von den Kohlehydraten nur die Glucose bei der Regeneration des Asparagins zu Eiweifs aktiv ist. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht die von HANSTEEN gemachte Beobachtung, dafs Lemna minor aus Asparagin und Rohrzucker Eiweifs nicht zu bilden vermochte, während die Zuführung von Asparagin und Traubenzucker unter gleichen Bedingungen Eiweifsbildung hervorrief. Vf. schlofs sich dieser Auffassung an. Für dieselbe sprach seine Beobachtung, dafs in Keimpflanzen die Anhäufung von Amiden in der Regel um so stärker ist, je weniger stickstofffreies Reservematerial im Verhältnis zur Eiweifsmenge sich vorfindet, eine Erfahrung, welche er bei seinen Verss. mit Keimpflanzen von Lupinus luteus, Soja hispida u. Cucurbita pepo machte. Neuere Unterss. mit Lupinus luteus u. angustifolius, Cucurbita pepo, Zea Maïs, Picea excelsa und Abies pectinata über den Eiweifsumsatz in der Pflanze zeigten, dafs in Keimpflanzen, welche 14 Tage oder länger im Dunkeln vegetiert hatten, der Verlust an Proteïnstoffen um so geringer war, je mehr stickstofffreie Stoffe die Keimpflanzen enthielten. Bei der Umwandlung des stickstofffreien Reservematerials in den Keimpflanzen werden aus unl. Stoffen (Stärkemehl, Fett etc.) l. Kohlehydrate gebildet; ein Teil derselben wird in Glucose übergeführt. Diese Prodd. strömen ebenso wie die beim Umsatz der Eiweifsstoffe entstandenen Stickstoffverbb. den im Wachstum begriffenen Pflanzenteilen zu. Die Glucose regeneriert Asparagin und Glutamin, vielleicht auch noch andere Prodd. des Eiweifsumsatzes zu Eiweifsstoffen. Je mehr stickstofffreie Reservestoffe die Samen enthalten, desto mehr physiologisch thätige Kohlehydrate werden sich in den Keimpflanzen finden, desto mehr Asparagin, bezw. Glutamin kann zu Eiweifs regeneriert werden. Je gröfser aber der Gehalt der Samen an stickstofffreiem Reservematerial ist, desto

geringer ist im allgemeinen der Eiweifsgehalt. Der Eiweifsverlust der Keimpflanze ist somit um so geringer, je weiter in den Samen das Nährstoffverhältnis war, d. h. das Mengenverhältnis zwischen stickstoffhaltigen und stickstofffreien Reservestoffen. Ein solcher Einfluſs des Nährstoffverhältnisses auf den Eiweifsverlust zeigt sich aber nicht immer bei Keimpflanzen von geringerem Alter. Vf. fand, daſs bei Lupinus luteus und angustifolius, deren Samen die gleichen stickstoffhaltigen und stickstofffreien Reservestoffe enthalten, aber in ganz ungleichem Mengenverhältnis, nach sechstägiger Dauer der Keimung der Verlust an Proteïnstoffen fast der gleiche war. Es wäre demnach der Schluſs berechtigt, daſs die stickstofffreien Stoffe die Eiweifsstoffe nicht vor dem Zerfall schützen. Wäre dies der Fall, so könnte ja auch, da in den Samen stickstofffreie, nach Beginn der Keimung allmählich in physiologisch thätige Kohlehydrate übergehende Reservestoffe niemals fehlen, der Eiweifszerfall in den Keimlingen erst nach Aufzehrung dieser Kohlehydrate ein starker werden. In manchen Keimpflanzen ist aber gerade in der ersten Keimungsperiode der Eiweifszerfall am stärksten u. verlangsamt sich später sehr bedeutend. In den wachsenden Teilen der Lupinuskeimpflanzen dürfte auch schon in den ersten sechs Tagen durch die aus dem stickstofffreien Reservematerial entstehende Glucose Asparagin zu Eiweifs regeneriert sein. Diese Wirkung der Glucose trat aber hier nicht hervor, weil in dieser ersten Keimungsperiode der Eiweifszerfall ein sehr starker war. Es wurde also in dieser Periode nur ein kleiner Teil der beim Eiweifsumsatz entstandenen Produkte wieder zu Eiweifs regeneriert. (Landw. Jahrbb. **27**. 516—20.) HAEFCKE.

J. Juckenack u. A. Hilger, *Die Gewinnung des Cholesterins und Phytosterins aus Tier- und Pflanzenfetten.* Hinsichtlich der von E. VON RAUMER im Heft 24, **1898**. 555 der Z. f. angew. Ch. (s. S. 367) unter obigem Titel veröffentlichten Abhandlung weisen die Vff. darauf hin, daſs die Methode, die getrockneten Seifen im SOXHLET'schen Extraktionsapparate mittels Ä. auszuziehen, in ihrer Arbeit: „Die durch das Rösten hervorgerufenen Veränderungen der Kaffeesamen" (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 119; C. **97**. II. 142) bereits ausführlich beschrieben ist. Statt Seesand, welcher sehr häufig verunreinigt ist, verwenden Vff. als Zusatz zur Seife etwas mit W. zum Brei angeschütteltes fettfreies Filtrierpapier, wodurch die Seife erheblich lockerer wird und sich leichter von den Wandungen der Porzellanschale ablöst; ferner wird durch die Kapillarwirkung des fein verteilten Filtrierpapieres die Extraktion erleichtert u. vollständiger (s. Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 49. 151; C. **97**. I. 775. II. 233). Die Natronlauge hat zur Verseifung vor der Kalilauge den Vorzug, daſs die erhaltene härtere Seife viel leichter zu trocknen und zu pulvern ist. Das nachherige Trocknen der Seife über Ätzkali im Vakuum entzieht die letzte Feuchtigkeit, und ist auch über metallischem Natrium getrockneter Ä. erforderlich, da sonst Spuren von Seife infolge Vorhandenseins von Feuchtigkeit mit extrahiert, u. dadurch die Cholesterine verunreinigt werden. (Arch. der Pharm. **236**. 367—69. 3/8. [20/6.] Königl. Unters.-Anst. f. Nahr.- u. Genuſsm.) WACHTER.

Charles Lepierre, *Über ein neues, aus einer Ovarialcyste extrahiertes Mucin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 722—30. — C. **98**. II. 368.) STELZNER.

J. Velichi, *Zur Chemie der glatten Muskeln.* Durch Auspressen des aus glatten Muskeln, des Muskelmagens vom Schwein oder der Gans, unter Zusatz von $^1/_3$ bis $^2/_3$ Volum physiologischer Kochsalzlsg. erhaltenen Muskelbreies wurde ein neutral reagierendes Plasma gewonnen, das schon bei Zimmertemperatur spontan gerann. Bei dieser Gerinnung wird die Rk. des Plasmas schwach sauer. Durch Dialyse lieſsen sich ein zwischen 54 u. 60° koagulierendes Globulin u. ein bei 56—50° koagulierendes Albumin gewinnen, welches mehr als das Globulin Tendenz zur Spontangerinnung zeigte. Von dem Nucleoproteïd PEKELHARING's (Ztschr. physiol. Ch. 22.

245; C. **96**. II. 742) wurden 1,78% im glatten Muskel, also fünfmal mehr, als von PEKELHARING im quergestreiften, gefunden. Dies stimmt mit der Thatsache überein, daſs in den glatten Muskeln die Entw. der Zellkerne eine viel reichlichere, als in den quergestreiften ist. (Centr.-Bl. f. Physiol. **12**. 351—52. 20/8. [24/7.] Berlin. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

T. Lauder Brunton und **J. H. Rhodes**, *Über ein glykolytisches Enzym in den Muskeln. Vorläufige Mitteilung.* Durch Extraktion der Muskeln mit Glycerin hat vor 23 Jahren BRUNTON in Spuren ein glykolytisches Enzym erhalten. Vff. haben jetzt gefunden, daſs der aus frischem Fleische ausgepreſste Muskelsaft eine starke glykolytische Wirkung gegenüber Dextrose besitzt, dieselbe aber nach wenigen Tagen verliert. Die Verss. sollen fortgesetzt werden, namentlich auch in der Hoffnung, einen Zusammenhang zwischen Enzymwirkung und Muskelzusammenziehung aufzufinden. (Centr.-Bl. f. Physiol. **12**. 353. 20/8. [25/7.] London.) SIEGFRIED.

P. Portier, *Die Oxydasen in der Tierreihe.* Vf. fand oxydative Fermente bei Cölenteraten (schleimiges Hautsekret), Echinodermen (Blut und Peribuccalmembran), Anneliden (Blut und Basis der Tentakeln), Crustaceen (Blut), Insekten (Blut), Acephalen (Kiemen etc.), Gasteropoden (Mantel, Blut, Schleim), Cephalopoden (Fibrin) und Tunicaten (Mantel). Die Rkk. der Oxydasen fallen immer in leukocytenreichem Gewebe, und zwar nach Leukocytenzerfall beim Tode des Gewebes positiv aus. Die Eiweiſskörper und roten Blutkörperchen des Säugetierblutes enthielten niemals Oxydasen, sondern nur die Leukocyten nach ihrem Zerfall. Ebensowenig wie das lebende Blut enthält auch die lebende Leber Oxydasen, dieselben werden erst beim Zerfall der Leukocyten gebildet. Bilirubin wird durch die Oxydasen sofort in Biliverdin verwandelt. Das oxydative Ferment ist nicht identisch mit dem glykolytischen. Da die Oxydasen im lebenden Gewebe nicht vorhanden sind, können sie keine physiologische Wirkung besitzen. Ihre Bedeutung liegt vielleicht in einer Verteidigung der Organismen, indem bei Verletzungen die Oxydase der peripheren Zellen der Pflanzen frei wird u. lackartige, gegen eindringende Mikroorganismen schützende MM. bildet. Beim Tier vermag die Oxydase die Aktivität anderer Fermente zu vernichten, die Phagocytose der weiſsen Blutkörperchen zu vermehren und das Fibrin der Blutgerinnsel in einen unl. Zustand überzuführen. (Dissertation. Paris **1898**; Centr.-Bl. f. Physiol. **12**. 356—58. 20/8. Ref. J. STARKE.) SIEGFRIED.

G. Ascoli, *Über die Stellung der Leber im Nucleïnstoffwechsel.* Wurde Blut, dem Harns. zugesetzt war, durch ausgeschnittene Lebern von Hunden geleitet, so trat ein merklicher Verlust an Harns. ein, während das Blut beim Verweilen im Brutschranke nur sehr wenig Harnsäure verlor. Demnach kommt der Leber der Säugetiere im Gegensatz zu der der Vögel und Reptilien die Fähigkeit zu, Harns. zu zerstören. — In einem Nachtrag teilt Vf. mit, daſs er entsprechend der Harnsäureabnahme im Blute, das durch die Leber geleitet wurde, eine Harnstoffvermehrung nachweisen konnte. (PFLÜGER's Arch. **72**. 340—51. Bologna. Inst. für klin. Med. v. MURRI.) SIEGFRIED.

Rudolf Rosemann, *Über die Retention von Harnbestandteilen im Körper.* Sowohl im gesunden, als kranken Körper findet in bald gröſserem, bald geringerem Maſse eine Zurückhaltung von Stickstoff statt, die nicht auf einem Ansatze von Fleisch, sondern auf der Ansammlung von Abbauprodd. des Eiweiſses beruht. Diese zurückgehaltenen Stoffe werden unter gewissen Verhältnissen, wie bei der durch reichliche Wasseraufnahme verursachten Ausspülung, ausgeschieden. Vf. hat an einem anscheinend gesunden Studenten eine besonders starke Retention von Zerfallprodd. des Eiweiſses beobachtet.

In der zwölftägigen Versuchsperiode wurden im ganzen 23,6177 g Stickstoff, also

pro die 1,9681 g, zurückgehalten, während am 13., 14. und 15. Tage die Stickstoffausscheidung gegenüber der Stickstoffaufnahme um 22,3659 g N vermehrt war. Gleichzeitig mit der Stickstoffausscheidung während der ersten 12 Tage war auch die Wasserausscheidung durch die Niere wesentlich verringert. Auch war Jodkalium, das vor der Versuchsperiode medikamentös genommen war, zurückgehalten, so daſs während des Vers. der Harn jodhaltig war. — Es stellte sich heraus, daſs die Versuchsperson von Kind an unter häufigen Ausbrüchen von Urticaria zu leiden gehabt hatte und seit langer Zeit hiergegen mit Jodkalium behandelt war. Möglicherweise ist die Retention stickstoffhaltiger Substanzen eine Folge der chronischen Jodzufuhr. (PFLÜGER's Arch. **72**. 467—84. Greifswald. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

J. Stoklasa, *Die physiologische Funktion des Eisens im Organismus der Pflanze.* Aus getrockneten und mit Ä. behandelten Zwiebeln lieſs sich mittels $^1/_{1000}$-Salzs. eine Substanz ausziehen, die mit dem von BUNGE aus Eigelb isolierten *Hämatogen* identisch zu sein scheint; 1500 g trockener Zwiebeln gaben 1,9 g, 1000 g trockener Erbsen 0,9 g, 1000 g des Pilzes Boletus edulis 3,5 g dieses Körpers. — Da es nicht gelang, Pflanzen in völlig eisenfreien Nährlsgg. zur Entw. zu bringen, schlieſst Vf., daſs dieses Metall für das Leben der Pflanzen unumgänglich nötig ist; es ist, organisch gebunden, ein integrierender Bestandteil des Zellkernes, ebenso wie der Phosphor. — Auch Kulturen des Bacillus Megatherium gediehen nicht, wenn kein Eisen vorhanden war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 282—83. 1/8. Chem. Labor. des Polytechnikums. Prag.) STELZNER.

Agrikulturchemie.

Th. Schloesing fils., *Untersuchungen über die durch die Gewässer des Bodens gelöste Phosphorsäure.* Vf. hat eine Unters. über das Entstehen der Auflsg. der Phosphors. in den Böden und über die Ausnutzung dieser Lsg. durch die Pflanze angestellt. Vorliegende Arbeit berichtet über den ersten Teil dieser Frage. Zur Extraktion der Lsgg. aus den verschiedenen Bodenarten wurde zunächst das von TH. SCHLOESING père (Contribution à l'étude de la Chimie agricole) angewandte Verf. benutzt und in diesen Lsgg. der Gehalt an Phosphors. bestimmt. Aus diesen Analysen ergiebt sich das Resultat, daſs in einem und demselben Boden im gleichen Zeitraume betrachtet, der Gehalt der Lsg. an Phosphors. fast konstant u. unabhängig von dem Wassergehalt, welcher erheblich schwanken kann, ist. Die Menge Phosphors., welche in einem Boden gel. ist, kommt also von einem Gleichgewichtszustand zwischen sehr komplexen chemischen Rkk. her, von denen die einen dahin streben, die Phosphors. unl. zu machen, die anderen, dieselben in Lsg. zu bringen. Wird durch irgend einen Umstand der Gehalt der gel. Phosphors. vermindert, so tritt eine neue Menge S. in Lsg., um den Gehalt wieder herzustellen, und umgekehrt. Infolgedessen kann die Phosphors. im Boden sich erneuern in dem Maſse, wie sie durch die Vegetation verbraucht wird. Trotz ihrer geringen Menge darf also die Phosphors. bei Betrachtung der Ernährung der Pflanzen nicht vernachlässigt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 236—39. [25/7.*].) HESSE.

Th. Schloesing fils., *Untersuchung über die durch die Gewässer des Bodens gelöste Phosphorsäure.* Vf. hat seine Unters. (vgl. vorst. Ref.) fortgesetzt u. die im Boden aufgelöste Phosphors. derart bestimmt, daſs eine gewisse Menge Erde (etwa 300 g) mit gewöhnlichem W. (etwa 1300 ccm) in einer Flasche 10 Stdn. lang rotiert wurde. Die nach dieser Methode gefundenen Werte für Phosphors. stimmten mit denen nach der früher angegebenen Methode überein. Die Ansicht, daſs, je reicher an CO_2 ein W. ist, um so mehr es die Phosphate des Bodens löst, kann Vf. nicht bestätigen. Zum Schluſs macht Vf. noch einmal darauf aufmerksam, daſs die Phos-

phors. im Boden u. ihre Bestimmung manche interessanten Winke für die Agrikultur zu geben vermag. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 327—29. [6/8.*].) ROTH.

Alfonso Maria Leoni, *Untersuchung über die Verwendung von einprozentiger Schwefelsäure zur Verhinderung der Fermentation des Harnes.* Da bei der Fermentation des Harnes Stickstoff verloren geht, ist ein Zusatz von H_2SO_4 empfohlen worden, um die Gärung zu verhindern. Vf. findet, daſs in der That bei Zusatz von 1% H_2SO_4 und 0,5% H_2SO_4 kein Stickstoffverlust mehr eintritt. Der Nutzen ist indessen bei Verwendung von 1% H_2SO_4 in Anbetracht der Kosten des Verf's. gering, bei Verwendung von 0,5% natürlich gröſser. Bei Zusatz von 1% H_2SO_4 scheidet sich nach Vf. aus dem Harn der Herbivoren ein Nd. aus, welcher fast sämtliche Hippurs. enthält. Vf. regt die Gewinnung von Hippurs. auf diese Weise an und glaubt, so für die italienischen Verhältnisse ev. einen groſsen Nutzen herausrechnen zu dürfen. (Staz. sperim. agrar. ital. **31**. 209—21. Pisa. Lab. des Prof. F. SESTINI.) FROMM.

A. Gaertner, *Über das Absterben von Krankheitserregern im Mist und Kompost.* Von der deutschen Landwirtschaftsgesellschaft war die Frage aufgestellt worden, ob nicht durch bloſse Kompostierung oder durch die im Stallmist erzeugte Wärme oder die dort vorhandenen Bakterien hineingeschüttete Krankheitskeime zu Grunde gingen. Zur Beantwortung der Frage sollten Verss. angestellt werden, die möglichst den natürlichen Bedingungen entsprächen, also über die gewöhnlichen Laboratoriumsexperimente hinausgingen. Die Unterss. ergaben, daſs Cholera- und Typhuskeime sich mehr als eine Woche lang im Mist und Kot zu halten vermögen, daſs Rotlaufbacillen 14 Tage lang nachgewiesen werden können, u. daſs die Erreger der hämorrhagischen Septikämien (Schweineseuche, Wildseuche, Hühnercholera), sowie der Tuberkulose monatelang in den verschiedensten Mist- u. Kompostarten lebendig u. virulent bleiben. Durch einfaches Hineinbringen in Kompost oder Mist ist ein sicheres Abtöten der Krankheitskeime in relativ kurzer Zeit nicht zu erreichen. Dagegen kann man durch vorsichtiges Packen des Mistes denselben in wenig Tagen fast keimfrei machen, jedenfalls alle nicht sporenbildenden Krankheitskeime abtöten. Hierzu ist nötig, die Gärung im Mist so zu leiten, daſs überall eine Temperatur von ca. 60—70° herrscht. Dies gelingt durch Anlage nicht zu groſser Misthaufen, die nur mäſsig verpackt sein dürfen. Die Verss. lehren somit, wie der Landmann kostenlos und sicher den Mist aus verseuchten Stallungen unschädlich machen kann. (Z. Hyg. **28**. 1—19. Hyg. Inst. Jena.) PROSKAUER.

W. von Knieriem, *Versuche zur Wertschätzung des Wiesenheues.* Vf. untersuchte eine groſse Reihe wichtiger Futterpflanzen (Papilionaceen u. Gräser) auf ihre Verdaulichkeit und ihren Nährwert. Wegen der Schwierigkeit, das Material in der gewünschten Reinheit zu beschaffen, erschienen Fütterungsverss. an den gröſseren landwirtschaftlichen Haustieren untunlich, weshalb die Versuche an Kaninchen angestellt wurden. Wo die Beschaffung gröſserer Mengen eines gleichmäſsigen Futters möglich war, wurden gleichzeitig Verdauungsverss. an Kaninchen und Schafen angestellt, um die Unterschiede in dem Verdauungsvermögen dieser Tiere festzustellen. Die Prüfung der Sauergräser auf ihre Verdaulichkeit wurde an Schafen u. Rindern ausgeführt. Die sämtlichen Verss. und ihre Ergebnisse werden in der Arbeit eingehend beschrieben. (Landw. Jahrbb. **27**. 521—65. Versuchsfarm Peterhof.) HAEFCKE.

W. v. Knieriem, *Untersuchungen, betreffend den Wert verschiedener Kraftfuttermittel.* Vf. wendet sich einleitend gegen die bisherige Art der Wertschätzung und Rangierung der Kraftfuttermittel nach dem Preise ihrer Futterwerteinheiten. Erstens ist es kaum möglich, genau das Wertverhältnis zwischen Eiweiſs, Fett und und Kohlehydraten bei der Fütterung festzustellen, weil der Wert dieser Nährstoffe und das Verhältnis derselben zu einander abhängig ist, sowohl von der Beschaffenheit,

als auch der Quantität des zu Gebote stehenden Rauhfutters. Zweitens sind die Nährstoffe, Eiweifs, Fett und Kohlehydrate in allen Futterstoffen nicht gleichwertig. — 1. Kokoskuchen. Auf Grund seiner praktischen Erfahrungen und im Einklang mit seinen Verdauungsverss. an Kaninchen und früher an einem Schafbock rechnet Vf. die Kokoskuchen zu den gesündesten und besten Kraftfuttermitteln, von denen er auch bei 16-jährigem, ziemlich grofsem Verbrauch niemals hat beobachten können, dafs ein Tier die Aufnahme derselben verweigert hat. Vf. hat besonders wegen der leichten Verdaulichkeit des Fettes in den Kokoskuchen den Arbeitspferden während der harten Arbeitszeit eine Zulage von $^1/_2$ Pfd. Kokoskuchen pro Tag u. Kopf gegeben. Überall, wo bei einem Mangel an stickstofffreien Nährstoffen und Eiweifs es in der Ration auch an einem die Milchproduktion günstig beeinflussenden Futtermittel fehlt, sind Kokoskuchen mit grofsem Vorteil zu verfüttern, denn sie sind aufserordentlich geeignet, den fehlenden Nährstoffbedarf zu decken und auf die Milchproduktion anregend einzuwirken. Aufserdem üben dieselben einen günstigen Einfluſs auf den Fettgehalt der Milch aus. — 2. Hanfkuchen. Aus den vom Vf. ermittelten Verdaulichkeitszahlen bei Kaninchen u. Schafen ist zu ersehen, dafs das Fett der Hanfkuchen leicht assimiliert wird, und dafs auch die Eiweifsstoffe leicht eine verhältnismäfsig leichte Resorption zeigen, während Rohfaser und die stickstofffreien Extraktstoffe nur in sehr geringem Mafse verdaulich sind. Verss. mit Pferden ergaben, daſs mit steigender Hanfkuchengabe der Stickstoffumsatz und die Abgabe von Eiweifs vom Körper vergröfsert wird, dafs gleichfalls die Verdaulichkeit des Gesamtfutters abnimmt. Als Surrogat für Hafer kann Vf. Hanfkuchen empfehlen. — 3. Leinkuchen. Vf.'s Verss. an Kaninchen lieferten den Beweis, dafs die Leinkuchen zu den Kraftfuttermitteln gehören, welche die ausgedehnteste Anwendung in der landwirtschaftlichen Praxis verdienen, nicht nur, weil sie auf leichte Art die Zufuhr von Nährstoffen ermöglichen, sondern auch, weil sie diätetisch ungemein günstig wirken. — 4. Sonnenblumenkuchen. Verss. an zwei Milchkühen mit Sonnenblumenkuchen, Mohnkuchen u. Kokoskuchen ergaben, dafs bei einem eiweifsreichen Grundfutter die Kokoskuchen den Vorzug verdienen, dafs man dagegen bei eiweifsarmem Grundfutter besser Sonnenblumenkuchen verfüttert. — 5. Rapskuchen. Eine geringe Rapskuchenbeigabe beeinfluſst die Verdauung der stickstofffreien Bestandteile des Wiesenheues günstig; durch eine gröfsere Menge von Rapskuchen wird dagegen die Verdaulichkeit der Rohfaser und der stickstofffreien Stoffe ungemein stark beeinfluſst. Als Milchfutter sind Rapskuchen in täglich zu verabreichenden Mengen von bis zu 3—4 Pfund pro Kopf wohl zu empfehlen. — 6. Palmkernkuchen. Diese stehen nach den angestellten Verss. den Kokoskuchen am nächsten, wie schon aus ihrer Herkunft und chemischen Zus. erklärlich ist. Sie erhöhen ebenso den Fettgehalt der Milch einseitig, sind ebenso leicht verdaulich und werden im allgemeinen dort als Kraftfutter für das Milchvieh am Platze sein, wo es hauptsächlich darauf ankommt, ein besonders milchtreibendes Futter zu verabreichen, nicht, wo es mehr auf Kompletierung der Nährstoffe ankommt. (Landw. Jahrbb. **27**. 566—630. Versuchsfarm Peterhof.) HARPUCK.

H. Weigmann, *Versuche über die Frage, ob bei Sesamkuchenfütterung Stoffe in die Butter übergehen, welche die Baudouin'sche Reaktion geben.* Es wurden für die Verss. sieben Kühe verwendet, von denen vier Sesamkuchen erhielten und drei nicht. Die Butter der vier ersteren wurde sowohl vor der Verabreichung der Sesamkuchen, wie während und nach derselben auf die BAUDOUIN'sche Rk. geprüft. Die Verss. ergaben, dafs sowohl die aus der Sesamkuchenperiode stammenden Butterproben, wie andere von nicht mit Sesamkuchen gefütterten Kühen stammende Butterproben die BAUDOUIN'sche Rk., überhaupt eine Farbenveränderung gleich nach der Mischung mit Furfurolsalzs. nicht gaben, sondern dafs erst nach etwa 30 Min. eine Farbenveränderung eintrat. Diese nach einiger Zeit auftretenden Färbungen können mit

erd Sesamreaktion nicht identisch sein, da sie auch bei Butter von Kühen auftraten, welche nicht mit Sesamkuchen gefüttert waren. Diese Färbungen sind wahrscheinlich eine Folge der Zers. des Furfurols und treten am raschesten auf, wenn gröfsere Mengen von Furfurollsg. als die vorgeschriebenen angewandt werden, u. wenn einige Zeit nach erfolgter Mischung eine Nachwärmung des Gemisches von Butter u. Furfurolsalzsäure erfolgt, etwa in der Absicht, die Butter nochmals zum Schmelzen zu bringen. Alle diese Färbungen sind aber nicht identisch mit der BAUDOUIN'schen Rk. SIEGFELD's Resultate (Chem.-Ztg. **22**. 319; C. **98**. II. 55) führt Vf. auf derartige Täuschungen zurück. Der die BAUDOUIN'sche Rk. gebende Körper des Sesamöles geht nicht in die Milch damit gefütterter Kühe über. (Milch-Ztg. **27**. 529 bis 532. 20/8. Kiel.) HAEFCKE.

Analytische Chemie.

M. Passon, *Ein Beitrag zur chemischen Bodenuntersuchung.* Nach einer Besprechung der Arbeit DYER's (Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **23**. 799—809; C. **95**. I. 445) empfiehlt Vf., die zwei Jahre vor DYER von GERLACH ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des von den Pflanzen assimilierbaren Teils der Gesamtphosphors. des Bodens auch auf die Kalibestimmung auszudehnen. Er schlägt vor, diese Methode in der Weise abzuändern, dafs man nicht mehr, wie GERLACH, 60 g lufttrockener Erde im Erlenmeyerkölbchen mit 300 ccm 2%ig. Citronensäurelsg. 24 Stdn. lang in der Kälte unter öfterem Umschütteln digeriert, sondern 600 ccm derselben Lsg. auf 120 g Erde in der Literschüttelflasche $^1/_2$ Stde. lang einwirken läfst, während welcher Zeit die Hauptmenge der CO_2 entweicht, u. die M. dann im WAGNER'schen Rotierapparat $^1/_2$ Stde. lang schüttelt. Hierauf werden im Filtrat Phosphors. und Kali bestimmt; die erstere nach der obenerwähnten GERLACH'schen Methode, das Kali wie folgt:

100 ccm (= 20 g der Erde) der erhaltenen Fl. werden in einem 250 ccm-Kolben mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn u. mit konz. h. Barytlauge bis zur starken Rotfärbung versetzt, wobei neben etwaiger H_2SO_4 ein grofser Teil der Citronens. ausfällt. An Stelle der Barytlauge kann auch Bleiessig angewendet werden, doch fehlt hier der scharfe Anhaltspunkt, ob schon genug hinzugesetzt ist oder nicht. Das überschüssige Ba oder Pb wird mit Ammoniumcarbonat ausgefällt, darauf die Fl. zur Marke aufgefüllt, filtriert u. 100 ccm des Filtrats (= 8 g der Erde) in einer Platinschale zur Sirupdicke eingedampft. Die M. wird dann 1 Stde. bei 200° getrocknet, der in ihr enthaltene Rest der nicht ausgefällten Citronensäure verascht, wobei die Ammonsalze gröfstenteils entweichen, die in geringer Menge zurückbleibende schwarze, mürbe Kohle mit einem Pistill fein zerrieben, mit etwas HCl übergossen und aufgekocht. Dann dampft man wieder zur Trockne, glüht die Schale auf freier, langer Gasflamme leicht ab, nimmt den Inhalt der Schale mit h. W. auf und filtriert die Lsg. in eine Porzellanschale. Nach dem Auswaschen des Filters wird der Inhalt der Porzellanschale mit HCl angesäuert und das Kali in üblicher Weise mittels Platinchlorid bestimmt.

In einem lufttrockenen Schlamm mit einem Gehalt von 0,274% Gesamt-P_2O_5 u. 0,454% Gesamt-K_2O, der nach dieser Methode untersucht wurde, fand Vf. 0,076% citratl. P_2O_5 und durch Barytfällung 0,101%, bezw. durch Bleiessigfällung 0,099% citratl. K_2O, also nur 30% der Phosphors. und 22% des Kalis als citratl. und wahrscheinlich von den Pflanzen aufnehmbar. Eine Bestimmung des citratl. Kalkes in Erden nach dieser Methode ist schon deshalb bedeutungslos, weil Erden mit grofsem Kalkgehalt mit 2%ig. Citronensäurelsg. unmöglich erschöpft werden können.

In den Fällen, wo eine Unters. der Erden auf ihren Gehalt an $CaCO_3$ zur Feststellung eines etwaigen Düngebedürfnisses für diesen Nährstoff genügt, will Vf. die

$CaCO_3$-Bestimmung in eine Ermittelung der Alkalität des Bodens umwandeln, die eine hinlänglich genaue Orientierung über den Kalkgehalt der Erden gestattet, aber zur Bestimmung des Kalkgehaltes bei wissenschaftlichen Untersuchungen natürlich nicht anwendbar ist. Zu dem Zweck wird eine gewogene Probe des betreffenden Bodens mit 500 ccm $^1/_2$%ig. HCl in einer Literschüttelflasche übergossen und nach dem Entweichen des größten Teils der CO_2 $^1/_2$ Stde. im Rotierapparat geschüttelt. 50 ccm des Filtrates werden zur Entfernung der CO_2 aufgekocht, in ihnen nach dem Erkalten bei Ggw. von Phenolphtaleïn die S. mit NaOH zurücktitriert und der gefundene Wert auf Kalk umgerechnet. (Z. f. angew. Ch. 1898. 777—81. 23/8. Jenaer Landwirtschaftl. Vers.-Station.) Düsterbehn.

W. Böttger, *Die Anwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen.* Neutrale Lagg. sind nach der Dissociationstheorie bekanntlich solche, welche H- und OH-Ionen, die Träger der sauren, bezw. basischen Eigenschaften, in gleicher Konzentration enthalten. Zur Feststellung des Neutralitätspunktes ist nicht jeder Indikator in einem bestimmten Falle anwendbar, d. h. die Neutralitätspunkte, die mit verschiedenen Indikatoren ermittelt sind, sind nicht mit einander identisch und können event. weiter auseinander liegen. Auf Anregung von Theodor Paul suchte Vf. nun zu ermitteln, inwieweit sich auf elektrischem Wege der Punkt gleicher Konzentration der H- u. OH-Ionen nach dem Prinzip der Konzentrationsketten feststellen ließe. Eine mit Pt- oder Pd-Schwarz überzogene Au-Blechelektrode in Kontakt mit H verhält sich, in eine Lag. getaucht, wie eine Metallelektrode: es geht entweder H aus dem Gaszustande in den der Ionen über, oder es findet der umgekehrte Vorgang statt. In zwei Bechergläser, die bestimmte Mengen einer S. enthielten, tauchte je eine Elektrode von obiger Beschaffenheit. Bei leitender Verb. durch einen mit Salzlsg. gefüllten Heber im äußeren Stromkreis durch Drahtleitung ist diese Kombination stromlos; wird jedoch durch Zusatz von Basis in der einen Lag. die Konzentration der H′ nach dem Schema $H' + OH' = H_2O$ vermindert, so tritt ein Strom auf, der in der Kette von der in bezug auf H′ verd. zur konz. Lag. fließt und in bestimmter Abhängigkeit von dem Verhältnis der Konzentrationen der H′ in den beiden die Elektroden umspülenden Fll. steht. Mit Annäherung an den Neutralitätspunkt werden die Zunahmen größer, und es tritt schließlich beim Titrieren von $^1/_2$-N.-HCl bei Zusatz von 0,20 ccm $^1/_2$-N.-NaOH in der Nähe des Punktes ein Anwachsen der Spannung um ca. 0,48 Volt ein. Weitere Zusätze bewirken eine stetige Vergrößerung der Spannung, die für eine Kombination: H-Elektrode—($^1/_2$-N.-HCl)—Salz—($^1/_2$-N.-NaOH)—H-Elektrode ca. 0,76 Volt beträgt. Die am weitgehendsten dissociierten SS., wie HCl, zeigen beim Übergang aus saurer in alkal. Lag. eine stärkere Zunahme als mittelstarke SS., wie Essigs.; bei schwachen SS. tritt bei geringen Zusätzen sogleich starkes Anwachsen der Spannung ein, weil hier durch geringe Zusätze von Basis die Konzentration der H′ stark vermindert wird. — Aus den Verss. leitet Vf. folgende allgemeine Schlüsse ab: 1. Für sämtliche mit den gebräuchlichen Indikatoren titrierbaren SS. u. Basen ist die Methode brauchbar. — 2. Wenn auch das Verf. da, wo Phenolphtaleïn und Äthylorange einen deutlichen Umschlag geben, diesen an Bequemlichkeit nachsteht, so hat es doch den Vorzug, auch bei gefärbten Fll. anwendbar zu sein. — 3. SS. und Basen, die mit den Indikatoren nicht reagieren, können event. mittels des elektrometrischen Verf. annähernd genau titriert werden. — 4. Die Kurven geben ein Bild über die Art der Wasserstoffionenabspaltung u. sind deshalb geeignet, die Frage nach der Beständigkeit der Salze in wss. Lag. lösen zu helfen. — 5. Der Gesamtverlauf der Titrationskurven steht in einer gewissen Beziehung zur Dissociationskonstante der betreffenden Körper. — 6. Die von Arrhenius eingeführte Auffassung von W. als Elektrolyt erhält eine neue Stütze, weil die darauf gegründeten Rechnungen sich der Erfahrung

anschliefsen. — 7. Die OSTWALD'sche Theorie der Gasketten erhält eine Bestätigung durch die Verss. Vf.'s. (Pharm. Centr.-H. **39**. 617—19. 24/8.) HEFELMANN.

C. Kippenberger, *Die Erkennung von Spermaflecken auf mikrochemischem Wege.* Zum mikrochemischen Nachweis des Spermas empfahl FLORENCE eine Jod-jodkaliumlsg. von der Zus.: 1,65 g KJ, 2,54 g J u. 30 g W. Beim Vermischen des wss. Extraktes eines Spermafleckes mit diesem Reagens fallen nach FLORENCE massenhaft Krystalle aus, die sich durch ihren dunkelbraunen Farbenton u. ihre Form — zwischen rhombischen, langen Täfelchen u. feinen Nadeln schwankend — auszeichnen, und die in viel W., sowie in einem grofsen Überschufs des Reagens, ferner in Ä., A., SS. und Alkalien ll. sein sollen. Weder andere menschliche Sekretionsfil. oder Gewebssäfte, noch auch tierisches Sperma sollen diese Krystalle liefern. WHITNEY und RICHTER erhielten die Krystalle aus Kaninchensperma; faulendes menschliches Sperma gab nach POSNER die Reaktion nicht, wohl aber POEHL's Spermin. Nach W. RICHTER ist das Cholin des Spermas der die FLORENCE'sche Rk. gebende Körper, was LECCO bestätigen konnte. Der Vf. suchte zunächst den Chemismus der Rk. zwischen Cholin u. dem Jodreagens zu klären. Die B. der Krystalle erfolgt nicht sofort, sondern es scheiden sich zunächst braune, ölartige Tröpfchen aus, die erst nach 1—3 Stunden in mikr. Krystalle übergehen. Schneller vollzieht sich die Abscheidung bei Ggw. von wenig freier HCl. Es scheint, dafs die Abscheidung der Jodcholinverb. infolge der bei den meisten Cholinsalzen beobachteten starken Dissociation unvollständig ist. Jedenfalls ist diese Art der B. der Krystalle nicht analog derjenigen beim Sperma. — Der menschliche Hoden, wie auch das in ihm enthaltene Sperma besteht hauptsächlich aus: Eiweifsstoffen verschiedener Art, als Serumalbumin, Alkalialbuminat, Propepton, einem der hyalinen Substanz ROVIDA's verwandten Eiweifskörper und Nucleïn. Hoden wie Sperma enthalten ferner: Leucin, Tyrosin, Kreatin, Xanthinkörper, Cholesterin, Lecithin, Inosit, Fett und anorganische Salze, zuweilen auch Glykogen. Endlich kommen noch Bestandteile des Prostatasekrets, Eiweifs u. phosphorsaures Spermin hinzu. Von allen diesen Stoffen liefert nur das Spermin in schwach mit HCl angesäuerter Lsg. neben einem netzartigen Gewebe von jodierten Ausscheidungen Jodsperminkrystalle, die den Spermakrystallen ähnlich sind, aber sehr hell gefärbt erscheinen. Diäthylendiamin (Piperazin) liefert unter gleichen Bedingungen diese Krystalle nicht.

Um die amorphen, netzartigen Jodndd. der Proteïnkörper, die zwar niemals Krystalle erkennen lassen, auszuschliefsen, u. dadurch die Klarheit des mikr. Bildes zu heben, schlägt Vf. folgendes Verf. ein: Die spermaverdächtigen Flecken oder der Spermabrei direkt werden mit wenig W. aufgeweicht und durch tropfenweisen Zusatz von HCl deutlich angesäuert. Diese Extraktion kann durch Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützt werden. Die wss., event. eingeengte Fl. wird alsdann in der Kälte mit festem $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt; man filtriert von dem Nd. ab u. giebt einen bis mehrere Tropfen des Filtrats auf das Objektglas, mischt einige Tropfen FLORENCE'scher Lsg. hinzu und beobachtet u. Mkr. bei 400-facher Vergröfserung. Nach 1—2-stünd. Stehen verschwinden die Krystalle, erscheinen auf J-Zufuhr aber stets wieder. Diese Beobachtung widerspricht den Angaben LECCO's. Um das Präparat als corpus delicti zu asservieren, verfährt man folgendermafsen: Man läfst die auf dem Objektglase befindliche Fl. samt Nd., event. auf dem Wasserbad, eindunsten u. giebt zur gelegentlichen Wiederherstellung des Bildes zu dem auf dem Objektglas befindlichen Rückstand 1—2 Tropfen W., legt an den Rand der Fl. einen kleinen Krystall festes J, drückt das Deckglas etwas auf und wartet einige Zeit. Besonders um den J-Krystall herum erscheinen die charakteristischen Krystalle aufs neue. Ist zu viel KJ zugegen, so hilft man sich durch einen Zusatz von HJO_3.

Nach dem Verf. von SALKOWSKI-SALOMON konnte Vf. dieselben Xanthinbasen aus Ochsen- und Hammelhoden, wie aus menschlichem Sperma mit voller Sicherheit

isolieren. — In faulendem Sperma gelang es Vf., entgegen den Angaben Posner's stets die J-Krystalle darzustellen, ebenso aus 1 Jahr alten Spermaflecken in Wäsche, wie sie in der forensischen Praxis vorkommen.

Die Ansicht von Florence, dafs aufser Sperma keine anderen menschlichen Sekretionsfil. oder Gewebssäfte die Rk. mit J liefern, kann Vf. nicht ganz teilen. So gelang z. B. die Isolierung vieler Krystalle in einem osteomelitischen, deutlich mit Blut vermengten Eiter, sowie in Menstrualblut. Auch in Vaginaschleim und in Milch traten bei Einw. von Florence'scher Lsg. J-Krystalle auf. Aus Harnflecken in Wäsche wurden die Krystalle niemals erhalten. Wichtig ist, dafs die Florence'sche Rk., wie schon Posner zeigte, auch bei völliger Azoospermie eintritt, also nicht an die Ggw. von Samenfäden gebunden ist. Bei an Spermatorrhoe und an Prostatarrhoe leidenden Personen trat die Rk. ebenso deutlich ein bei dem weifslichen Sekret, wie mit dem, das dem Vas deferens entnommen war. Auch im Harn solcher Personen trat zeitweise die Rk. ein. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1898**. 601—20. September. [Mai.] Kairo. Chem. Lab. d. mediz. u. pharm. Hochsch.) Hefelmann.

G. L. Heath, *Ein kurzes Studium der Methoden zur Bestimmung von Schwefel in Kohle.* Von den verschiedenen Bestimmungsmethoden von S in Kohle bespricht Vf. I. die „Schmelz"-Methode. Für technische Zwecke kommt dieselbe nicht in Betracht. — II. Eschka's Methode. 1 g gepulverter Kohle, mit 1 g MgO und $^1/_2$ g Na_2CO_3 gemischt, wird am zweckmäfsigsten in einer Platinschale erhitzt. Nach dem Verbrennen der Kohle wird 5 Min. mit 100 ccm destilliertem W. unter Zusatz eines Oxydationsmittels — am besten von Bromw. — gekocht, filtriert und das Filtrat nach dem Ansäuern mit HCl u. Aufkochen zur Entfernung des freien Broms mit Chlorbarium gefällt. Anwendung von Silberoxyd, wie neuerdings vorgeschlagen wurde, bietet nach den Verss. des Vf.'s absolut keinen Vorteil. — III. Hundeshagen's Methode. Dieselbe unterscheidet sich von der Methode Eschka's nur durch die Ersetzung des Natriumcarbonats durch Kaliumcarbonat. IV. und V. Wiley's und Carius' Methoden. Dieselben sind in Amerika sehr wenig im Gebrauch. — V. Nasse Methode von Calvert. Für technische Zwecke unbrauchbar. — VI. Fahlberg-Iles Prozefs besteht im Schmelzen der Kohle mit KOH im Silbertiegel. Vf. hat diese verschiedenen Methoden geprüft und kommt zu dem Ergebnis, dafs für technische Zwecke allein die Methode von Eschka und Hundeshagen brauchbar und allen anderen vorzuziehen sind. Zur Oxydation des S eignet sich nach den Verss. des Vf.'s am besten Bromwasser. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 630—37. August.) Roth.

Wilhelm Ackermann, *Über eine neue Methode, Salpetersäure zu bestimmen.* Das Verf. knüpft an eine alte Beobachtung Kuhlmann's an, wonach Eisenoxydulhydrat, mit Salpeterlsg. erwärmt, unter B. von schwarzem Oxyd NH_3 entwickelt. Vf. verwendet auf 1 g KNO_3 40 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. — Ausführung: Man bringt in einen Kolben von nicht mehr als $^1/_2$ l in beliebiger Reihenfolge ca. 1 g KNO_3, 30 ccm NaOH-Lsg. (D. 1,33) und 40 g Eisenvitriol, in W. gelöst, und mischt. Im ganzen wurden 160 ccm W. verwendet. (Bei laufenden Analysen l. man 308 g kryst. Vitriol zu 1 l u. verwendet 130 ccm auf 1 g KNO_3.) Zu der dicken Mischung kommt noch ein kleiner Fingerhut voll Ferr. pulv. oder reduct. zur Verhinderung des Stofsens. Die mit Reitmair'schem Kugelaufsatz versehene Kochflasche wird an einen aufrechten Kühler angehängt, dessen Rohr (aus engem Verbrennungsrohr) in die vorgeschlagene S. taucht. Im Moment, wo das Sd. beginnt, entfernt man einige Augenblicke die Flamme, um die Rk. zu mäfsigen; will die S. zurücksteigen, so erwärmt man wieder, ohne ein Überkochen befürchten zu müssen. Die Dest. der dünnflüssig gewordenen M. verläuft ruhig und ist bei normaler Bunsenflamme in $^1/_2$ Stde. beendet. Einige Minuten vor Schlufs entfernt man das Rohrende aus der S., damit

die Röhre innen ausgespült werde, spült sie dann von aufsen ab und prüft das noch Übergehende mit Lackmuspapier. Ist der Nachlauf von 30—50 Tropfen neutral, so titriert man die S. zurück. In gleicher Weise führt man mehrere blinde Verss. aus, um die aus Vitriol, Lauge und W. stammenden Spuren summieren u. beim eigentlichen Vers. abziehen zu können. Der käufliche gereinigte Vitriol liefert ziemlich viel NH_3; man bereitet daher das Salz selbst aus Eisendraht und reiner H_2SO_4. — Die Beleganalysen weisen exakte Resultate auf. — Alkalichloride, -sulfate u. -acetate stören den glatten Verlauf der Reduktion, Tartrate verhindern dieselbe, u. phosphorsaure Alkalien verzögern sie erheblich. Bei Ggw. von P_2O_5 in Nitraten fügt man so viel $CaCl_2$-Lsg. hinzu, als zur Überführung der l. P_2O_5 in $Ca_3(PO_4)_2$ sicher ausreicht, u. tröpfelt in die Mischung die Lauge unter Umschwenken, um ein Ankleben des Phosphats an den Wänden zu verhindern. Man nimmt so viel Lauge mehr, als den paar Kubikzentimetern $CaCl_2$-Lsg. entspricht. Alsdann setzt man Vitriollsg. zu und verfährt wie oben. (Chem.-Ztg. **22**. 690—91. 24/8. Charlottenburg. Elektrochem. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

A. D. Cook, *Eine Methode zur Herstellung einer genau neutralen Ammoniumcitratlösung.* 740 g käuflicher Citronens. werden sorgsam abgewogen und in ein 4 l-Gefäfs gebracht, das 1900 ccm 10%ig. NH_4OH enthält. Mit einem passenden Glasstabe wird die Citronens. tüchtig durchgerührt, bis alles gelöst ist, und mit destilliertem W. bis zur Marke (4000 ccm) aufgefüllt. Die Lsg. wird wieder durchgerührt u. vorsichtig in eine grofse Porzellanschale gegossen. Man läfst über Nacht stehen und findet dann die Lsg., wofern gut genug durchgerührt worden war, streng neutral. Auch bleibt die Lsg. beim Aufbewahren völlig neutral. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 585—86. August. [8/6.].) ROTH.

Sigismund Littmann, *Eine „volumetrische Citratmethode" zur schnellen und genauen Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten.* Methylorange und Phenolphtaleïn gegenüber zeigen die normalen Alkaliorthophosphate bekanntlich nicht neutrales Verhalten, sondern reagieren alkal.; die Monohydrodimetallphosphate, sowie die Dihydromonometallphosphate zeigen mit Phenolphtaleïn saure, mit Methylorange alkal. Rk., während freie H_3PO_4 beiden gegenüber sauer reagiert. Von freier H_3PO_4 ausgehend, erhält man nach Zusatz von Methylorange u. bis zur Gelbfärbung mit NaOH titriert NaH_2PO_4:

$$\text{I. } H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O;$$

nach Zusatz von Phenolphtaleïn u. bis zur Rotfärbung mit NaOH titriert Na_2HPO_4:

$$\text{II. } NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O;$$

die Rotfärbung tritt jedoch in dem Moment ein, wo sich bereits normales Na_3PO_4 zu bilden beginnt:

$$\text{III. } Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O.$$

Auf diese Weise läfst sich H_3PO_4 bei Ggw. anderer SS. leicht bestimmen, indem bei der ersten Absättigung sämtliche andere SS. abgestumpft werden, während H_3PO_4 blofs in NaH_2PO_4 umgesetzt wird, das dann in der zweiten Absättigungsphase mit Phenolphtaleïn bestimmt werden kann. Man wandte gegen dieses Verf. ein, dafs insbesondere beim Gebrauch von $^1/_{10}$-N.-NaOH der Übergang unscharf wäre, weil beim Ausgleich von NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 der amphotere Zustand eintrete. Bei direkten Verss. der Titration von H_3PO_4 neben HCl, H_2SO_4 u. HNO_3 ergaben sich im Mittel nur Differenzen von $-0{,}106\%$ P_2O_5, die für manche praktische Zwecke nicht ins Gewicht fallen. Bei Superphosphaten liefert die direkte Titration mit NaOH ganz unbrauchbare Resultate. Hier müssen das Ca-Monophosphat und die anderen Phosphate (Mg-, Al-, Fe-Phosphat) in Alkaliphosphate umgewandelt u. die Fällung der vorhandenen Basen verhindert werden.

Hierzu eignet sich am besten völlig neutrales Na-Citrat, das wie folgt bereitet wird: Man neutralisiert eine Lsg. von 30 g NaOH in 120 ccm W. nach Zusatz von Phenolphtaleïn genau mit konz. Citronensäurelsg., filtriert etwa Ausgefallenes nach 24 Stdn. ab, neutralisiert, wenn nötig, nochmals, verd. die Lsg. auf 250 ccm u. hebt die Lsg. bei gutem Verschluſs auf. Die zur Analyse verwendete Portion ist auf Neutralität zu prüfen. Die $^1/_{10}$-N.-NaOH-Lsg. muſs CO_2-frei sein, darf auch mit $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$ nicht übersättigt sein. — Ausführung: 10 g Superphosphat werden wie üblich in einem $^1/_2$ l-Kolben auf 400 ccm gebracht, nach $^1/_2$-stündigem Schütteln und Auffüllen bis zur Marke filtriert, hiervon 50 ccm = 1 g zur Titration verwendet. Man versetzt mit Methylorange, titriert bis zur deutlichen Gelbfärbung und liest die verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$-N.-NaOH-Lsg. ab. Auſser dem unveränderten $CaH_4(PO_4)_2$ ist kein von der etwaigen freien H_3PO_4 herrührendes NaH_2PO_4 zugegen. Ersteres wird nun durch Zusatz von 10 ccm neutraler Na-Citratlsg. ebenfalls in NaH_2PO_4 verwandelt:

$$Na_3C_6H_5O_7 + CaH_4(PO_4)_2 = CaC_6H_6O_7 + 2NaH_2PO_4.$$

Die Fl. nimmt meist durch Fe-Citrat eine schwach grünnliche Farbe an, welche die Erkennung des Farbenumschlags erleichtert. Nach Zusatz von Phenolphtaleïn wird bis zur Rotfärbung titriert, was einige Übung erfordert. Die Titration ist nämlich knapp vor Eintritt der ganz schwachen Rotfärbung beendet, da diese von Na_3PO_4 herrührt. Man titriere auf weiſser Unterlage bei gutem Licht, event. zurück mit $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4 bis zur Entfärbung. Die Neutralisation erfolgt nach Gleichung II., und man erhält Prozente P_2O_5 direkt durch Multiplikation der in dieser Phase verbrauchten Kubikzentimeter Lauge mit 0,71. — Wo der Farbenumschlag mit Methylorange wegen der Fe- und Al-Salze nicht scharf erscheint, führt man diese Titration gesondert in der fünffach verd. Lsg. aus, verwendet aber zum eigentlichen Vers. die ursprüngliche Hauptlsg. — Resultate im Durchschnitt um 0,13% von der Gewichtsanalyse abweichend. (Chem.-Ztg. **22**. 691—93. 24/8.) HEFELMANN.

A. J. van der Ven, *Über den Cyanwasserstoff in den Prunaceen.* Zum Nachweis des HCy werden die Pflanzenteile in eine 5%ig. alkoh. Natronlsg. gelegt und dann sofort in eine Ferro-Ferrilsg., erhalten durch Vermischen einer 2,5%ig. Eisenvitriollsg. mit der gleichen Menge einer Lsg. von 1 Tl. $FeCl_3$-Lsg. Ph. N. III in 100 Tln. W. In dieser Lsg. bleiben sie $^1/_4$ Stunde unter fortwährendem Erwärmen, dann kommen sie in 5%ige kalte Salzsäure. Die Anwesenheit von HCy verrät sich durch B. von Berlinerblau. Die Zweige von Prunus laurocerasus enthalten die HCy im Siebgewebe, junge grüne Zweige enthalten am meisten. In den jungen Wurzeln ist die Rk. schwach, in der Hauptwurzel stärker. Bei jungen Blättern findet sie sich nur in einzelnen Zellengruppen längs der Haupt- u. Seitennerven, bei älteren Blättern auf der ganzen Blattfläche. Die Blätter enthalten 0,117—0,101%, die vorjährigen jedoch bedeutend weniger, die frisch entfalteten jungen Blätter bis zu 0,24%, die Zweige 0,05%. Durch Ausschluſs des Lichtes wird die Blaus. vermindert und bei einigen Pflanzen auch ganz zum Verschwinden gebracht. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**. 239—41. August.) MUHLERT.

Vadam, *Bestimmung der Borsäure.* Es ist bekannt, daſs die Borsäure mit den primären polyatomigen Alkoholen saure Verbb. liefert; auf dieses Verhalten hat bereits BARTHE (J. Pharm. Chim. [5] **29**. 163; C. **94**. I. 603) eine Bestimmung der Bors. und Borate gegründet. Vf. hat an Stelle des von BARTHE empfohlenen Glycerins Mannit mit Vorteil verwendet, mit welchem Bors. ebenfalls eine gegen Lackmus sauer reagierende Verb. bildet. Diese letztere giebt beim Titrieren den Farbenumschlag von Rot zu Blau (Lackmuslsg.) schärfer, als die Glycerinverb.

Bei der Bestimmung der Bors. in Butter werden 50 g der Substanz mit

20 ccm W. ausgewaschen, das Waschw., welches fast immer sauer reagiert, wird mit einigen Tropfen $^1/_{10}$-N.-Sodalsg. (mit Hilfe empfindlicher Lackmuslsg.) neutralisiert und die Fl. in zwei Teile geteilt. Zu einem derselben giebt man 1—2 g Mannit hinzu, der andere Teil dient als Vergleichsprobe. Bei Ggw. von Bors. nimmt die erste Probe eine intensiv rote Farbe an, und man kann die Acidität mittels $^1/_{10}$-N.-Natronlsg. feststellen. Die verbrauchten Kubikzentimeter der letzteren, mit 0,0062 multipliziert, geben die Gewichtsmenge Bors. in der zur Unters. verwendeten Probe an. Vf. führt einige Theorien über die Verbb. der Borsäure mit den polyatomigen Alkoholen an. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 109—11. 1/8.) PROSKAUER.

M. Passon, *Ein abgekürztes Verfahren zur Bestimmung des Kalkes.* Von der durch Erhitzen der kalkhaltigen Substanz mit verd. Königsw. erhaltenen Lsg. wird nach dem Auffüllen derselben auf 500 ccm ein bestimmtes Volum in ein Becherglas abgemessen, mit Phenolphtaleïn versetzt und zur Fl. so viel verd. NH_3 hinzugefügt, bis neben dem entstehenden Nd. deutliche Rotfärbung eintritt. Nunmehr wird durch 10%ig. Citronensäurelsg. die alte Farbe wieder hergestellt u. zugleich der Nd. wieder in Lsg. gebracht, dann weitere 10 ccm der Citronensäurelsg. hinzugefügt, der Inhalt des Becherglases mit W. auf etwa 200 ccm verd. und in der sd. Fl. der Kalk direkt ohne Rücksicht auf Fe, Al, Mg und H_3PO_4 mit einem Überschuſs von Ammoniumoxalat gefällt. Der Nd. wird als CaO zur Wägung gebracht. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 776—77. 23/8. Jersitz. Landwirtschaftl. Vers.-Stat.) DÜSTERBEHN.

Karl Bernh. Sohn, *Die Sesamölreaktion und Sesambutter.* Bei einer Reihe von Butterunterss. machte Vf. die Beobachtung, daſs auch bei Fütterung mit Sesamkuchen und Sesamöl keine Rk. (Rotfärbung mit Furfurol und Salzs.) an der betreffenden Butter festzustellen war. Diese Thatsache steht mit den Angaben anderer Analytiker im Widerspruche, weshalb Vf. Prüfungen über die Brauchbarkeit der Sesamrk. anstellte. Zum sicheren Nachweis des Sesamöles ist nach Vf. stets frisch im Vakuum destilliertes Furfurol zu verwenden, wenn die Möglichkeit einer Täuschung ausgeschlossen sein soll. An Stelle des Furfurols ist daher besser ein weniger veränderliches Derivat desselben zu wählen; als solches eignet sich das in A. l. Furfuramid. Nach Verss. mit Butter von mit Sesamöl gefütterten Kühen soll man die Unters. wie folgt ausführen: 10 ccm geschm., filtriertes Butterfett werden in einem kleinen cylindrischen Scheidetrichter mit Salzs. (D. 1,125) 3—4-mal ausgeschüttelt (färbt sich dabei die S., so ist das Auswaschen so lange zu wiederholen, bis sie farblos bleibt). Hierauf versetzt man 5 ccm des so gereinigten Butterfettes mit 0,1 ccm einer Lsg. von 1,8 g Furfuramid in 100 ccm absol. A., sowie mit 10 ccm Salzs. (D. 1,19) und schüttelt mindestens $^1/_2$ Min. lang. Das Butterfett ist event. durch Einsetzen in ein Wasserbad von 60—70° wieder fl. zu machen. Wenn die am Boden sich abscheidende Salzs. eine nicht alsbald verschwindende Rotfärbung zeigt, die bei kleinen Sesamölmengen erst nach mehreren Stunden eintreten kann, so ist die Ggw. von Sesamöl nachgewiesen. (Milch-Ztg. **27**. 498—500. 6/8. Tierphysiol. Inst. landwirtschaftl. Akad. Poppelsdorf.) PROSKAUER.

W. Fahrion, *Über oxydiertes Cottonöl und eine allgemeine Methode zur Analyse oxydierter Öle.* Zur Entscheidung der Frage, ob bei der Oxydation des Cottonöles der Gehalt an unverseifbaren Substanzen zunimmt oder nicht, hat Vf. einige Verss. angestellt, über deren Resultate er berichtet. Zur Herbeiführung der Oxydation des Cottonöles wurden zwei gröſsere Stücke Sämischleder mit dem Öl möglichst gleichmäſsig getränkt und an der Luft aufgehängt. Das eine Lederstück wurde nach 8, das andere nach 12 Tagen in kleine Stücke zerschnitten, diese mit k. PAe. ausgezogen und die filtrierten Auszüge auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, wodurch die Oxydationsprodd. A. und B. erhalten wurden (vgl. Chem.-Ztg. **17**. 1849;

C. **94**. I. 199). In beiden Oxydationsprodd., sowie in dem unveränderten Öl wurden die Verseifungszahl, das Unverseifbare und die in PAe. unl. Oxyfettss. bestimmt (vgl. Z. f. angew. Ch. **1898**. 270; C. **98**. I. 1003).

	Cottonöl	A.	B.
Verseifungszahl	190,4	223,1	227,5
Unverseifbares, Prozente	1,05	1,13	1,33
Oxyfettsäuren, Prozente	0,27	20,62	19,13

Die Erhöhung der Verseifungszahl ist durch die B. flüchtiger Fettss. als sekundäre Oxydationsprodd. zu erklären. Die Zunahme des Gehaltes an unverseifbaren Substanzen und das Aufhören einer weiteren Oxydation nach dem achten Tage ist nur scheinbar, da mit steigender Oxydation auch die Unlöslichkeit des Prod. in PAe. steigt und daher von einem gewissen Punkte an das Oxydationsprod. dem Sämischleder durch k. PAe. nicht mehr völlig entzogen werden kann. Infolgedessen wurden die mit PAe. erschöpften Lederstücke nachher mit k. Ä. ausgezogen u. die Auszüge auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Leder A. gab nur eine sehr geringe, Leder B. dagegen eine beträchtliche Menge eines fadenziehenden, gelben Sirups (B_1). Letzterer war in h. A. vollkommen l., gemäfs den Beobachtungen des Vf.'s, dafs bei der Oxydation der Öle zunächst die Löslichkeit in PAe., dann die in Ä. abnimmt, während andererseits bis zu einem gewissen Grade die Löslichkeit in A. steigt.

Wegen der Unlöslichkeit des Oxydationsprod. B_1 in PAe. konnte es nicht auf k. Wege verseift werden. Die Verseifung desselben und zur Kontrolle auch die des Cottonöles selbst, sowie der Oxydationsprodd. A. und B. wurde nach folgender Methode ausgeführt: 2—3 g des oxydierten Öles werden in einer Porzellanschale mit 10 ccm 8%ig. alkoh. NaOH auf dem Wasserbade verseift, darauf der A. verdampft und die Seife in h. W. gel. Die Lsg. wird in einem Scheidetrichter mit HCl zers., nach dem Erkalten mit 25 ccm PAe. tüchtig durchgeschüttelt und die M. bis zur erfolgten Trennung in zwei klare Schichten ruhig stehen gelassen. Der PAe. enthält nunmehr sämtliche nicht flüchtigen Fettss. Die saure, wss. Lsg. wird unten abgelassen, der PAe. oben abgezogen u. die in Form einer zähen, klebrigen, manchmal auch flockigen oder pulverigen M. im Scheidetrichter zurückbleibenden Oxyfettss. mit PAe. gewaschen. Sind letztere SS. in gröfserer Menge vorhanden, so müssen sie nochmals in verd., wss. NaOH oder NH_3 gel., mit HCl wieder gefällt und mit PAe. ausgeschüttelt werden. Beim Verdampfen des PAe. hinterbleiben die unoxydierten Fettss., zusammen mit den unverseifbaren Substanzen, die getrocknet und gewogen werden (1). Das Gemisch wird in 25 ccm 90—95%ig., vollständig neutralen A. gelöst, die Lsg. bei Ggw. von Phenolphtaleïn mit Halbnormalkalilauge bis zur definitiven Rotfärbung titriert und die verbrauchten Kubikzentimeter in Milligrammen KOH auf 1 g des angewendeten Öles berechnet. Die so erhaltene Zahl, „innere Verseifungszahl" genannt, giebt an, wie viel Milligramme KOH zur Sättigung der in 1 g Öl enthaltenen nicht flüchtigen und nicht oxydierten Fettss. nötig sind. Durch Extraktion der neutralen, alkoh. Seifenlsg. mit PAe. bis zur Erschöpfung, Waschen der Petroleumätherauszüge mit A. und Verdampfen derselben erhält man das Unverseifbare (2) und als Differenz 1—2 den Gehalt an nicht flüchtigen Fettss., deren Molekulargewicht aus der inneren Verseifungszahl leicht ermittelt werden kann. Die im Scheidetrichter zurückgebliebenen Oxyfettsäuren werden in h. A. gel., der Verdampfungsrückstand bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verascht und die Differenz als Oxyfettss. (3) gerechnet. Die Summe 1 + 3 giebt die Hehner'sche Zahl.

	Cottonöl	A	B	B_1
Jodzahl	108,8	55,4	46,3	29,1
Säurezahl	2,2	13,3	13,8	33,4
Gesamtverseifungszahl	190,4	223,1	227,5	271,3
Innere Verseifungszahl	186,9	128,8	128,9	74,4
HEHNER'sche Zahl	94,22	85,34	83,62	74,20
Unverseifbares, Prozente	1,10	1,11	1,28	0,72
Oxyfettsäuren, Prozente	0,27	20,70	19,43	37,72
Nichtflüchtige Fettsäuren, Prozente	92,85	63,53	62,91	35,76
Molekulargewicht derselben	278,1	276,2	273,2	269,1
Schmelzpunkt	35—36°	45—46°	46°	51°

Die in üblicher Weise ermittelten Jod- und Säurezahlen, sowie die drei, schon früher angeführten Gesamtverseifungszahlen mit der von B_1, die auf w. Wege ermittelt wurde, ferner die FF. der Fettss. sind der Übersichtlichkeit wegen mit aufgenommen.

Bei der Oxydation nimmt die Jodzahl infolge teilweiser Sättigung der freien Valenzen der Linolsäuremoleküle durch O ab. Die Säurezahl steigt durch teilweise Oxydation des Glycerins, ferner die Gesamtverseifungszahl durch B. flüchtiger Fettss., was aus der starken Abnahme der HEHNER'schen Zahl hervorgeht. Im Zusammenhang hiermit, sowie mit dem steigenden Gehalte an Oxyfettss. steht die rasche Abnahme der inneren Verseifungszahl. Vf. hat durch Verss. nachgewiesen, daſs das Cottonöl selbst schon eine geringe Menge flüchtiger Fettss. enthält, und diese sich auch bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bilden. Die anfangs gestellte Frage ist also dahin zu beantworten, daſs bei der Oxydation der Fette und Öle die unverseifbaren Substanzen völlig intakt bleiben, u. neue derartige Substanzen nicht entstehen. Das Steigen des Unverseifbaren bei B ist, wie oben erwähnt, damit zu erklären, daſs das höhere Oxydationsprod. durch (B + B_1) repräsentiert wird und die in PAe. ll., unverseifbaren Substanzen zum gröſsten Teile in den Petroleumätherauszug übergehen, wodurch wieder der Gehalt bei B_1 entsprechend erniedrigt wird. Ebenso ist der gegenüber A niedrigere Gehalt von B an Oxyfettss. zu erklären. Im Gegensatz zu den in Ä. nur teilweise l. Oxyfettss. der Thrane, sind diejenigen der oxydierten Cottonöle in Ä. vollständig l. Die Angaben in der Tabelle über Molekulargewichte und FF. der Fettss. beziehen sich auf die vom Unverseifbaren befreiten Fettss. Das Sinken des Molekulargewichts u. das Steigen des F. der nicht flüchtigen Fettss. ist natürlich, da dieselben immer ärmer an der flüssigen Linols., dagegen reicher an der bei 62° schm. Palmitinsäure werden. Zugleich dürfte aus den Zahlen der vorletzten Reihe zu schlieſsen sein, daſs bei der Oxydation nicht etwa auch in PAe. l. Oxyfettss. entstehen.

Die oben erwähnte Methode läſst sich auch für unoxydierte Öle und Fette anwenden und bietet den Vorteil, da sie sich leicht noch mit der Bestimmung der Gesamtverseifungszahl kombinieren läſst, daſs sämtliche 7 (3—9) Konstanten mit ein u. derselben Substanzmenge bestimmt werden können. Vf. hat Rindstalg, Olivenöl und Butterfett auf diese Weise untersucht und glaubt, daſs diese Methode sich für die Zwecke der praktischen Butterprüfung gut gebrauchen und noch wesentlich vereinfachen lieſse. Durch Anwendung dieser Methode mit einigen Abänderungen auf das Wollfett ist Vf. zu einem verhältnismäſsig einfachen Verf. zur annähernden Bestimmung des Wollfettes in Fettgemischen gelangt, über das er später berichten wird.

Von der Erwägung ausgehend, daſs die oxydierten Öle im gewissen Sinne einen Übergang von den Fetten zu den Harzen bilden, hat Vf. das Kolophonium auf seine Löslichkeit in PAe. untersucht. Er erhielt beim Erschöpfen des sehr fein pulveri-

sierten Harzes mit k. PAe. regelmäfsig einen Rückstand in Form leichter Flocken, deren Menge bei vier verschiedenen Kolophoniumsorten im Mittel 0,1, 1,5, 4,1 und 20,1% betrug. Die Substanz bildet in lufttrockenem Zustande ein leichtes, amorphes Pulver von schwach grünlichgelber Farbe, unl. selbst in sd. PAe., wird aber durch energische Behandlung mit Alkalien teilweise darin l. Sie löst sich in A. mit viel intensiverer Farbe, als das Kolophonium selbst, unterscheidet sich aber von demselben kaum im geschmolzenen Zustande. Die Bestimmung der Verseifungs- und Jodzahl beider beweist, dafs in der That zwei verschiedene Körper vorliegen. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 781—85. 23/8.) DÜSTERBEHN.

A. Bau, *Beiträge zur Vergürbarkeit und zur analytischen Verwertung der Melitriose.* LOISEAU hatte bereits 1888 in einem der Akademie der Wissenschaften in Paris überreichten Schreiben seine Beobachtung veröffentlicht, dafs Melitriose (Raffinose) mit Unterhefe vollständig, mit Oberhefe aber nur zu einem Drittel vergärt, u. dafs sie demzufolge ein Mittel darstellt, um Ober- von Unterhefe zu unterscheiden. Vf. hat mit Reinkulturen von Hefe die Unterss. wiederholt u. besonders weiter ausgedehnt, indem er Varietäten der Ober- u. Unterhefe (Typus O F u. U F) prüfte, deren Verhalten die Praxis am meisten interessiert. Ferner kam neben diesen Frohberghefen auch der Saaztypus (U S u. O S) zur Prüfung. Die Resultate hat Vf. in einer Tabelle zusammengestellt, aus der zu ersehen ist, dafs von den verschiedenen untersuchten Hefen nur die Unterhefen vom Typus U F und U S, sowie Saccharom. Pastorianus III die Melitriose und die Melibiose vergären können, die anderen geprüften Organismen aber Melibiose nicht vergären. Die Melitriose wird in d-Fruktose und Melibiose gespalten von den Sacch. cerevisiae U F, O F, U S, Sacch. ellipsoideus (verschiedenen Ursprungs), Sacch. pastorian. I, II u. III, Sacch. Kefir, Sacch. Logos, Marxianus, anomalus, Schizosaccharom. Pombe LINDNER, dagegen nicht von zwei Rassen Sacch. apiculatus.

Für den praktischen Nachweis einer Verfälschung obergäriger Preſshefe durch Unterhefe hat HERZFELD das EINHORN'sche Gärungssaccharometer empfohlen. Vf. benutzt hierzu gut gereinigte Reagensgläser, die er mit 10 ccm 1%ig. Melitriosels. füllt und mit Watteverschluſs versieht. Man sterilisiert die Gläser und impft sie mit je 0,4 g der zu prüfenden Hefe. Nach 1, 2, 3 Tagen nimmt man ein Reagensröhrchen, filtriert die Lsg. ab, mifst vom klaren Filtrat 3 ccm ab und prüft letztere mit FEHLING'scher Lsg. (5 Min. langes Kochen). Ergiebt sich, dafs die Lsg. vom ersten ursprünglichen Röhrchen, welches 24 Stdn. bei 30° C. gestanden hatte, nach dem Kochen mit FEHLING'scher Lsg. blau ist, so waren sicher über 10% Unterhefe in der Hefe vorhanden. Zeigt das Filtrat des zweiten, 48 Stunden lang digerierten Röhrchens nach dem Behandeln mit FEHLING'scher Lsg. die gleiche Erscheinung, so ist auf eine Beimengung von 5% Unterhefe oder darüber zu schliefsen; ist endlich auch das gleiche nach 72 Stdn. der Fall, so ist mindestens 1% Unterhefe gegenwärtig. Ist die mit FEHLING'scher Lsg. behandelte Fl. aber auch nach 1, 2 u. selbst 3 Tagen gelb bis gelbbraun gefärbt, u. enthält diese einen starken roten Nd., so ist die untersuchte Hefe als technisch reine Oberhefe zu bezeichnen. Vf. betont, dafs man sowohl mit dem HERZFELD'schen, wie auch mit seinem Verf. binnen 24 Stdn. sicher entscheiden kann, ob eine Preſshefe mit über 10% Unterhefe vermischt ist.

In der neuen „Dauerhefe BUCHNER's" läfst sich mittels Melitriose ebenfalls ein Zusatz von 10% Unterhefe leicht nachweisen; es gilt dies nicht nur für frisch bereitete, sondern auch für ältere Dauerhefe. Hierbei wird vom Vf. erwähnt, dafs Hefen, welche vorsichtig auf 110° C. erhitzt und längere Zeit aufbewahrt wurden, wohl noch die Enzyme Invertin, Hefenglucase (Maltase-FISCHER) und bei Unterhefe Melibiase enthielten, aber nicht Zymase.

Vf. berichtet ferner über die Bestimmung von Melitriose durch Vergärung mittels Oberhefe. In allen gärfähigen Zuckergemischen läfst sich die Melitriose so bestimmen, dafs die sterilisierte, Nährstoffe enthaltende Lsg. mit einer Reinkultur von Oberhefe (OF) u. einer solchen von Unterhefe (UF) völlig vergoren wird. Die Differenz der beiden vergorenen Lsgg. im Extraktgehalt, der Unterschied in der Polarisation u. der Kupferreduktion (letztere ist für Melibiose erst annähernd bestimmt) giebt den Mafsstab für die (durch Gärung mittels Oberhefe gebildete) Melibiose an. Wird der für letztere erhaltene Wert mit 1,737 multipliziert, so resultiert die ursprünglich vorhanden gewesene Menge an krystall. Melitriose. Dieser Weg wurde an Zuckergemischen geprüft, welche neben Melitriose enthielten: d-Glucose, d-Fruktose, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose und die diastatischen Umwandlungsprodd. der Stärke. Die Resultate waren durchaus befriedigende. Melitriose neben Melibiose zugleich in Ggw. von anderen Zuckern zu bestimmen, führten bisher zu keinen abschliefsenden Ergebnissen.

Zur Melassseanalyse schlägt Vf. folgenden Weg ein: a. Chemische Unters. Das halbe Normalgewicht wurde mit 75 ccm W. u. 5 ccm HCl (38%ig) 5 Min. auf 69—70° erwärmt, abgekühlt und auf 100 ccm aufgefüllt, mit 3 g frisch geglühter Tierkohle geschüttelt, filtriert u. polarisiert. Dann wurde die gleiche Menge Melasse in W. gel., mit Bleiessig versetzt, auf 100 ccm aufgefüllt und das Filtrat polarisiert. Nach den Formeln Z (Zucker) $= \frac{0{,}5124\ P-I}{0{,}8390}$ und R (Melitriose) $= \frac{P-Z}{1{,}852}$ wurde dann der Zucker und die Melitriose berechnet (P = direkte Polarisation, I = Inversionspolarisation). — b. Physiologische Unters. Hierbei hat man Rücksicht auf event. Schwergärigkeit zu nehmen, die durch Reichtum an Bakterien, an flüchtigen SS. oder durch Melitriose bedingt sein kann. Die ersteren beiden Bestandteile, die hier nur in Betracht kommen, lassen sich durch Lösen der Melasse in W. u. Kochen mit Citronens. im Dampfstrome, bis 50 ccm des Destillates nicht mehr sauer reagieren, unschädlich machen. Der Rückstand ist dann eventuell von einem Überschufs von Citronens. zu befreien, so dafs noch eine geringe Acidität bestehen bleibt, und nach dem Sterilisieren mit Reinkulturen von Ober- u. Unterhefe zu vergären. Durch einen Vorvers., nämlich Destillieren der Melasse mit titrierter Schwefels., kann man die zu verwendende Menge Citronens. ermitteln. Der Unterschied im Extraktgehalt der Vergärungsfil. entspricht der Menge an Melibiose, woraus sich die Melitriose berechnen läfst. (Wchschr. Brauerei **15**. 389—91. 397—99.) PROSKAUER.

G. Luff, *Über die Auffindung stöchiometrischer Beziehungen bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung.* Die Verss., welche sich zunächst auf Maltose und Dextrose ausdehnen, sollten ermitteln, ob und unter welchen Bedingungen ein konstantes Reduktionsverhältnis bei Verwendung von 0—1%igen Zuckerlsgg. besteht. Verwendet wurden hierzu Kupferlsgg., die zwar keine freien, wohl aber kohlensaure Alkalien (Soda) enthielten, ferner solche Lsgg. ohne Soda. Die Kupferlsg. bestand aus Kupferoxydkaliumcitrat, die durch Zusatz von Natriumcitrat beständiger gemacht wurde. Für alle Verss. ohne freies Alkali diente eine Lsg. von 10 g des blauen Salzes und 15 g Citronens. (als Natriumsalz) in 100 ccm. Zum Filtrieren wählte Vf. Papierfilter.

Die Verss. ohne Sodazusatz zur Kupferlsg. mit Dextroselsgg. (1%ig, $^1/_2$ und $^1/_4$%ig) erwiesen die Konstanz der Reduktionsverhältnisse dieser Zuckerart in den drei erwähnten Verdünnungen. Vf. stellte fest, dafs bei Anwendung eines Überschusses von Cu und bei Abwesenheit freien Alkalis die Reduktionskraft der 1%igen Dextroselsg. ziemlich genau der nach WEIN ermittelten entsprach. — Bei Maltose wurde bei 10 Min. langem Kochen mit zunehmender Verdünnung der Zuckerlsg. (wie oben) die Kupferabscheidung vermindert gefunden; besser waren die Zahlen bei

½-stdg., als bei 10 Min. langem Kochen. Doch stellen die bei längerem Kochen gewonnenen Werte das Vorhandensein eines konstanten Reduktionsverhältnisses der Maltose auch noch nicht über allen Zweifel fest.

Für die Vers. mit Sodazusatz war es nicht erforderlich, erst das blaue Kupfersalz zu bereiten; die Reduktionsfl. konnte vielmehr, ohne diesen Umweg einzuschlagen, ebenso leicht dargestellt werden, wie die FEHLING'sche Lsg. Die ersten Bestimmungen ergaben eine bedeutende Erhöhung des Reduktionsvermögens, wachsend mit der Menge des Sodazusatzes. Die zuerst mit Maltose ausgeführten Ermittelungen wurden hier mit 100 ccm Reduktionsfl. (ohne Sodazusatz wurde die doppelte Menge angewendet) bewerkstelligt, und darauf zur Bestimmung der gröfsten Kupferzahl 25 ccm einer 1%igen Maltoselsg. 10 Min. einwirken gelassen. Die Reduktionsfl. wurde aus 15 g Citronens. bereitet, die man in wenig W. brachte und mit etwas weniger als der berechneten Menge festen Ätznatrons (und einigen Tropfen Phenolphtaleïn) versetzte. Nach Beendigung der Rk. wurde mit Natronlauge bis zur Rotfärbung versetzt u. in dieser Natriumcitratlsg. 3,65 g reines $CuSO_4$ aufgelöst. Dann fügte man kryst. Soda zu. Der gröfste Cu-Wert wurde erhalten, wenn 100 ccm der Reduktionsfl. 21 g, entsprechend 16,8 g freie Krystallsoda (= 4 Äq. des vorhandenen $CuSO_4$) enthielten. Unter diesen Bedingungen wurde das Reduktionsvermögen der Maltose konstant in allen drei Verdünnungen (¼-, ½- u. 1%ig) gefunden, und zwar zu 0,4035, 0,4040, 0,4040 auf 1%ige Lsg. bezogen. Diese Zahlen sind bedeutend höher, als die analogen Werte der WEIN'schen Maltosetabelle. Eine genaue Feststellung der stöchiom Beziehung konnte aber auch hier nicht erfolgen, da das Maltosepräparat ebenfalls ein Gemenge von Hydrat u. Anhydrid vorstellte. — Ein Vers. mit derselben Reduktionsfl. an Dextrose lieferte Kupferwerte, die mit zunehmender Verdünnung gröfser wurden; gröfserer Sodazusatz bewirkte von neuem Steigerung der Kupferwerte. Bei einem Gehalte von 42 g freier Krystallsoda in 100 ccm (zehnfaches Äquivalent des vorhandenen $CuSO_4$) ergab 10 Min. langes Kochen mit 25 ccm 1%iger Dextroselsg. 0,61 g Cu, gegenüber 0,5260 bei 16,8 g freier Krystallsoda. Beim Arbeiten mit 200 ccm Reduktionsfl. war schon bei 30 g freier Soda pro 100 ccm der Wert 0,61 erreicht. Daher wurde der Cu-Gehalt der Lsg. erhöht. Eine Lsg., die in 100 ccm 15 g Citronens. als Na-Salz, 7,3333 g Kupfersulfat, sowie eine gewisse Menge Soda enthält, besitzt gleiche Haltbarkeit, wie die bisher verwendete. Es wurde ferner in Glasgefäfsen und unter Luftabschlufs nach KJELDAHL gearbeitet. Hierbei gelang es schliefslich, die Konstanz der Reduktionsfähigkeit der Dextrose scharf nachzuweisen. — Maltoselsgg. verhielten sich der letzteren Cu-Lsg. gegenüber gleichfalls konstant. (Z. ges. Brauw. **21**. 392—94. 410—12. Chem. Lab. kgl. Akad. Weihenstephan.) PROSK.

C. J. Lintner, *Zur quantitativen Bestimmung der Bitterstoffe im Hopfen.* Das Verfahren von HAYDUCK zur Ermittelung des Gehaltes der Hopfenbitterstoffe (Wchschr. Brauerei **5**. 937; C. **89**. I. 20) besitzt manche Fehlerquellen. Gelegentlich einer Unters. über das Lupulin und seine bitteren Bestandteile zeigte es sich, dafs die krystallisierende Lupulins. (β-Bitters.) in alkoh. Lsg. unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titriert werden kann. Da auch die Harze sauren Charakter besitzen, so lag es nahe, die Titration zur Bestimmung der Bitterstoffe im Hopfen zu verwenden.

10 g Hopfen werden in ½ l-Mefskolben, der bei 505 ccm mit einer Marke versehen ist, mit 300 ccm PAe., Kp. 30—50°, 8 Stunden lang im Wasserbade am Rückflufskühler ausgekocht. Um gleichmäfsiges Sieden zu erreichen, darf der Kolben nur 2—3 cm tief in W. von ca. 50° eintauchen. (Die Hauptmenge der Bitterstoffe ist schon nach 2 Stdn. gel.) Man füllt bei 17,5° C. mit PAe. bis zur Marke 505 ccm auf und filtriert durch ein Faltenfilter rasch in eine Stöpselflasche. (Der Hopfen darf nach der Extraktion mit dem PAe. nicht längere Zeit stehen, da sonst noch

γ-Harz extrahiert wird.) Hochsd. PAe. extrahiert unter den gleichen Bedingungen etwas mehr als der niedrig sd. Kleine Unterschiede werden sich vermutlich auch bei verschiedenen PAe.-Proben von gleichem Kp. ergeben, da die Kp.-Grenzen noch keine Gewähr für eine gleichmäfsige Zus. bieten. Es ist daher zweckmäfsig, für die Ausführung einer gröfseren Anzahl vergleichender Unterss. eine entsprechend grofse Menge PAe. vorrätig zu halten. — Zur Titration verwendet man 100 ccm des filtrierten Auszuges = 2 g lufttrockenen Hopfens und alkoh. (90 volumproz. A.) $^1/_{10}$N.-Kalilauge. Da sich PAe. mit der alkoh. Kalilauge nicht vermischt, so fügt man vor der Titration 80 ccm eines hochprozentigen (96 volumproz.) A. hinzu und als Indikator Phenolphtaleïnlsg. (1 : 100). PAe. und A. (100 ccm PAe. und 80 ccm A.) brauchen häufig allein mehr oder weniger Alkali, bis die Rotfärbung mit dem Indikator auftritt. Deshalb hat man die erforderliche Alkalimenge in einem blinden Vers. zu ermitteln und von dem Ergebnis in Abzug zu bringen.

Das Resultat der Bestimmung kann man in Kubikzentimetern Normalalkali pro 100 g lufttrockenen Hopfens oder Hopfentrockensubstanz angeben. Eine bessere Vorstellung von dem Gehalte des Hopfens an Bitterstoffen erhält man aber, wenn man das Normalalkali mit dem Faktor 0,4 auf Bitters. umrechnet. Dieser Faktor ergiebt sich aus der Thatsache, dafs 1 Mol. Alkali 1 Mol. Lupulins. vom Molekulargewicht 400 neutralisiert. Die letztere Berechnung ist um so berechtigter, als die Lupulins. unter den Bitterstoffen des Hopfens in weitaus überwiegender Menge vorhanden ist.

Nach dem beschriebenen Verf. hat Heim Hopfenproben der 1897er Ernte untersucht und dabei gefunden, dafs der Gehalt an Bitterstoff innerhalb verhältnismäfsig enger Grenzen schwankt, nämlich zwischen 14,6—12,7%. Der Vf. zitiert ferner die Unterss. von Remy über den Harzgehalt des Hopfens, der nach dem Verf. von Briant und Meacham arbeitete, u. bemerkt dazu, dafs das letztere Verf., sorgfältig ausgeführt, gewifs brauchbare Resultate liefert. Bei sorgfältiger Ausführung ist es aber sehr umständlich. Vf. empfiehlt sein Verf. nicht zur Beurteilung des Handelswertes von Hopfen, dagegen setzt es in den Stand, einer Reihe praktisch wichtiger Fragen näher zu treten, die sich teils auf die Kultur des Hopfens, teils auf dessen Verwendung beziehen. (Z. ges. Brauw. **21**. 407—10. Gärungschem. Lab. Techn. Hochsch. München.) Proskauer.

Wm. C. Alpers, *Zur Harnuntersuchung.* Zum qualitativen Nachweis von Eiweifs wird der Harn mit HCl angesäuert und mit einer gleich grofsen Menge 1%ig. *Quecksilbersuccinimidlösung* vermischt, worauf bei Ggw. von Eiweifs die bekannten weifsen Wolken erscheinen. Empfindlichkeit: 1 : 150 000. — Für die *quantitative Zuckerbestimmung* im Harn nimmt Vf. die Gärprobe in einem Probierglas mit Fufs von 50—60 ccm Inhalt vor und fängt die entwickelte, vorher durch ein $CaCl_2$-Rohr getrocknete CO_2 in einem gewogenen Geissler'schen Kaliapp. auf. Der App. ist so eingerichtet, dafs man am Ende der Operation Luft durch den ganzen App. saugen kann. Die Gärdauer beträgt 8—10 Stdn. 1 Tl. CO_2 entspricht 2,0458 Tln. Glykose. (Pharm. Centr.-H. **39**. 619—20. 24/8. New-York.) Hefelmann.

v. Raumer, *Zur Süfsweinanalyse.* Vf. verwahrt sich gegen die von W. Fresenius (Z. anal. Ch. **37**. 223; C. **98**. I. 1310) geübte Kritik seiner Mitteilung über Erfahrungen bei der Süfsweinanalyse (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1898**. 49; C. **98**. I. 419). Er hält daran fest, dafs im allgemeinen die Beurteilung von Süfsweinen zur Zeit unklar und verschwommen ist. In bezug auf die Extraktverluste bei direkter Bestimmung des Extraktes beharrt Vf. bei seiner früheren Ansicht u. zitiert Hehner's Arbeiten, in denen erwiesen wurde, dafs bei direkter Extraktion u. Eindampfen des Glycerins ein Verlust durch Verflüchtigung unvermeidbar ist. Entgegen Halenke

und MÖSLINGER's Ansicht nimmt Vf. bei der Extraktbestimmung eine Röstung der Zuckerbestandteile, speziell der Lävulose, nicht als erwiesen an, da bei Honigextrakten eine Farbenänderung kaum zu bemerken ist. Das Braun- und Schwarzwerden von Weinextrakten beruht nach Vf.'s Meinung auf Veränderungen, die Gerbstoffe und Farbstoffe erfahren. Gegenüber den Verlusten an Glycerin sind die Verluste an Lävulose jedenfalls verschwindend. Die Forderung, die Menge der zu verwendenden Hefe bei Vergärung der Süfsweine vor der P_2O_5-Bestimmung zu fixieren, wird aufrecht erhalten. Zu den Ausstellungen von W. FRESENIUS an den Unterss. über die P_2O_5-Bestimmung bemerkt Vf., dafs dieser ihn mifsverstanden habe: mittels der Citratmethode direkt im Wein habe er gerade beweisen wollen, dafs P_2O_5-Verluste beim direkten Veraschen nicht eintreten. — Zu den Ausführungen von F. GLASER (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1898**. 553; C. **98**. II. 650) bemerkt Vf., dafs nach den Verss. von MAYRHOFER und Vf. (Vers. d. Bayr. Vertreter d. ang. Ch. **7**. 146) für 20 g Zucker bereits 100 ccm konz. HNO_3 zur Zers. der entstandenen Oxals. nötig waren, dafs also das ganze Verf. weit umständlicher sein dürfte, als direktes Veraschen mit Na_2CO_3 und HNO_3. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1898**. 620—25. Sept. Erlangen.) HEFELMANN.

Heinrich Poda, *Zur Untersuchung des Kürbiskernöls u. seiner Verfälschungen.* Kürbiskernöl wird in Österreich vielfach als Speiseöl verwandt u. steht dem Olivenöl im Preise am nächsten. Vf. stellte aus Kürbissamen zwei Öle dar. Das k. gepreifste Öl zeigte frisch eine grüne Farbe mit schwach roter Fluoreszenz. Der Preifskuchen wurde weiter analog der üblichen Darst. des Kürbiskernöls behandelt, bei der die Samen im Backofen getrocknet, enthülst u. auf der Mühle zu einem Brei geschrotet, in Pfannen geröstet und h. gepreifst werden. Der Unterschied zwischen k. und h. gepreifstem Öl war unerheblich; nur die Refraktometerzahlen lagen beim h. gepreifsten Öl etwas höher. Kürbiskernöl gehört zu den trocknenden Ölen u. neigt sehr leicht zum Ranzigwerden. Als analyt. Grenzwerte möchte Vf. folgende Zahlen aufstellen:

D^{15}.	Jodzahl (HÜBL)	Verseifungszahl	Refraktometerzahl b. 25°
0,923—0,925	122,8—130,7	188,4—190,2	70,0—72,5

Schmelzpunkt der Fettsäuren
Anfang 26,5—28,5°
Ende 28,4—29,8°.

Zur Verfälschung des Kürbiskernöls kommen in Betracht: Leinöl, Sesamöl, Baumwollsamenöl und Rüböl. Vf. beobachtete in einem Falle einen Zusatz von $^1/_3$ Baumwollsamenöl, das die Jodzahl u. die Refraktometerzahl erniedrigt, den Schmelzpunkt der Fettss. erhöht und aufserdem bei BECHI's Probe starke Reduktion giebt. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1898**. 625—28. Sept. Graz. Staatl. Unters.-Anst.) HEFELM.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Nahrungsmittel. William Hanford Wright, San José, Santa Clara County, Californien, U. S. A.), *Verschlufs für Gefäfse zum Einkochen von Nahrungsmitteln, Konserven u. dgl.* Der Verschlufs besteht aus zwei Federn verschiedener Spannung, welche derart angeordnet sind, dafs sie nach einander zum Niederhalten des Deckels am Gefäfs in Wirksamkeit treten, wobei der Enddruck bedeutend gröfser als der anfängliche Druck ist. (Patentbl. **19**. 511. DRP. 97898. 16/5. 96.)

Paul Wohl und **Chr. Heinzerling**, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Konservieren von Nahrungsmitteln mittels Schwefels.* Um die Nahrungsmittel zu konservieren,

werden sie in geschmolzenen Schwefel getaucht, der eventuell zur Verminderung der Sprödigkeit mit Paraffin oder Öl gemischt ist. Zur Erreichung eines vollkommenen Luftabschlusses kommt auf die Schwefelschicht noch ein zweiter Überzug, der aus unlöslich gemachtem Leim oder einer Seife besteht. (Patentbl. **19**. 489. DRP. 97899. 27/8. 97.)

Gärungsgewerbe. **M. Lutz** und **G. Pschorr**, München, *Verfahren und Einrichtung zum Darren von Malz mittels Dampfes.* Zum Zweck der Erreichung einer gleichmäfsigen Erwärmung der Darrfläche sind unter der Darrhorde mehrere von einander unabhängige Heizschlangen in Gruppen zusammengefafst und gegen die Vertikale derart versetzt angeordnet, dafs sie sich regelmäfsig übergreifen, sämtliche Stränge reihenweise in genau vertikaler Deckung stehen und in jeder Vertikalreihe stets die gleiche Anzahl von Strängen der einzelnen Gruppen vorhanden ist. Um die Temperatur des Malzes und des Darrraumes stufenweise zu erhöhen, werden zu Anfang des Prozesses sämtliche Gruppen von Heizschlangen mit niedrig gespanntem Dampf, bezw. mit Auspuffdampf und alsdann eine nach der anderen statt mit dem niedrig gespanntem Dampf mit hochgespanntem beheizt, bis sämtliche Heizkörper mit hochgespanntem Dampf gespeist sind. (Patentbl. **19**. 452. DRP. 97239. 27/10. 96.)

Alb. Fesca & Co., Berlin, *Trommel zum Keimen und Darren von Malz.* Der innere Siebmantel der Trommel hat nicht, wie üblich, einen kreisrunden, sondern einen herzförmigen Querschnitt, welcher durch nach innen vorspringende Bleche gebildet wird, und wodurch ein intensives Lüften und Bewegen des Malzes zur Verminderung von Klumpenbildung gewährleistet wird. (Patentbl. **19**. 475. DRP. 97436. 31/1. 97.)

August Brunner, Puntigam, Steiermark, *Wendevorrichtung für Malz mit Vorrichtung zum gleichzeitigen Lüften.* (Patentbl. **19**. 499. DRP. 97557. 23/6. 95.)

Franz Hafslacher, Frankfurt a. M., *Apparat mit sich drehendem Steigrohr und Sieb zum Waschen und Lüften von Gerste u. dgl.* (Patentbl. **19**. 500. DRP. 97733. 22/12. 96.)

Gustav Ullrich, Ratingen b. Düsseldorf, *Zentrifugalmaischmühle.* (Patentbl. **19**. 500. DRP. 97846. 12/3. 97.)

Sprengstoffe. **Friedrich Müller**, **Stefan Oberländer**, **Victor Hugo Fuchs** und **Siegmund Gomperts**, Wien, *Verfahren zur gefahrlosen Herstellung von Sprengstoffen aus nitrierten Teerbestandteilen.* Zwecks der Nitrierung der Teerbestandteile, insbesondere des Phenols, mischt man einerseits diese mit Schwefel, andererseits Kalisalpeter mit konz. Salpeters. Beide Gemische werden nun mit einander vermischt, wodurch die Nitrierung vor sich geht. Man setzt noch Neutralisierungsmittel, wie calcinierte Soda, ferner entharztes Holzmehl und endlich ein Sauerstoff abgebendes Mittel, z. B. Braunstein, hinzu. Der so erhaltene Sprengstoff detoniert nur im eingeschlossenen Raum. (Patentbl. **19**. 450. DRP. 97581. 14/3. 97.)

Erben des verstorbenen Alfred Nobel, Bofors, *Progressives Pulver und Verfahren zur Herstellung desselben.* Man walzt chemisch verschieden zusammengesetzte, plastische Pulverschichten, deren Bestandteile so gewählt sind, dafs die Verbrennung des fertigen Pulvers von aufsen nach innen mit wachsender Geschwindigkeit erfolgt, fest auf einander. (Patentbl. **19**. 495. DRP. 97690. 12/7. 96.)

Sprengstoff A.-G. Carbonit, Hamburg, *Herstellung von Nitroglycerin-Sprengstoffen.* In den zur Herstellung von Nitroglycerinsprengstoffen üblichen Zumischpulvern lassen sich die Nitrate vorteilhaft durch Chromate, Bichromate oder Permanganate der Alkalien ersetzen. Die auf diese Weise erhaltenen Dynamite sollen selbst bei vergröfsertem Nitroglyceringehalt gröfsere Wetter- und Kohlenstaubsicherheit besitzen als die gewöhnlichen. (Patentbl. **19**. 495. DRP. 97852. 2/8. 96.)

Photographie. **J. Hauff**, Feuerbach b. Stuttgart, *Photographischer Entwickler* Die aus Mischungen von Methyl-o-amidophenol oder o-Oxyphenylglycin mit Hydrochinon oder Brenzkatechin im Molekularverhältnis von 2:1 entstehenden Verbindungen werden zum Entwickeln verwendet. (Patentbl. **19**. 447. DRP. 97596. 30/3. 97.)

Appretieren, Färben. **Camille Thiébaut**, Paris, *Korkkleinplatte.* Diese Korkkleinplatte, welche zur Verpackung zerbrechlicher Gegenstände, zum Schutz als schlechter Wärmeleiter, zu Teppichunterlagen u. dgl. bestimmt ist, besteht aus einer oder mehreren, zwischen Papier-, Papp- und Gewebestoff eingeleimten Schichten von Korkklein. (Patentbl. **19**. 439. DRP. 97507. 29/5. 97.)

J. E. Christensen, Schottsbüll per Ekensund, *Einseitig getränkte Dachpappe.* Die Unterlage dieser neuen Dachpappe besteht aus Jutegewebe (sogenanntem Sackleinen), welches auf Packpapier geklebt ist und mit der Teermischung bestrichen wird. Da das Papier im Gegensatz zur gebräuchlichen Dachpappe auf dem Holze der Dachverschalung nicht klebt, so kann die neue Dachpappe der Zusammenziehung des Holzes beim Wechsel der Witterung folgen und ist daher vor dem stellenweisen Einreifsen geschützt. (Patentbl. **19**. 500. DRP. 97894. 24/7. 97.)

Bernhard Kosmann, Berlin, *Verfahren zum Färben mittels der Salze der Ceriumgruppe.* Man erhitzt Garn oder Gewebe mit einer Lsg. von Oxyden der Elemente der Ceriumgruppe (Cer, Didym, Lanthan) in SS. wie Salpeter-, Schwefel-, Essigs. und taucht sie darauf in eine ammoniakalische Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd, wodurch die Superoxyde der Metalle in der Faser gefällt und kräftige Ausfärbungen erzielt werden; so mit reinem Ceriumsalz, Orangegelb bis Orangerot, mit Didymsalz Braun, mit Lanthansalz, welches meist didymhaltig ist, strohgelb. Durch Zusatz von Salzen von Schwermetallen (Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Chrom, Uran) erhält man zahlreiche andere Färbungen, z. B. grün, bläulichgrün, gelbbraun; durch Zusatz von Gerbs. oder Tannin violette bis braune Modefärbungen, unter Mitverwendung von Blauholz kirschrote bis violette Färbungen, ferner andere Farben unter Anwendung von Cochenille, Indigo oder Krapp. (Patentbl. **19**. 439. DRP. 97525. 15/4. 97.)

Rolffs & Co., Siegfeld bei Siegburg, *Verfahren zur Herstellung echter dunkelblauer Färbungen auf gemischten Chromeisenbeizungen.* Die Chromeisenbeizungen werden im Gegensatz zu bekannten ähnlichen Beizverf. in der Weise hergestellt, daß man eine Chrombeize, besonders eine alkal. Chromoxydlsg., und eine Eisenbeize, welche Eisenoxyd oder -oxydul gel. enthält, einzeln nacheinander auf der Baumwollfaser fixiert, worauf z. B. mit Brillantalizarinblau oder Prune ausgefärbt wird. Diese Ausfärbungen sind sehr echt, und können solche mittels Indigo ersetzen. (Patentbl. **19**. 500. DRP. 97686. 29/7. 96.)

A. Bretschneider, Thale a. H., *Verfahren zum Bemalen und Vergolden von Plüsch, Sammet und ähnlichen Stoffen.* Man befreit die zu bemalenden oder zu vergoldenden Stellen des Stoffes von den Stofffasern (dem Flor) und trägt eine gegen Fäulnis schützende, aus S., Borax und Alaun bestehende Mischung auf, welche nach dem Trocknen zur Bemalung und zur Vergoldung geeignet ist. Man vermeidet hierdurch die Übelstände des üblichen Verf., das Abstäuben der Farben und das matte Aussehen der Malerei, und kann auf Plüsch eine wirkungsvolle, haltbare Vergoldung anbringen, was bisher nicht möglich war. (Patentbl. **19**. 500. DRP. 97687. 8/7. 97.)

Farbstoffe. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe.* Beim Erhitzen von Oxy- und Dioxysulfoss. der Benzol- und Naphtalinreihe mit Schwefel und Schwefelalkalien auf höhere Temperaturen entstehen wertvolle Farbstoffe, welche in ihren Eigenschaften denjenigen des Patentes 97541 (vergl. nachstehend) aus den entsprechenden Amidosulfoss. ähnlich sind. Sie vermögen Baumwolle sowohl in kochendem als auch in kaltem Bade anzufärben. Die Nüancen sind vorwiegend dunkelbraun, olive, blauschwarz, grauschwarz bis reinschwarz und durch ihre Echtheit gegen Alkalien, SS. und Licht, sowie besonders durch ihre Waschechtheit ausgezeichnet. (Patentbl. 19. 480. DRP. 95918. 20/9. 95.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von substantiven schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen aus Amidosulfosäuren.* Beim Erhitzen von Amido- oder Nitrosulfoss. der Benzol- und Naphtalinreihe mit Schwefel und Schwefelalkalien oder mit Alkalipolysulfiden oder mit Gemengen von Schwefel und Alkalien, bezw. analog wirkenden Substanzen oder Gemengen werden Farbstoffe erhalten, welche die technisch wichtige Eigenschaft haben, Baumwolle nicht nur in kochendem, sondern bereits in kaltem Bade anzufärben. Die Nüancen, welche von den so entstehenden Farbstoffen erzeugt werden, sind vorwiegend dunkelbraun,

olive-, bezw. grauschwarz bis reinschwarz. Das Verf. besteht darin, daſs die betreffenden Sulfoss. mit Schwefel und Schwefelalkali, bezw. ähnlich wirkenden Substanzen innig gemengt und auf höhere Temperaturen erhitzt werden. (Patentbl. **19**. 480. DRP. 97541. 6/9. 95.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitrodibromanthrachryson.* Das nach den Patentschriften 77179 und 78642 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 33 und 312; C. **95**. I. 312 u. 464) erhältliche Dinitroanthrachrysondibromid liefert beim Reduzieren Beizenfarbstoffe von geringer Echtheit, aus denen durch Kochen mit kohlensauren oder fixen Alkalien, bezw. alkal. Erden wertvolle blaue oder braune Farbstoffe erhalten werden können, und zwar scheidet sich der blaue Farbstoff beim Erkalten von selbst aus, während der braune Farbstoff aus dem Filtrat mit S. ausgeschieden wird. Der blaue Farbstoff bildet in trockener Form ein blauschwarzes Pulver. Er löst sich in Eg. mit violetter, in W., konz. Schwefels. und verd. Alkali mit blauer Farbe; ein Überschuſs von Alkali fällt das Alkalisalz in blauen Flocken aus. In A. ist er nur wl., in Ä., Bzl., Aceton und Lg. unl. Der Farbstoff in Paste giebt auf Vorbeize ein sehr schönes, kräftiges und lebhaftes Blau, mit Fluorchrom entwickelt, ein rötliches Blau. Der braune Farbstoff bildet in trockener Form ein braunes Pulver, das sich in W. und verd. Alkali mit brauner Farbe löst. In saurem Bade zieht der Farbstoff gut aus und liefert, mit Fluorchrom entwickelt, ein sehr kräftiges, mit Kaliumbichromat ein gelberes Braun. Auf Vorbeize zieht der Farbstoff ebenfalls gut auf. (Patentbl. **19**. 442. DRP. 97287. 27/6. 97.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen.* Die Polyazofarbstoffe des Patentes 84079 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 1083; C. **96**. I. 406) der Konstitution:

$$\text{p-Diamin} < \begin{matrix} \text{Amidonaphtoldisulfosäure H} \\ \text{Chrysoidin} \end{matrix}$$

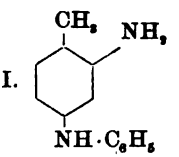
lassen sich wesentlich leichter und dabei auch reiner und einheitlicher darstellen, wenn man die Reihenfolge der in der genannten Patentschrift angegebenen Operationen in der Weise abändert, daſs man, anstatt das Zwischenprod. aus p-Diamin u. H-Säure mit dem fertigen Chrysoidin zu kuppeln, auf den Farbstoff

$$\text{p-Diamin} < \begin{matrix} \text{H-Säure} \\ \text{m-Diamin} \end{matrix}$$

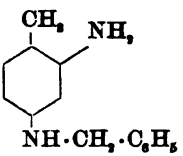
die betreffende Diazoverb. (Tetrazoldiphenyl, -ditolyl, Tetrazophenyltolyl, Tetrazomonoäthoxydiphenyl, Tetrazomonoäthoxyphenyltolyl, Tetrazodiphenoläther, Tetrazodiphenylamin und Tetrazostilbendisulfosäure) einwirken läſst. Man kann auch, ohne wesentliche Änderung des Endresultates, die H-S. durch andere Amidonaphtolsulfoss. ersetzen. Die Farbstoffe erzeugen auf Baumwolle intensive braun- bis blauschwarze Töne; in einer der Patentschrift angefügten Tabelle sind die Nuancen der bisher dargestellten Farbstoffe zusammengestellt. (Patentbl. **19**. 442. DRP. 97437. 26/1. 93.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung roter bis violetter basischer Axinfarbstoffe.* An Stelle von Phenyl-p-amido-o-toluidin (I.) wird hier Benzyl-p-amido-o-toluidin (Benzyl-m-toluylendiamin) (II.) nach

I.



II.



dem Verf. des Patentes 81963 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 819; C. **95**. II. 808) mit den p-Nitrosoverbb. der sekundären oder tertiären aromatischen Amine in Rk. gebracht. Die so erhaltenen Prodd. weisen die gleiche Klarheit und die vorzüglichen Echtheitseigenschaften (Alkali-, Licht-, Waschechtheit) auf, wie die Farbstoffe des Patentes 81963, zeichnen sich aber vorteilhaft vor diesen durch eine viel leichtere Löslichkeit aus. (Patentbl. **19**. 442. DRP. 97594. 24/2. 95.)

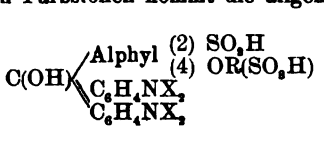
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren amidierter Alizarinfarbstoffe.* Sulfoss. der in dem Hauptpatent beschriebenen Einwirkungsprodd. von Ammoniak auf Polyoxyanthrachinonderivate lassen sich erhalten:

1. durch Behandeln dieser amidierten Farbstoffe mit sulfierenden Agenzien und
2. durch Einw. von Ammoniak auf die Sulfoss. der Polyoxyanthrachinonderivate.

Die Sulfierung der amidierten Farbstoffe kann unter Zuhilfenahme von konz. oder rauchender Schwefels., Schwefelsäurechlorhydrin, Schwefels. und Phosphors. oder auch analog wirkenden Mischungen bewerkstelligt werden. Sie geht im allgemeinen, z. B. bei Anwendung von 2—5 Tln. mäfsig starker rauchender Salpeters. und bei Wasserbadtemperatur sehr glatt von statten. Die entstandenen Sulfoss. sind meist in W. ll. und werden durch Aussalzen mit Kochsalz oder Chlorkalium isoliert. Sie färben im allgemeinen gebeizte Wolle in klareren und grünstichigeren Tönen an als die nicht sulfierten Farbstoffe. Infolge ihrer Wasserlöslichkeit eignen sie sich auch speziell für Wolldruck. — Bei dem unter 2. gekennzeichneten Verf. geschieht die Darst. der Sulfoss. der Polyoxyanthrachinonfarbstoffe gemäfs den Angaben der Patente 63692, 62505 und 69934 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 835. 612; **26**. Ref. 920 u. C. **92**. II. 1056 u. 344; **93**. II. 992). Darauf folgt die Amidierung der Sulfoss. genau nach dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren.

Die Isolierung der amidierten Sulfoss. geschieht in der Weise, dafs man entweder die ammoniakal. Lsg. direkt aussalzt, oder indem man diese Lsg. erst mit Schwefels., Salzs. oder Essigs. ansäuert u. dann aussalzt. Zweckmäfsig säuert man in der Kälte an, da bei höherer Temperatur der Stickstoff aus den amidierten Sulfoss. zum Teil wieder eliminiert wird. Säuert man die ammoniakalische Fl. in der Kälte an, so scheidet sich, wenn die Verdünnung nicht zu grofs war, der Farbstoff oft schon direkt aus, so dafs ein Aussalzen nicht notwendig ist. (Patentbl. **19**. 442. DRP. 97637. 19/11. 93. — Zus.-Pat. zu 72204. 16/4. 91.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 180 und C. **94**. I. 752.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung alkaliechter grüner bis blauer Farbstoffe der Trialphylmethanreihe.* Technisch wertvolle grüne bis blaue Farbstoffe der Triphenylmethanreihe erhält man, wenn man Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit m-Alkyloxysulfoss., wie m-Methoxybenzolsulfos., α_1-β_2-Methoxynaphtalinsulfos., α_1-β_2-β_3- u. α_1-β_2-α_4-Methoxynaphtalindisulfos., kondensiert und die entstehende Leukoverb. oxydiert und schliefslich sulfuriert. Die Sulfurierung ist bei der Verwendung von schon mehrfach sulfuriertem Ausgangsmaterial, wie z. B. α_1-β_2-β_3- und α_1-β_2-α_4-Methoxynaphtalindisulfos., nicht unbedingt erforderlich, da hier die durch Oxydation der Leukoverb. erhaltenen Prodd. schon direkt als Farbstoffe verwendbar sind. Statt erst zu oxydieren und dann zu sulfurieren, kann man auch erst sulfurieren u. dann oxydieren. Die Kondensation erfolgt durch Einw. konz. Schwefels., die Oxydation mit Hilfe von Bleisuperoxyd oder dgl. Den Farbstoffen kommt die allgemeine Formel:

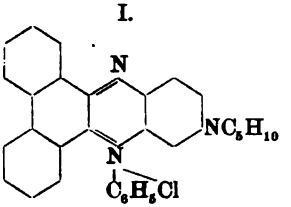


zu; es handelt sich also um Farbstoffe, welche eine Sulfogruppe in ortho-Stellung zum Methankohlenstoff u. aufserdem in para-Stellung ein Alkyloxyd gebunden enthalten. Die neuen Farbstoffe sind alkaliecht im Gegensatz zu denjenigen, welche an Stelle des Alkyloxyds ein Hydroxyl enthalten. (Patentbl. **19**. 443. DRP. 97638 17/6. 97.)

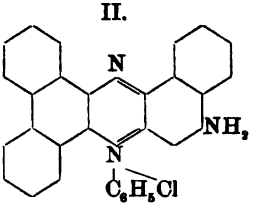
Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a M., *Verfahren zur Darstellung alkaliechter grüner bis blauer Farbstoffe der Trialphylmethanreihe.* Die Farbstoffe des Patentes 97638 aus Tetraalkyldiamidobenzhydrol u. m-Alkyloxybenzol- oder -naphtalinsulfoss. lassen sich auch in der Weise darstellen, dafs man auf die basischen Alkalisalze der Oxyleukokörper, welche aus Tetraalkyldiamidobenzhydrol und m-Oxysulfoss., wie m-Oxybenzolsulfos., α_1-β_2-Oxynaphtalinsulfos., α_1-β_2-α_4-Oxynaphtalindisulfos., entstehen, Halogenalkyl, wie Methyl-, Äthyl- oder Isoamylhalogen, unter Druck einwirken läfst und die so erhaltenen Alkyloxyleukobasen dann in beliebiger Reihenfolge oxydiert und sulfuriert. (Patentbl. **19**. 503. DRP. 97822. 21/7. 97.; Zus.-Pat. zu 97638. 17/6. 97.; vergl. vorst.)

F. Kehrmann und **A. Walty**, Genf, *Verfahren zur Darstellung basischer rosindulinartiger Farbstoffe.* Die durch Kondensation von Phenanthrenchinon mit Alkyl-o-diaminen zuerst von WITT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1183) erhaltenen *Flavinduline* wirken mit grofser Leichtigkeit auf Aminbasen ein, wobei der im Benzolkern, bezw. im Naphtalinkern in para-Stellung zum Azinstickstoff befindliche Wasserstoff durch einen Aminrest ersetzt wird. Die so entstehenden Farbstoffe gehören nach Eigenschaften und Konstitution zu der Klasse der Rosinduline, unterscheiden sich aber von den bisher bekannten Vertretern dieser Gruppe durch die Ggw. des Phenanthrenrestes. Beispielsweise besitzt der aus Flavindulin mit Piperidin entstehende blaue Farbstoff die Formel I., während der aus dem WITT'schen *Naphtoflavindulin* (l. c.) mit Ammoniak gebildete fuchsinierte Farbstoff der Formel II. entspricht. Diese Rk. der Flavinduline gegen Aminbasen war nicht vorauszusehen, da sich im Molekül derselben kein leicht bewegliches Wasserstoffatom befindet, sobald man sie als Derivate des Phenanthrenchinons ansieht, also z. B. die Formel des Flavindulins (nach Formel III. schreibt; wohl aber läfst sich dieselbe verstehen, sobald man eine Verlegung der chinoiden Bindungen in den Benzol-, bezw. Naphtalinkern annimmt, entsprechend Formel II. des Phenantrorosindulins.

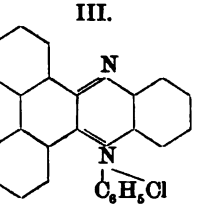
I.



II.



III.



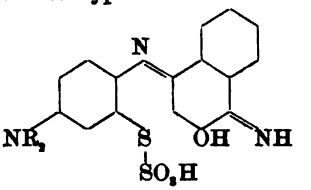
Das Verf. wird im allgemeinen so ausgeführt, dafs man die alkoh. Lsg. des betreffenden Flavindulinsalzes, am besten des Chlorids, mit dem betreffenden Amin im Überschusse versetzt und bis zur Beendigung der Farbstoffbildung Luft hindurchleitet. Die so erhaltenen Farbstoffe sind dunkelrote bis dunkelblaue, krystallinische Pulver, welche sich aus A. meist in gut ausgebildeten Krystallen erhalten lassen. Dieselben l. sich leicht in W., A. und verd. Essigs. u. färben Seide, Wolle, gebeizte u. ungebeizte Baumwolle in sehr säure- u. seifenechten, weniger lichtechten fuchsinroten bis dunkelblauen Nuancen. Beschrieben sind die folgenden Farbstoffe: Blauer Farbstoff aus Flavindulin u. Piperidin (Formel I.). 2. Roter Farbstoff aus Naphtoflavindulin (Kondensationsprod. aus Phenanthrenchinon mit Phenyl-o-naphtylendiamin) und Ammoniak (Formel II.) 3. Roter Farbstoff aus Naphtoflavindulin und Methylamin. 4. Violetter Farbstoff aus heptoflavindulin und Anilin. (Patentblatt **19**. 443. DRP. 97639. 13/7. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus substituierten Fluoresceïnen.* In der Patentschrift 86225 ist die Überführung der aus substituierten Fluoresceïnen darstellbaren beizenfärbenden Farbstoffe in grünstichig und walkecht färbende Farbstoffe durch Erhitzen mit wasserhaltiger Schwefels. beschrieben. Zu demselben Resultate gelangt man, wenn man die durch Einw. von wasserfreier Schwefels. auf substituierte Fluoresceïne erhaltenen Prodd. mit Alkalien in wss. Lsg. nachbehandelt. (Patentbl. **19**. Ref. 443. DRP. 97640. 2/11. 97.; Zus.-Pat. zu 86225 17/3. 95.; vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 466 u. C. **96**. II. 408.)

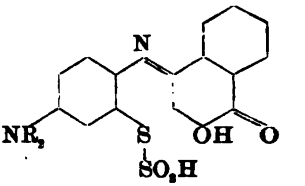
Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, *Verfahren zur Darstellung von Oxynaphtindophenolthiosulfosäuren oder -sulfiden.* Indamine und Indophenole entstehen bekanntlich durch Zusammenoxydieren von geeigneten Paradiaminen und Aminen, bezw. Phenolen. Auch die Schwefelderivate der p-Diamine, welche sich daraus durch Eintritt einer S—SO_3H- oder SH- etc. Gruppe. ableiten, also die p-Diaminthiosulfonss. und die entsprechenden Merkaptane und Sulfide (vergl. Patent 45839 [Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. Ref. 80 u. C. **89**. I. 560] u. LIEBIG's Ann. **251**. 1ff.), vermögen entsprechende Indamin- und Indophenolthiosulfonsäuren etc. zu bilden (vergleiche ibidem pag. 69ff.), Verbindungen von meist grüner Farbe, welche wegen ihrer Überführbarkeit in Methylenblaufarbstoffe grofses technisches Interesse

besitzen. Es hat sich nun gezeigt, dafs auch Derivate des α_1-Amido-β_1-naphtols, insbesondere die α_1-Amido-β_1-naphtol-β_2-sulfos. mit Paradiaminthiosulfonss. oder auch mit den entsprechenden Merkaptanen oder Sulfiden durch gemeinsame Oxydation zu Farbstoffen von Indamincharakter zusammenzutreten vermögen. Während man indes der Analogie nach aus den genannten Amidonaphtolen Indamine von dem Typus I. hätte erwarten sollen, besitzen die resultierenden Verbb. die Zus. von Indophenolen des Typus II.

I.



II.

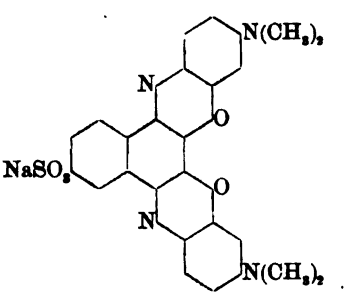


Dieselben werden im Folgenden als Oxynaphtindophenolthiosulfos. (-sulfonate, -sulfide etc.) bezeichnet. Es tritt daher schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Austausch der NH-Gruppe gegen ein Sauerstoffatom ein. Anstatt die Oxynaphtindophenolthiosulfonss. etc. aus der genannten Amidonaphtolsulfos. durch Zusammenoxydieren derselben mit den Schwefelderivaten der Paradiaminen darzustellen, kann man auch in der Art verfahren, dafs man den zur Oxydation erforderlichen Sauerstoff in Form der Nitrosogruppe in die Rk. einführt und demgemäfs α_1-Nitroso-β_1-naphtol-β_2-sulfos. direkt auf jene Schwefelderivate einwirken läfst. Die so dargestellten geschwefelten Oxynaphtindophenole sind sowohl als Farbstoffe direkt verwendbar, als auch durch Behandeln mit konz. Schwefels. in blaue Thiazinfarbstoffe überführbar. Beschrieben sind im besonderen diejenigen Farbstoffe, welche aus der p-Amidodimethylanilinthiosulfons. des Patentes 45839, bezw. dem zugehörigen Merkaptan oder Sulfid einerseits und α_1-Amido- (Nitroso-)β_1-naphtol-β_2-sulfos. andererseits entstehen. (Patentbl. **19**. 458. DRP. 97675. 22/10. 93.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden sekundären Disazofarbstoffen mit Nitro-m-phenylendiamin.* Durch Vereinigen der Diazoverb. der p-Amidoazobenzolsulfos. mit Nitro-m-phenylendiamin (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1259) erhält man einen Farbstoff, der sich durch aufsergewöhnliche Affinität zur Baumwollfaser auszeichnet und sehr intensive, säure-, alkali- und lichtechte Färbungen liefert, die ihrer lebhaften, rötlich gelben Nüance wegen von technischem Wert sind.

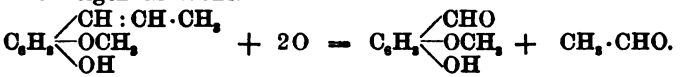
Ganz ähnliche Resultate erzielt man, wenn man an Stelle der p-Amidoazobenzolsulfosäure die entsprechenden Disulfosäuren (z. B. Disulfanilsäureazoanilin) oder die Sulfoss. analoger Amidoazoverbb. der Benzolreihe, z. B. des Amidoazotoluols, des Toluolazoanilins, des Benzolazokresidins, des Salicylsäureazoparaxylidins etc. verwendet. (Patentbl. **19**. 458. DRP. 97714. 12/6. 97.)

Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chemical Works, Manchester, *Verfahren zur Darstellung grüner saurer Oxazinfarbstoffe.* Blaugrüne bis reingrüne Oxazinfarbstoffe mit vorzüglichen Färbeeigenschaften entstehen, wenn man auf 1 Mol. Dioxynaphtalinsulfos. R 3 Mol. eines Salzes der p-Nitrosoverb. eines sekundären oder tertiären aromatischen Amins in geeigneten Lösungsmitteln einwirken läfst. Arbeitet man mit weniger Nitrosokörper, z. B. im Verhältnis von 1 : 1 oder 1 : 2, so bilden sich neben den grünen Farbstoffen immer gröfsere oder geringere Mengen leichter löslicher, blauer färbender Prodd. von geringerer Echtheit. Es ist daher anzunehmen, dafs in den neuen Farbstoffen der Oxazinring im Molekül zweimal enthalten ist, so dafs ihnen wahrscheinlich nebenstehende Konstitution zukommt, welche Formel dem Farbstoff aus β_1-β_2-dioxynaphtalin-β_3-monosulfosaurem Natron und salzs. Nitroso-



dimethylanilin entspricht. Die Kondensation vollzieht sich in wss. oder essigsaurer Lsg. beim Kochen am Rückflußkühler. Besonders auf chromgebeizter Wolle geben diese Farbstoffe äußerst egale Färbungen, welche absolut echt sind gegen die Einflüsse der Walke und des Lichtes. Auch für den Baumwolldruck sind einige dieser Farbstoffe vorteilhaft verwendbar. (Patentbl. **19**. 503. DRP. 97875. 10/8. 97.)

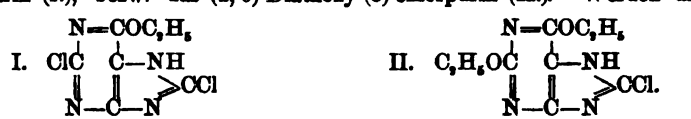
Organische Verbindungen, verschiedene. **Marius Otto** und **Albert Verley**, Courbevoie bei Paris, *Verfahren zur Überführung der C_3H_5-Gruppe* (CH : CH·CH_3 oder CH_2·CH : CH_2) *aromatischer Kohlen- stoffverbindungen in die Aldehydgruppe mittels Ozons.* Man läßt Ozon vorzugsweise in der Wärme auf den zu oxydierenden Körper bei Ggw. eines geeigneten Verdünnungsmittels einwirken. Bei Körpern mit der Seitenkette CH : CH·CH_3, wie z. B. beim Isoeugenol, vollzieht sich die Rk. in der folgenden Weise.



Hierbei ist im Gegensatz zu den bisherigen Oxydationsverf. des Isoeugenols zu Vanillin die Einführung eines Alkyl- oder Säurerestes in die freie Hydroxylgruppe zum Schutze derselben vor der Oxydation nicht notwendig. Ein weiterer Vorteil des neuen Verf.'s besteht darin, daß die zu oxydierende Substanz in nur geringer Menge Fl. aufgelöst zu werden braucht. Das Verf. soll insbesondere zur Darst. von *Vanillin*, *Piperonal* (Heliotropin) und *Anisal* (Aubepin) aus Eugenol oder Isoeugenol, Safrol oder Isosafrol und Estragol oder Anethol dienen. (Patentbl. **19**. 439. DRP. 97620. 20/4. 95.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten des Vinyldiacetonalkamins vom Schmelzpunkt 138°.* Ersetzt man gemäß dem Patent Nr. 90069 im Vinyldiacetonalkamin vom F. 138° das Hydroxylwasserstoffatom durch anästhesiophore Gruppen, wie z. B. die Benzoyl-, Toluyl-, Phenylacet- und Cinnamylgruppe, so erhält man lokale Anästhetica. Das genannte Vinyldiacetonalkamin wird entweder aus dem durch Reduktion des Vinyldiacetonamins erhältlichen Gemisch von isomeren Vinyldiacetonalkamimen oder aus dem labilen Vinyldiacetonalkamin vom F. 161—162° gemäß dem Patent Nr. 96539, bezw. dem Patent Nr. 95621 (vgl. C. **98**. I. 1253, bezw. 1048) gewonnen. — Das *Benzoylvinyldiacetonalkamin* krystallisiert aus Petroläther in wohlausgebildeten, glasglänzenden Krystallen, die bei ca. 78° schm. Das *n-Methylderivat* hiervon, das man durch Benzoylierung des n-Methylderivats des Vinyldiacetonalkamins vom F. 138° oder durch Methylierung des Benzoylvinyldiacetonalkamins erhält, stellt ein dickflüssiges Öl dar u. bildet ein schön krystallisierendes bromwasserstoffsaures Salz. — Das *p-Toluyl-* und *o-Toluylderivat des Vinyldiacetonalkamins* schm. bei ca. 49°, bezw. 51°; ersteres bildet aus PAe. derbe, glasglänzende Krystalle. — Das *Phenylacet- und Cinnamylvinyldiacetonalkamin* sind nicht krystallisiert erhaltene Öle. (Patentbl. **19**. 440. DRP. 97672. 10/5. 96. — III. Zus.-Pat. zu 90069; vgl. II. Zus. 97009 C. **98**. II. 237.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dioxypurin und deren Alkylderivaten aus Trichlorpurin.* Bei der Einw. von alkoh. Alkali auf das Trichlorpurin (s. Patent Nr. 96363, entsteht, je nachdem man bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur arbeitet, das (6)-Äthoxy-(2, 8)-dichlorpurin (I.), bezw. das (2, 6)-Diäthoxy-(8)-chlorpurin (II.). Werden diese Sub-



stanzen mit Salzs. erwärmt, so verlieren sie die Äthylgruppen und gehen über in (6)-Oxy-(2,8)-dichlorpurin, bezw. (2,6)-Dioxy-(8)-chlorpurin, aus welchen durch Reduktion (mit Jodwasserstoffs.) (6)-Oxypurin, bezw. (2,6)-Dioxypurin erhalten wird, die sich mit dem natürlichen Hypoxanthin bezw. Xanthin als identisch erwiesen haben. Die Abspaltung der Äthylgruppen und die Ersetzung der Chloratome durch Wasserstoff lassen sich auch in einer Operation bewerkstelligen, wenn man auf das (6)-Äthoxy-

(2,8)-dichlorpurin und (2,6)-Diäthoxy-(8)-chlorpurin Jodwasserstoffs. einwirken läßt. Behufs Gewinnung von Alkylderivaten des Hypoxanthins und Xanthins werden die obigen als Zwischenprodd. resultierenden Chlorverbb. vor der Reduktion zunächst noch alkyliert. So entsteht aus dem (6)-Oxy-(2,8)-dichlorpurin durch Methylierung das (1,7)-Dimethyl-(6)-oxy-(2,8)-dichlorpurin, welches dann durch Reduktion in das von KRÜGER (Zeitschr. für physiol. Chem. **18**. 436) schon auf anderem Wege dargestellte Dimethylhypoxanthin verwandelt wird. Ebenso gewinnt man aus dem (2,6)-Dioxy-(8)-chlorpurin durch Methylierung das Chlorcaffeïn, dessen Verwandlung in Caffeïn bekannt ist. — *(6)-Äthoxy-(2,8)-dichlorpurin*, $C_7H_6Cl_2N_4O$, bildet farblose, sehr biegsame Nadeln, sintert gegen 190° und schmilzt vollständig gegen 200° unter Zers., swl. in h. W., sll. in h. A. u. Aceton. *(6)-Methoxy-(2,8)-dichlorpurin* schmilzt gegen 225° unter Zers.; in Bzl. schwerer l. als die Äthoxyverbb. — *(2,6)-Diäthoxy-(8)-chlorpurin*, $C_9H_{11}N_4ClO_2$, bildet feine Nadeln, sintert ebenfalls gegen 190° und schmilzt unscharf gegen 205° unter Gasentw. l. in ungefähr 1000 Tln. koch. W.; sll. in w. A., wl. in Bzl., ll. in Alkalien, Ammoniak und Barytwasser. — *(6)-Oxy-(2,8)-dichlorpurin*, $C_5H_2Cl_2N_4O$, bildet farblose, schöne Nadeln, zersetzt sich über 350° unter Braunfärbung, wl. in h. W., l. in h. A. Die wss. Lsg. reagiert sauer u. zersetzt die Carbonate. Das Ba-Salz krystallisiert in feinen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln. $AgNO_3$ erzeugt in der ammoniakalischen Lsg. einen farblosen amorphen Nd. — *(1,7)-Dimethyl-(6)-oxy-(2,8)-dichlorpurin*, $C_7H_6Cl_2N_4O$, bildet farblose Nadeln, F. nicht konstant zwischen 245 u. 255°; l. in h. A. u. h. W. — *(2,6)-Dioxy-(8)-chlorpurin* (Chlorxanthin), $C_5H_3ClN_4O_2$, bildet eine farblose, körnig krystallinische M., verkohlt beim Erhitzen, swl. in h. W., A. u. Eg., ll. in konz. Schwefels. Giebt sehr stark die Murexidprobe. Die Alkalisalze sind in W. sll. Das K-Salz bildet äußerst feine, biegsame Nädelchen, das Ammoniumsalz kleine, schön ausgebildete, anscheinend rechtwinklige Tafeln. (Patentbl. **19**. 440. DRP. 97673. 27/7. 97.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthrarufin*. Genauere Untersuchungen haben ergeben, daſs der gemäſs Patent Nr. 67063 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. Ref. 422 und C. **93**. I. 1102) durch Einw. von hochprozentiger rauch. Schwefels. auf Erythrooxyanthrachinon entstehende Farbstoff identisch ist mit dem *Hexaoxyanthrachinon* des Patents Nr. 64418 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 886 und C. **92**. II. 1087). Bei dieser Operation bildet sich, wie ferner gefunden wurde, als Zwischenstufe *Anthrarufin*; der Umstand, daſs die B. von Anthrarufin verhältnismäſsig rasch, die weitere Oxydation des letzteren aber langsamer von statten geht, ergiebt ein bequemes und vorteilhaftes Verf. zur Darst. dieses Dioxyanthrachinons. Man läſst eine Lsg. von Erythrooxyanthrachinon in hochprozentiger rauch. Schwefels. bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur so lange stehen, bis eine aufgearbeitete Probe in konz. Schwefels. eine Lsg. liefert, welche mit derjenigen von reinem Anthrarufin möglichst übereinstimmt. (Patentbl. **19**. 440. DRP. 97674. 6/8. 97. — VIII. Zus.-Pat. zu 60855. 8/5. 90.; vgl. VII. Zus. 81965 Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 820 u. C. **95**. II. 855.

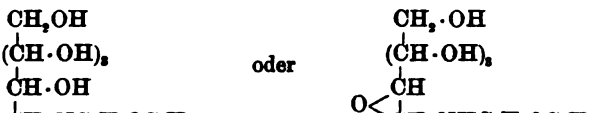
Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von monoalkylierten Amidobenzylalkoholen*. Ebenso, wie bei der Einw. von Formaldehyd auf die Salze der primären aromatischen Amine Verbb. vom Typus des p-Amidobenzylalkohols entstehen, werden durch Behandlung der sekundären aromatischen Amine mit Formaldehyd die monoalkylierten Amidobenzylalkohole gebildet. Man verfährt in der Weise, daſs man auf 1 Mol. eines Salzes der sekundären Basen 1 Mol. Formaldehyd in Ggw. eines neutralen oder sauren Lösungsmittels einwirken läſst. Bei der Einw. von 1 Mol. Formaldehyd auf 2 Mol. einer sekundären Base bei Ggw. von Salzs. entsteht dagegen ein Diphenylmethanderivat (s. Patent Nr. 58072, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 846 u. C. **91**. II. 888).

Die monoalkylierten Amidobenzylalkohole sind feste Körper, welche zum Teil in schön krystallisiertem Zustande erhalten worden sind. Bezüglich ihrer Rkk., insbesondere ihrer leichten Überführbarkeit in Diphenylmethanderivate beim Kondensieren mit einem zweiten Molekül eines aromatischen Amins verhalten sie sich den Amidobenzylalkoholen völlig analog. — *Monomethylamidobenzylalkohol* (aus Monomethylanilin) bildet feine Nadeln, F. 210° (nicht ganz scharf); sll. in Bzl., schwerer l. in Ä. — *Monoäthylamidobenzylalkohol* (aus Monoäthylanilin), lange farblose Nadeln, F. 86°. Das Chlorhydrat krystallisiert ebenfalls im farblosen Nadeln. — *Benzyl-*

amidobenzylalkohol (aus Benzylanilin), feine Nadeln aus Bzl., F. 161°. — *Phenyl-amidobenzylalkohol* (aus Diphenylamin), graugelbes voluminöses Pulver, F. liegt über 280°; fast unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — *Alkohol aus Phenyl-α-naphtylamin*; lockeres, schwach gefärbtes Pulver, wl. in A. und ll. in Bzl. — *Alkohol aus o-Tolyl-α-naphtylamin*, amorph, schwach gelblich gefärbt, ll. in Bzl., wl. in Alkohol. (Patentbl. **19**. 453. DRP. 97710. 17/4. 95. — IV. Zus.-Pat. zu 95184. 4/12. 94.; vgl. III. Zus. 96852 C. **98**. II. 159.)

E. Knoevenagel, Heidelberg, *Verfahren zur Kondensation von Aldehyden mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen negativen Gruppen enthalten*. Das in dem Patent Nr. 94132 beschriebene Verf. zur Kondensation gleicher Moleküle eines Aldehyds mit einem Körper, welcher eine Methylengruppe zwischen negativen Radikalen enthält (wie Malonester, Acetessigester etc.), läfst sich nicht nur unter Anwendung von primären und sekundären Basen, sondern auch mit Ammoniak selbst durchführen. — Aufser dem schon im Hauptpatente beschriebenen *Cumarincarbonester* (F. 94°), *Citrylidenacetessigester* (Kp_{12}. ca. 185°) u. *Äthylidenacetessigester* (Kp_{10}. 105—108°) wurde noch der *Benzylidenmalonester* (Kp_{12}. 185—190°) dargestellt. (Patentbl. **19**. 453. DRP. 97734. 24/12. 96. — Zus.-Pat. zu 94132. 23/7. 95.; vgl. C. **98**. I. 228.)

William Henry Claus und **Alfred Rée**, Clayton b. Manchester, England, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des p-Phenetidins mit Glucose und Galactose*. Glucose, bezw. Galactose wird mit p-Phenetidin in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade erhitzt. Die hierbei resultierenden Kondensationsprodd. ähneln chemisch und physikalisch den von SOROKIN (Journ. f. pr. Chem. [2] **37**. 291) aus Anilin dargestellten, unterscheiden sich aber von letzteren durch eine sehr bedeutend gelindere toxische Wirkung. Das *Glucophenetidid*, dem eine der beiden Formeln:



zukommt, bildet, aus siedendem A. krystallisiert, glänzende, schneeweifse Nädelchen, die bei raschem Erhitzen bei 160° schmelzen. Es ist wl. in k. W., leicht in siedendem, sehr schwer in Ä., ziemlich leicht in k. A., leicht in kochendem. Silbersalze werden in wss. Lsg. leicht reduziert. Eine wss. Lsg., mit Ferrichlorid versetzt, färbt sich braungelb u. dann braunviolett. Ähnlich verhält sich das *Galactophenetidid*; es krystallisiert in wohl ausgebildeten Säulen, welche bei 165° schmelzen; Eisenchlorid verursacht Blaufärbung. (Patentbl. **19**. 454. DRP. 97736. 25/9. 97.)

E. Knoevenagel, Heidelberg, *Verfahren zur Kondensation aromatischer Aldehyde mit Malonsäure*. In dem durch das Patent Nr. 94132 geschützten Verf. zur Kondensation gleicher Moleküle eines aromatischen Aldehyds und eines Körpers, welcher die Methylengruppe zwischen negativen Radikalen enthält, läfst sich als ein solcher Körper auch die *Malonsäure* anwenden. So werden z. B. Benzaldehyd, o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd, Anisaldehyd, Salicylaldehyd, Cuminol, Piperonal, Zimmtaldehyd etc. unter dem Einfluls von Äthylamin, p-Toluidin, Methylanilin, Piperidin etc. mit Malons. zu ungesättigten Derivaten der Malonsäurereihe kondensiert, welche unter den betreffenden Reaktionsbedingungen in den meisten Fällen sogleich ein Molekül Kohlens. verlieren und aromatische SS. der Akrylsäurereihe liefern; Benzaldehyd z. B. liefert die *Zimmtsäure*. Nur wenn den betreffenden ungesättigten Malonss. Gelegenheit zu intramolekularer Wasserabspaltung gegeben ist, bleibt die Kohlensäureentwickelung aus, und es entstehen Anhydride dieser Alkylidenmalonss., so z. B. beim Salicylaldehyd die *Cumarincarbonsäure*. — Es hat sich ferner herausgestellt, dafs die beschriebene Kondensation der Malons. mit einem aromatischen Aldehyd auch mittels Ammoniaks als kondensierender Base an Stelle der primären oder sekundären Amine durchführbar ist. (Patentbl. **19**. 476. DRP. 97735. 20/12. 96. — II. Zus.-Pat. zu 94132. 23/7. 95.; vgl. I. Zus. 97734 oben.)

Alwin Goldberg, Chemnitz, **W. Siepermann** und **H. Flemming**, Kalk. *Verfahren zur Darstellung von Guanidinsalzen*. Das bekannte Verf. der Darst. von

Guanidin durch Schmelzen von Rhodanammonium soll eine bessere Ausbeute ergeben und in viel kürzerer Zeit verlaufen, wenn man dem Rhodanammonium ein Oxyd oder Salz der Schwermetalle beimischt und die Mischung in einer Ammoniakatmosphäre erhitzt (event. unter erhöhtem Druck). Bei Anwendung von Bleisulfat verläuft der Prozeſs folgendermaſsen:

$$2NH_4CNS + PbSO_4 + 2NH_3 = CN_3H_5 \cdot HCNS + PbS + (NH_4)_2SO_4.$$

Die Rhodanwasserstoffs. des entstehenden Rhodanguanidins wird ebenfalls zur Guanidinbildung ausgenutzt, wenn man etwa gemäſs folgender Gleichung arbeitet:

$$2NH_4CNS + 2PbSO_4 + 4NH_3 = (CN_3H_5)_2 \cdot H_2SO_4 + 2PbS + (NH_4)_2SO_4.$$

Man kann auch ein Schwermetallrhodanat in einer Ammoniakatmosphäre oder ein Ammoniakdoppelsalz der Schwermetallrhodanate im Autoklaven erhitzen:

$$Pb(CNS)_2 + 2NH_3 = CN_3H_5 \cdot HCNS + PbS, \text{ bezw.}$$
$$Cu_2(CNS \cdot NH_3)_2 = CN_3H_5 \cdot HCNS + Cu_2S.$$

Zweckmäſsig wird den genannten Mischungen eine indifferente, poröse Substanz (z. B. Holzkohlenpulver) zugesetzt, infolge dessen das Ammoniak die Masse leichter durchdringen kann und die Rk. wesentlich beschleunigt wird. (Patentbl. **19**. 477. DRP. 97820. 26/9. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o- und p-Nitrobenzylanilin und seinen Homologen.* o- bezw. p-Nitrotoluol wird in der Wärme, bei etwa 120—180° C., mit oder ohne Halogenüberträger, chloriert oder bromiert, jedoch nur unvollständig, da bei zu lange fortgesetzter Einwirkung des Halogens teils kernsubstituierte Verbb., teils Kondensationsprodd. komplizierter Zus. neben den gewünschten Nitrobenzylchloriden bezw. -bromiden entstehen. Bei passender Wahl der Arbeitsbedingungen kann man 50% und mehr der angewendeten Nitrotoluole in die entsprechenden Nitrobenzylhaloide verwandeln, ohne daſs nennenswerte Mengen der genannten Nebenprodd. entstehen. *Läſst* man nun auf das erhaltene Gemisch von o-, bezw. p-Nitrobenzylchlorid (bezw. -bromid, Anilin oder dessen Homologe im Überschusse, hier also etwa 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. vorhandenes Nitrobenzylchlorid (bezw. -bromid), in der Wärme einwirken, so erhält man ein Gemenge von salzsaurem (bezw. bromwasserstoffsaurem) Anilin, Nitrobenzylanilin und unverändertem Nitrotoluol. Das Anilinsalz wird durch Auslaugen der Schmelze mit W. entfernt, worauf man aus dem Rückstande das unveränderte Nitrotoluol in reiner Form mit Wasserdampf abdestilliert. Das Nitrobenzylanilin, welches, wie gefunden wurde, mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, bleibt zurück und kann unmittelbar nach dem Verf. des Patentes Nr. 91503 (vgl. C. **97**. I. 1007) auf Nitrobenzaldehyd verarbeitet werden. — In diesem Verf. kann das Anilin (oder dessen Homologe) zum Teil, und zwar bis zur Hälfte, ersetzt werden durch fixe kohlensaure oder essigsaure Alkalien, Erdalkalien oder Ammoniak, für welchen Fall sich dann Zusatz von W. zur Schmelze empfiehlt. (Patentbl. **19**. 477. DRP. 97847. 28/6. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Überführung von Amido- in Oxyanthrachinone.* Durch Einw. von salpetriger S. in konz. schwefelsaurer Lsg. lassen sich Amido- oder Amidooxyderivate des Anthrachinons leicht in die entsprechenden Oxyanthrachinone überführen. Die Ausführung des Verf. ist in allen Fällen die gleiche und besteht darin, daſs man die Lsg. des Amidokörpers in konz. Schwefelsäure je nach der Anzahl der vorhandenen Amidogruppen mit äquimolekularen Mengen eines Nitrites oder der entsprechenden Menge Nitroschwefels. versetzt u. erhitzt. Die Reaktionstemperatur ist verschieden.

Es wurden bis jetzt nach diesem Verf. dargestellt: *o-Oxyanthrachinon*, *Dioxyanthrachinon*, bezw. *Anthrarufin* und *Chrysazin* (aus Diamidoanthrachinon), *o-Oxyanthrachinonsulfosäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 901), *Purpurin* aus α-Amidoalizarin und die *Purpurinsulfosäure* der Patentschr. 84774 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 203 u. C. **96**. I. 1087) aus der α-Amidoalizarinsulfos. der Patentschr. 82938 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 944 und C. **95**. II. 1183). (Patentbl. **19**. 501. DRP. 97688. 18/4. 97.)

Schluſs der Redaktion: den 5. Sep. 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 13. 28. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Kanonnikoff, *Über die lichtpolarisierende Fähigkeit chemischer Verbindungen.* BREWSTER hat gefunden, daſs $tgi = n$ ist, wenn i den Polarisationswinkel des reflektierten Lichtes und n den Brechungsexponenten des Mediums bezeichnet. Vf. sucht nun, Beziehungen zwischen diesem i u. den Eigenschaften des reflektierenden Mediums zu finden. Er dividiert den Polarisationswinkel durch das D. und erhält eine Gröſse, die er spezifische Polarisation des betreffenden Körpers nennt:

$$\frac{i}{d} = J.$$

J steht in gewisser Relation zur Wellenlänge des benutzten Lichtes, zur Temperatur und zur chemischen Zus. der untersuchten Verb. Mit der Verringerung der Wellenlänge vergröſsert sich die spezifische Polarisation nach der allgemeinen Formel:

$$J_\lambda = a - b\lambda + c\lambda^2.$$

Ihre Richtigkeit wird durch mehrere Tabellen für Licht verschiedenster Wellenlänge dargethan. — Unabhängig vom Einfluſs der letzteren zeigt auch die Temperatur des reflektierenden Mediums einen solchen auf die spezifische Polarisation, u. zwar vergröſsert sich diese mit der Erhöhung der Temperatur nach der allgemeinen Formel:

$$J = a + bt + ct^2.$$

Sie wird durch die für A. bei Temperaturen von 0—75° für die Linie D gefundenen J bestätigt; hier gilt speziell:

$$J_t = 66{,}873 + 0{,}0579t + 0{,}000134t^2.$$

Das erste nicht von der Temperatur abhängige Glied a bedeutet offenbar die spezifische Polarisation bei 0°, was der Vers. bestätigt. Die eben genannte Gesetzmäſsigkeit wird auch durch die Unterss. am Bzl. u. Anethol (NASINI), für die Linie D, bestätigt, ebenso an verschiedenen anderen Verbb. Eine Ausnahme bildet das W., für dieses verringert sich J bis zu einer gewissen Grenze (+4°), um dann bis zum Siedepunkt regelmäſsig anzusteigen. — Mit der Erhöhung der Temperatur um 1° ist für Strahlen verschiedener Wellenlänge der Zuwachs von J ein gleicher. In der allgemeinen Formel also: $J_t = a + bt + ct^2$ finden wir bei verschiedener Wellenlänge nur eine Veränderung der von der Temperatur unabhängigen Gröſse a, während die Koeffizienten b und c dieselben für dieselbe Substanz bleiben. — Was die Abhängigkeit des J von der Natur der Verbb. anbetrifft, so hat der Vf. viele Reihen auf eine Gesetzmäſsigkeit hin untersucht. — Wenn d das D., a, b und c Koeffizienten sind, die von der Natur der Reihe abhängen, so ist:

$$J = a - bd + cd^2.$$

Folgende Tabelle zeigt die Daten für die Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe:

	Formel	t^0	d^t_4	n_D	i	J beobacht.	J berechnet
Pentan . . .	C_5H_{12}	15,7	0,62513	1,3570	53,612°	85,761	—
Hexan . . .	C_6H_{14}	14,8	0,66447	1,3780	54,031°	81,314	81,345
Heptan . . .	C_7H_{16}	12,0	0,68950	1,3917	54,301°	78,754	—
Oktan . . .	C_8H_{18}	15,1	0,70743	1,4007	54,476°	77,011	77,040
Dekan . . .	$C_{10}H_{22}$	14,9	0,72784	1,4108	54,670°	75,112	—

Die Gleichung wird für diese Reihe:

$$J = 210{,}688 - 282{,}30 \times d + 132{,}00 \times d^2.$$

Man kann also, wenn d bekannt ist, J und folglich auch den Brechungsexponenten für jedes weitere Glied der Reihe berechnen. Der gleichen Gesetzmäßigkeit unterliegen auch die Olefine und die KW-stoffe C_nH_{2n} mit geschlossener Kette, die natürlich verschiedene Gleichungen haben. Bei ersterer Reihe ist:

$$J = 211{,}931 - 284{,}16 \times d + 132{,}44 \times d^2,$$

während die letztere:

$$J = 206{,}241 - 266{,}45 \times d + 118{,}70 \times d^2$$

hat. Man kann also die Zugehörigkeit eines KW-stoffes zu der einen oder anderen Reihe bestimmen, wenn der Brechungskoeffizient und D. bekannt sind. Für die Benzolkohlenwasserstoffe gilt die Formel:

$$J = 144{,}198 - 116{,}81 \times d + 29{,}20 \times d^2.$$

Wie gut die berechneten Werte für J mit den beobachteten stimmten, zeigt eine ausführliche Tabelle des Vf.'s. Entsprechende Resultate kann man für die verschiedensten anderen Reihen der Kohlenstoffverbb. erhalten; für die Klasse der Amine z. B. berechnet sich nach den Beobachtungen von Brühl:

$$J = 134{,}306 - 83{,}427 \times d + 2{,}147 \times d^2.$$

Wir haben also die Möglichkeit, das J für ein beliebiges Glied einer Reihe zu berechnen und ferner die Zugehörigkeit dieses Gliedes zu einer bestimmten Reihe u. die Richtigkeit der für dasselbe bestimmten n und D. zu konstatieren. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 374—86. 4/9. [15/3.] St. Petersburg. Univ.-Lab.) Lutz.

C. L. Speyers, *Osmotischer Druck.* Bei einer Anordnung, wie sie Arrhenius Z. physik. Ch. **3**. 115; C. **89**. I. 498) zur Bestimmung des osmotischen Druckes benutzt, darf beim Gleichgewichtszustand, wo π (osmotischer Druck) $= h \cdot s$ (h = Höhe der Flüssigkeitssäule) ist, für s nicht der Wert der D. der ganzen Lsg., sondern nur der des reinen Lösungsmittels eingesetzt werden. Denn nach der heutigen Theorie der Lsgg. nehmen wir an, daß die Bestandteile einer homogenen Fl. einander nicht beeinflussen. Darum kommt, wie Vf. eingehender ausführt, auch bei Berechnung von π auf hydrostatischem Wege nur das Lösungsmittel als solches in Betracht. Mit Hilfe der Ableitungen von Noyes u. Abbot (Z. physik. Ch. **23**. 56; C. **97**. II. 90) hat Vf. π berechnet, indem er für s einmal die D. der ganzen Lsg. oder aber die des Lösungsmittels einsetzte. Ein Vergleich der gefundenen Zahlen mit den auf anderem Wege für π berechneten Werten spricht für die Forderung des Vf's. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 579—85. August. [Mai.] Rutger's College.) Roth.

H. C. Hahn, *Das spezifische Gewicht von Chlornatriumlösungen.* Vf. bespricht die von anderen Autoren ausgeführten Bestimmungen der D. von NaCl-Lsgg., unter denen am genauesten die von Gerlach („Spezifisches Gewicht der gebräuchlichsten

Salzlösungen von verschiedenen Konzentrationsgraden, Freiberg, 1859") sind. Doch haften auch diesen Bestimmungen Fehler an — z. B. bezog GERLACH die verschiedenen DD. auf W. von 15°, statt W. von 4° u. a. mehr. — Vf. korrigiert diese Fehler in folgender Tabelle:

NaCl Prozente	D. bei 15° des Hg-Thermometers, bezogen auf W. von 15°	D. bei 15,08° des Luftthermometers, bezogen auf W. von 4°
0	1,000 00	0,999 12
5	1,036 24	1,035 33
10	1,073 35	1,072 40
15	1,111 46	1,110 48
20	1,151 07	1,150 05
25	1,192 28	1,191 23
Gesättigt bei 15°	1,204 33	1,203 27

Zur Berechnung der Zahlen hat Vf. verschiedene Wege versucht, die er im einzelnen bespricht; schliefslich stellt er folgende Formel zur Berechnung der Prozente von NaCl-Lagg. auf:

$$\% = 60{\cdot}209585 - 626{,}853{,}1\,s + 1067{\cdot}352667\,s^2 - 633{\cdot}92\,s^3 + 133{,}333333\,s^4.$$

Diese Formel gestattet den Prozentgehalt von NaCl bis auf 0,01 genau zu berechnen, wenn die D. bei 15,08° Luftthermometer bis auf die 4. Dezimalstelle genau bekannt ist.

Vf. weist darauf hin, dafs bei genauen Bestimmungen der D. auch die D. der Luft im Wagengehäuse zu berücksichtigen ist, die in gleicher Weise, wie die D. der Fl. selbst, ermittelt werden mufs. Vf. empfiehlt, dabei drei vergoldete feste Cylinder aus Aluminium, die genau das gleiche Gewicht haben, zu benutzen, und giebt näher die Ausführung des Verfs. an. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 621—30. Aug.) ROTH.

G. Bruni u. R. Carpenè, *Über das kryoskopische Verhalten der Pikrate.* Unter Verwendung von Acetophenon als Lösungsmittel untersuchen Vff. die Pikrate von Naphtalin, Phenanthren, Anthracen, α- und β-Naphtol, Phenylcumalin, α-Naphtylamin, Methylketol, $\alpha_1\beta$-Dimethylindol, α-Methyl-β-äthylindol, Carbazol, α-Methyldihydroindol, $\alpha_1\beta_1\beta$-Trimethylindolenin, n.-$\beta_1\beta$-Trimethyl-α-methylenindolin, n.-$\beta_1\beta_1$-Triäthyl-α-methylenindolin, $\beta_1\beta$-Diäthyl-α-methylindolin, α-γ-Dimethylchinolin u. Pseudopelletierin kryoskopisch. Die Pikrate der KW-stoffe, Phenole und Laktone sind in Acetophenonlsg. vollständig dissociiert. Die Pikrate der Indole und des Carbazols sind in verd. Lsg. gleichfalls vollständig dissociiert; nur bei hoher Konzentration nimmt die Dissociation etwas ab. Es existiert kein scharfer Unterschied zwischen dem kryoskopischen Verhalten der Additionspikrate u. dem der Pikrate organischer Basen. Auch die Pikrate schwacher Basen (Naphtylamin) sind in verd. Lsg. vollständig dissociiert. Stärkere Basen zeigen in verd. Lagg. nur teilweise dissociierte Pikrate, und die Dissociation nimmt mit Zunahme der Konzentration merklich ab. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 71—83. 22/8. [8/7.] Bologna. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.)

FROMM.

D. Konowaloff, *Eine Methode zur Bestimmung der Wärmekapazität von Lösungen.* Wss. Salzlagg. zeigen eine bedeutende Erniedrigung der Wärmekapazität gegenüber dem arithmetischen Mittel der Komponenten, besonders in verd. Lagg. Die Erniedrigung der Wärmekapazität ist für die Lagg. der Elektrolyten ebenso charakteristisch, wie die „anomalen" Gröfsen der Erniedrigung des Gefrierpunktes, des Dampfdruckes und des osmotischen Druckes. Zur Bestimmung der Erniedrigung der Wärmekapazität von wss. Salzlagg. haben wir nur das umständliche u. komplizierte Verf. von THOMSEN, dessen Prinzip darin besteht, dafs die Lagg. eine zu be-

stimmende Temperaturerhöhung, durch die Verbrennung eines abgemessenen Wasserstoffvolums in einer in ihnen befindlichen Kammer erfahren. Vf. schlägt ein Verf. vor, das auf dem gleichen Prinzip beruht, aber rasch zum Ziel führt. Er benutzt anstatt der Verbrennungswärme des Gases die Mischungswärme von Schwefels. und W. und nimmt seine Verss. in einem früher beschriebenen App. vor (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**. 211). Als Kontrollflüssigkeit schlägt er durch Ausfrierenlassen erhaltene $SO_3 + 2H_2O$ vom F. 8,55° vor. Auf 1 g dieser S. ist beim Verd. bis zu $SO_3 + 6H_2O$ $q = 59{,}49$ cal. Die S. $SO_3 + H_2O$ kann auch in der Kalorimetrie zum Kontrollieren des Thermometers und des Wasserwertes des Kalorimeters dienen, um so mehr, als sie von genauem Gehalt hergestellt werden kann, denn 0,2% W. mehr erniedrigen schon den F. um 1,5°. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 353 bis 355. 4/9. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

E. Biron, *Über die Bestimmung der Wärmekapazität wässeriger Salzlösungen nach der Methode von Konowaloff.* Als Wärmequelle für das Kalorimeter diente die Mischungswärme von H_2SO_4 u. W. (siehe vorst. Ref.). Benutzt wurde beistehender App. (Fig. 40), der aus einer W-förmigen, in der Mitte stark verengten und einen Tropfen Hg enthaltenden Röhre besteht. Die äufseren Schenkel sind mit je einer der Misch-Fll. angefüllt. Beide Schenkel sind mit Kautschukstopfen verschlossen, welche von je einer Röhre durchzogen sind; die zum Schwefelsäureschenkel gehörige ist durch einen Schlauch mit einer langen, zum Teil in einen Cylinder mit Quecksilber getauchten Röhre verbunden. Bewegt man letztere im Hg auf und ab, so entstehen Luftverdünnungen und Luftverdichtungen, und die Fll. in den Schenkeln werden durch Hinüber- und Herüberpumpen vermischt. Es wurde reine käufl. Schwefels. benutzt, deren D., mit der WESTPHAL'schen Wage bestimmt, $D^{15}_4 = 1{,}8401$ betrug, folglich 96% Monohydrat hatte. Die S. wurde bei den Verss. mit W. bis zu $H_2SO_4 + 5H_2O$ verdünnt, für welches Hydrat MARIGNAC die Wärmekapazität bei 16—20° zu 0,5764 bestimmt hat. Auf 1 g S. kam also immer 0,8417 g W. Die Ungenauigkeit beim Bestimmen des D. der S. kommt für das endgiltige Resultat (C) nicht in Betracht.

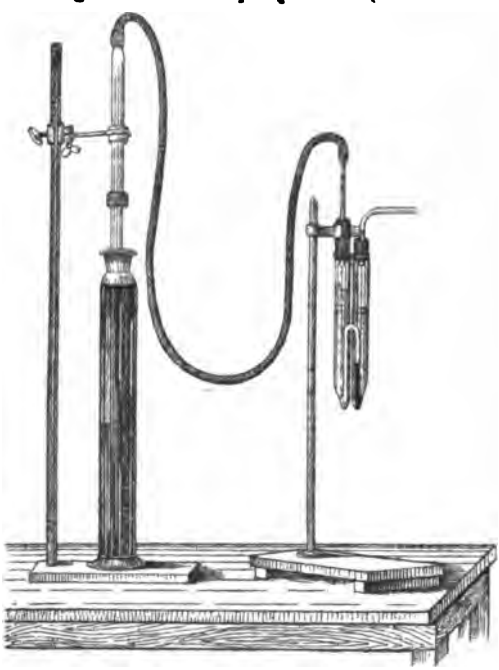


Fig. 40.

Das Kalorimeter ist ein cylindrisches Platingefäfs von 550 ccm Inhalt. Es stand auf einem Holzgestell in einem Cylinder aus versilbertem Messing, der seinerseits auf einem Holzgestell in einem mit W. gefüllten, grofsen Zinkgefäfse mit doppelten Wänden stand. Der ganze App. befand sich in einem Eichenschranke mit vorderer Glaswand, durch die das Thermometer beobachtet wurde. Während der Unterss. war der Schrank geschlossen mit Ausnahme der Öffnung für die Achse des silbernen Rührers. Das Thermometer erlaubte mittels Fernrohr eine Ablesung bis $^1/_{500}°$. Die

Berechnung der Versuchsgrößen geschah in folgender Weise: C = Wärmekapazität der in das Kalorimeter gegossenen Fl. — M = ihr Gewicht. — Q = die beim Mischen von 1 g H_2SO_4 mit 0,8417 g H_2O entwickelte Wärmemenge. — p = das Gewicht der genommenen H_2SO_4. — b = das Gewicht an W. im Mischapp.; es ist immer 0,8417 g. — m_0 = das Gewicht des gebildeten $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$; ist = $p + b$. — c_0 = Wärmekapazität der fl. $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$; sie ist = 0,5764. — m_1 = Gewicht des Hg im Mischgefäß. — c_1 = Wärmekapazität des Hg = 0,0335. — t_0 = Anfangstemperatur des Kalorimeters. — t = Endtemperatur desselben. — Σv = Korrektur für Ausstrahlung. — ϑ = Wasserwert des Kalorimeters + Mischapp. + App. mit H_2SO_4 und W. + Thermometer.

Die vom Gemisch erzeugte Wärmemenge steht durch folgende Gleichung mit der vom Kalorimeter aufgenommenen in Verb.:

$$Qp = (MC + \vartheta + m_1 c_1 + m_0 c_0)(t - t_0 + \Sigma v) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.)$$

Eine Reihe von Verss., angestellt mit reinem W. im Kalorimeter, giebt für Q:

$$Q = \frac{(MC + \vartheta + m_1 c_1 + m_0 c_0)(t - t_0 + \Sigma v)}{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.)$$

Q betrug 113,58 Cal. und ist genauer, als von THOMSEN bestimmt worden. Ist Q bekannt, so läßt sich die Wärmekapazität der untersuchten Lsg. berechnen nach:

$$C = \frac{Qp}{M(t - t_0 + \Sigma v)} - \frac{\vartheta + m_1 c_1 + m_0 c_0}{M} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3.)$$

Eine Kritik der möglichen Fehlerquellen zeigt, daß die Fehler für $m_1 c_1$, $m_0 c_0$, p und M nicht in Betracht kommen, ebenso die für ϑ, welche an und für sich bedeutend, sich kompensieren. In Betracht kommt hauptsächlich der Fehler beim Ablesen der Temperaturen, der C auf $\pm$ 0,0023 beeinflussen kann. Er könnte durch Vergrößerung von $t - t_0$ verringert werden, doch würde dann die Korrektur für Ausstrahlung größer werden, was unerwünscht ist. Die Ausstrahlung wurde nach der Formel REGNAULT-PFAUNDLER berechnet. Die Lagg. wurden bereitet, indem abgewogene MM. der sorgfältigst gereinigten und getrockneten Salze in gewogenen MM. W. gel. wurden. In Betreff der einzelnen Versuchsdaten sei auf die ausführlichen Tabellen des Originals verwiesen, hier können nur die endgiltigen Resultate für C und die mittleren Fehler für ϑ gegeben werden:

n =	$t^0_0 - t^0$ =	C =	ξ =
$KCl \cdot nH_2O$			
200	17,6—19,4	0,9736	0,0006
400	18,2—20,0	0,9853	0,0004
800	18,2—20,0	0,9931	0,0003
1600	18,0—19,8	0,9964	0,0005
$NaCl \cdot nH_2O$			
200	18,0—19,8	0,9798	0,0005
400	18,2—20,0	0,9887	0,0005
800	18,1—19,9	0,9937	0,0003
$KNO_3 \cdot nH_2O$			
200	17,9—19,7	0,9697	0,0010
400	18,3—20,0	0,9837	0,0006
800	18,2—20,0	0,9913	0,0006
$NaNO_3 \cdot nH_2O$			
200	18,2—20,0	0.9758	0,0004
400	18,2—20,9	0,9869	0,0006
800	18,3—20,1	0,9928	0,0004
1600	18,2—20,0	0,9957	0,0004

Vf. hebt zum Schluſs die Vorzüge seiner Methode hervor, von denen schnelle u. einfache Ausführung, Sicherheit u. gröſsere Genauigkeit der Resultate zu nennen sind. Diese kann noch gesteigert werden beim Ersatz des Glasapp. durch einen solchen aus Platin. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 355—66. 4/9. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

Organische Chemie.

Fréd. Swarts, *Über die Dibromfluoressigsäure.* Das s. Difluordibromäthylen oxydiert sich, wie der Vf. früher gezeigt hat (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **34**. 307; C. **97**. II. 1098.) sehr leicht an der Luft, und es entsteht hierbei das Fluorid der Dibromfluoressigs. Dasselbe hat Kp_{757}. 75,4°. Setzt man zu der Fl. in einer Platinschale bei —25° Eis, so löst sich dieses und verwandelt das Säurefluorid in Dibromfluoressigs. Man trennt diese von dem gleichzeitig entstandenen Fluorwasserstoff und dem W. durch Aufbewahrung über Ätzkali im Vakuum. Die S. hat Kp. 198° und bildet weiſse Blättchen, die leicht schm.

Das Fluorid der Fluordibromessigs. wurde auch durch Einw. eines Gemenges von Brom und Antimonfluorür auf Tribromacetylchlorid dargestellt. Letzteres erhält man in guter Ausbeute durch die Einw. von Phosphorpentachlorid auf Tribromessigs. Chlorwasserstoff entweicht stürmisch, das Phosphoroxychlorid wird von dem Tribromacetylchlorid, welches Kp. 196,5° besitzt, durch mehrfach fraktionierte Dest. getrennt. 3 Mol. des Säurechlorids wurden mit 2 Mol. Antimonfluorür und $^1/_3$ Mol. Brom in einem Platingefäſs am Rückfluſskühler auf 130° erwärmt. Die Rk. braucht ziemlich viel Zeit; nach 14 Tagen waren nur $^5/_6$ des Antimonfluorürs umgewandelt. Aus dem Reaktionsprod. wurde das Brom durch Dest. am Rückfluſskühler entfernt, indem in den Rückfluſskühler gepulvertes Antimon gegeben wurde. Dadurch wird das Brom allmählich gebunden, ohne dass es in stürmische Rk. mit dem Antimon tritt, so daſs Verluste vermieden werden. Bei der fraktionierten Dest. des Rückstandes ging zuerst fast reines Antimonbromür über. Darauf ging bei 51° das Fluorid des Fluorchlorbromacetyls über. Die B. dieser Verb. muſs durch eine sekundäre Rk. des bei der Einw. des Antimonfluorürs auf die Gruppe COCl entstandenen Antimonchlorürs erklärt werden:

$$3CBr_2F\cdot COFl + SbCl_3 = SbBr_3 + 3CClBrF\cdot COF.$$

Daſs diese Rk. erfolgt, geht auch daraus hervor, daſs fast gar kein Antimonchlorür, sondern nur Antimonbromür entstanden war.

Das zweite Prod. der fraktionierten Dest. ist das *Fluorid der Dibromfluoressigsäure*, $CBr_2F\cdot COF$. Es hat Kp. 74,5° und ist eine farblose, stechend riechende Fl., die das Glas nur bei hoher Temperatur angreift. Seine DD. ist die theoretische. Es reagiert sehr heftig mit W. und A. Bei der Einw. des Antimonfluorürs auf Tribromacetylchlorid entsteht ferner das Tribromacetylfluorid und ein Gemenge von Fluoriden und Chloriden anderer substituierter Essigs. Es entsteht also bei der Einw. von Antimonfluorid auf Tribromacetylchlorid neben Derivaten der Dibromfluoressigs. eine ziemlich beträchtliche Menge von Verbb. der Fluorchlorbromessigs. und wahrscheinlich auch der Dibromessigs.

Man erhält das Dibromfluoracetylfluorid auch als Nebenprod. von der Darst. der Chlorbromfluoressigs. Das beste Ausgangsprod. der Darst. von Dibromfluoracetylfluorid ist das Tribromacetylchlorid. Auch hierbei sind die Ausbeuten indes nicht sehr gut, da aus 200 g des Chlorids nur 30 g des Fluorids erhalten werden. Zur Darst. der Dibromfluoressigs. ist es am besten, das Fluorid mit Eis zu behandeln und bei 50—60 mm Druck zu destillieren. Man kann die Dest. sogar in einem Glasgefäſs ausführen, wenn man dieses mit Glasperlen füllt. Die *Dibromfluoressigsäure*,

$CBr_2F \cdot CO_2H$, bildet farblose, hygroskopische Krystalle, F. 26,5°, Kp_{60}. 130°, Kp_{760}. 198°, ll. in W. und A., l. in Ä. und Chlf. In alkoh. Lsgg. entsteht sehr leicht der Ä. der Dibromfluoressigs. Die wss. Lsgg. zersetzen sich beim Kochen unter B. von Dibromfluormethan, CBr_2FH. Die S. ist sehr stark; ihre Salze sind sämtlich in W. ll., beim Erhitzen hinterlassen sie das Bromid des Metalls. Das Natriumsalz, $CBr_2F \cdot CO_2Na$, ist sehr hygroskopisch, all. in W. und A. und krystallisiert am besten aus einem Gemisch von A. und Ä. Das Kaliumsalz, $CBr_2F \cdot CO_2K$, ist all. in W., nicht hygroskopisch und krystallisiert aus A. in schönen Blättchen. Auch das Calciumsalz, $(CBr_2F \cdot CO_2)_2Ca$, ist in W. und A. all. Das Bariumsalz hat 6 Mol. Krystallwasser. Beim Kochen der Salzlsgg. entweicht Kohlens. unter B. von Dibromfluormethan. Der *Dibromfluoressigsäureäthyläther*, $CBr_2F \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, wird am besten erhalten durch Zutropfen des Säurefluorids zur gleichen Menge absoluten A. in der Kälte. Man fällt den Ä. aus der alkoh. Lsg. durch Salzwasser. Er ist eine farblose Fl. von angenehmem, campherartigem Geruch, Kp_{760}. 173°, D^{12}. 1,7851, D^{20}. 1,77097 und der theoretischen DD. Beim Schütteln mit einer gesättigten Lsg. von Ammoniak mi dem Äthyläther erhält man das *Dibromfluoracetamid*, CBr_2FCONH_2. Es krystallisier aus W. in Prismen, ist in W. wl., aber löslicher als das Dichlorfluor- u. das Fluor chlorbromacetamid. Es ist all. in A. und Ä., swl. in k., ll. in w. Chlf., hat F. 136° und sublimiert schon bei 100°.

Die Leitfähigkeit, μ, der Dibromfluoressigs., ihr Dissociationsgrad, m, und die Leitfähigkeit ihres Natriumsalzes sind bei 25,1° in Siemenseinheiten:

V	μ der Säure	$m = \frac{100\mu_v}{\mu_\infty}$	μ des Salzes
4	302,2	83,9	
8	318,9	88,6	
16	330,9	91,9	
32	338,1	93,9	71,7
64	346,9	96,4	73,4
128	351,7	97,4	75,7
256	355	98,9	78
512	358,3	99,5	80,1
1024	359,8	99,7	82,3
∞	(360,1)		84,3

Die Dibromfluoressigs. ist also eine sehr starke S. und stärker als die *Tribromessigsäure*, für die gleichfalls die Leitfähigkeit μ und der Dissociationsgrad m bei 25,2° bestimmt wurden.

V	μ der Säure	$m = \frac{100\mu_v}{\mu_\infty}$	μ des Natriumsalzes
8	290,9	81,2	
16	313	87,7	
32	321,4	89,7	69,4
64	327	91,3	71,4
128	334	93,3	73,5
256	340,5	95,1	75,8
512	345,6	96,6	77,8
1024	350	97,8	80,1
∞	(357,9)		82,1

Eine Zusammenstellung der Dissociationsgrade der verschiedenen trisubstituierten Essigs. ergiebt, daſs die fluorhaltigen SS. am stärksten sind, und zwar die Dibrom-

fluoressigs. stärker als die Chlorbromfluor- und Dichlorfluoressigs. Der Ersatz von Chlor für Brom scheint keinen merklichen Einfluſs zu haben. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **35**. 849—68. Gand.) BODLÄNDER.

Michael v. Sénkowski, *Über Veränderung der Ölsäure bei jahrelangem Aufbewahren*. E. SALKOWSKI (Festschrift zu VIRCHOW's Jubiläum **1891**. 19) hat mitgeteilt, daſs jahrelang aufbewahrte Öls. sich zum Teil in eine krystallinische Modifikation, F. 48°, umwandelt. Durch Bestimmung der Säurezahl, konstanten Ätherzahl, konstanten Verseifungszahl, Jodzahl, Acetylsäurezahl, Acetylätherzahl, Acetylzahl kommt Vf. zu dem Schlusse, daſs die Substanz aus 32,1% Öls., 8,3% Stereolakton, 20,6% Oxystearins. und 39,0% eines unbekannten Restes besteht. Möglicherweise geht die Öls. zunächst in ein Lakton nach folgender Gleichung über:

$$C_nH_{2n+1}-CH=CH-C_nH_{2n}-COOH = C_nH_{2n+1}\cdot CH_2-\underbrace{CH-C_nH_{2n}CO}_{O}$$

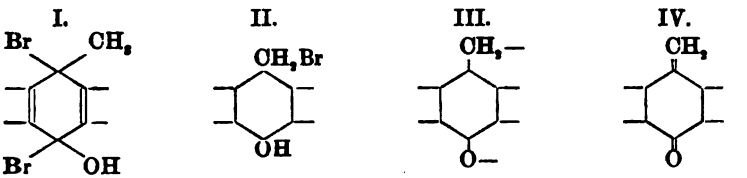
und dieses Lakton unter Wasseraufnahme in die entsprechende Oxys. Jedenfalls nimmt die Öls. beim langen Aufbewahren Sauerstoff, bezw. W. auf. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 434—39. 23/8. 22/6. Berlin. Chem. Lab. des pathol. Inst.) SIEGFRIED.

L. Gigli, *Über einige Chloralacetone*. Sämtliche Verbb. werden durch Vereinigung von überschüssigem, wasserfreiem Chloral mit den betreffenden Ketonen dargestellt. *Acetylacetonchloral*, $CCl_3\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot COH:CH\cdot CO\cdot CH_3$, dicke, glänzende Prismen aus A. oder W., Nadeln aus Bzl. durch Lg., F. 78—79°, zers. sich mit NaOH unter B. von Chlf. *Benzoylacetonchloral*, glasglänzende Krystalle aus Bzl. durch Lg., F. 101—104°, entsteht sowohl bei Verwendung von Benzoylaceton, als auch aus Benzoylessigester. Benzylidenaceton liefert mit Chloral ein öliges Additionsprod., dessen Oxim dagegen ein krystallisiertes, das *Benzalacetonoximchloral*, $CCl_3\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot C(NOH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, glänzende Krystalle aus Bzl. durch Lg., F. 113—114°. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 83—86. 22/8. [21/6.] Pisa. Lab. von Prof. ROB. SCHIFF.) FROMM.

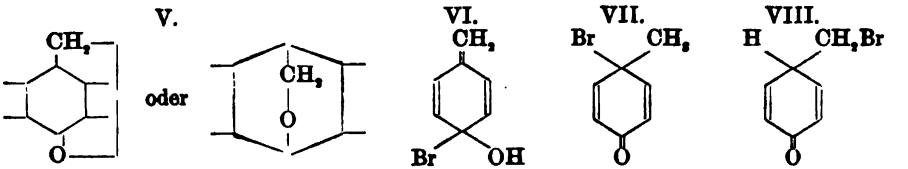
M. C. Schuyten, *Über die Doppelsalicylate von Metall und Antipyrin. II. Mitteilung*. (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique [3] **34**. 933; C. **98**. I. 456.) Ein *Doppelsalicylat von Kupfer und Antipyrin* wurde durch Zusatz von einem Molekül Kupfersulfat zu einer Lsg. von zwei Molekülen Natriumsalicylat u. einem Molekül Antipyrin erhalten. Man darf die Lsgg. nicht zu konzentriert anwenden, weil sonst beim Vermischen ein flockiger Nd. ausfällt. Aus verdünnten Lsgg. setzt sich das Salz langsam in Form grüner, rosettenförmiger Aggregate rhombischer Krystalle ab. Die Krystalle schm. bei 192° unter Zers. Sie sind wl. in W. u. A., haben die Formel $C_{11}H_{12}N_2O\cdot(C_6H_4\cdot OH\cdot CO_2)_2\cdot Cu$ u. sind wasserfrei. Die Lsgg. geben die gewöhnlichen Kupferrkk., woraus folgt, daſs dies Metall nicht in Form komplexer Ionen in dem gel. Salz enthalten ist. Es gelang nicht, ein Doppelsalicylat von Silber u. Antipyrin darzustellen; es fiel nur Silbersalicylat aus. Auch Doppelsalicylate von Gold und Quecksilber wurden nicht erhalten. Das Doppelsalicylat von Zink und Antipyrin entsteht beim Vermischen der verdünnten Lsgg. von Natriumsalicylat und Antipyrin mit Lsgg. von Zinkchlorid oder Zinksulfat. Beim Stehen der verdünnten Lsgg. scheidet sich das Salz $(C_{11}H_{12}N_2O)_2(C_6H_4\cdot OH\cdot CO_2)_2\cdot Zn$ in farblosen Nadeln ab. Sie schmelzen bei 75—76° unter Zers., sind in der Kälte in W., A., Ä. wl., leichter l. in der Wärme, zl. in k. Chlf. Die wss. Lsg. reagiert sauer, ihre Rkk. sind die gewöhnlichen der Zinksalze. In ähnlicher Weise erhält man das *Kadmiumsalz*, $(C_{11}H_{12}N_2O)_2(C_6H_4\cdot OH\cdot CO_2)_2\cdot Cd$. Lange Nadeln, F. 95° unter Zers., wl. in W., etwas leichter in Bzl. und Toluol. Auch dieses Salz giebt in wss. Lsg. die gewöhnlichen Rkk. des Metalls. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **35**. 836—49. [5/2.*] Antwerpen. Privatlab.) BODL.

K. Auwers, *Über Derivate aromatischer β- und δ-Oxyde*. In einer Reihe von Mitteilungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2888. 2902. 2910; **29**. 1095. 1110. 1120.

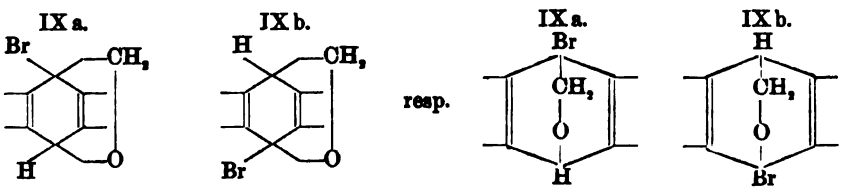
1129. 2329. 2348; **30**. 744. 753; C. **96**. I. 30. 31. 32. 1228. 1229. 1230. 1231; II. 1030; **97**. I. 917. 918.) berichtete Vf. über eigenartige durch Einw. von Brom auf gewisse Phenole und Phenolalkohole entstehende Verbb., welche in Alkalien unl. sind und eine aufserordentliche Reaktionsfähigkeit zeigen. Die entsprechenden Chlor- und Jodverbb. verhalten sich nach den bisherigen flüchtigen Beobachtungen den Bromverbb. im wesentlichen analog. Letztere entstehen: 1. durch Einw. von überschüssigem Brom, mit oder ohne Zusatz von Eg., bei mäfsig erhöhter Temperatur auf Phenole, die in p-Stellung vom Hydroxyl ein Methyl enthalten, z. B. as. o-Xylenol, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,2}(OH)^4$, Pseudokumenol, $C_6H_3(CH_3)_3^{1,2,5}(OH)^4$ etc. Bei o-ständigem Methyl verläuft die Rk. unter Umständen analog, jedoch weniger glatt. — 2. durch Behandeln von o- oder p-Phenolalkoholen in Eg., Chlf., Ä., CS_2 etc. bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom; z. B. Saligenin, $C_6H_4(OH)^1(CH_2OH)^2$, p-Oxybenzylalkohol, $C_6H_4(OH)^1(CH_2OH)^4$. In vielen Fällen läfst sich die Umwandlung der Phenolalkohole in jene alkaliunl. Bromprodd. auch durch Bromwasserstoffs. bewirken (s. u.).



Ableitung der theoretisch möglichen Formeln. 1. Nach der ersten Bildungsweise werden zunächst alle noch vorhandenen Kernwasserstoffatome des betreffenden Phenols durch Brom ersetzt, hierauf findet entweder Anlagerung von Brom oder Substitution eines Wasserstoffatoms in einer Seitenkette statt. Nach der ersten Annahme würde ein Zwischenprod. (I.) entstehen, welches sofort 1 Mol. HBr in einer oder der anderen Weise abspaltet. Bei Annahme der Substitution in der Seitenkette würden primär Substanzen von dem Schema (II.) gebildet werden, worauf Abspaltung von HBr und Wiederanlagerung des letzteren an den Rest (III.) in anderer Weise erfolgt. Die Bindung der bei letzterem frei werdenden Valenzen führt entweder zur Entstehung eines Methylenchinons (IV.) oder eines δ-Oxyds (V.).

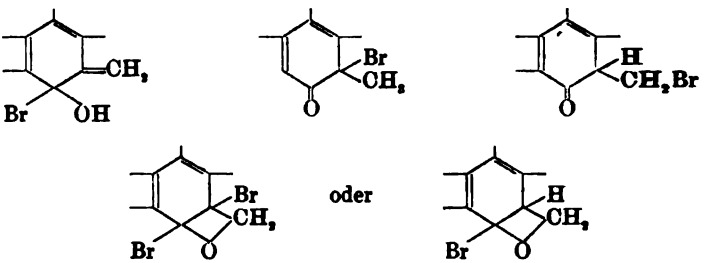


Die Anlagerung von einem Mol. Bromwasserstoff an das Zwischenprod. unter B. des alkaliunl. Körpers kann nun nach der Chinonformel in dreifacher (VI., VII., VIII.), nach der Oxydformel in zweifacher Weise (IXa., IXb.) geschehen.



2. Nach der zweiten Bildungsweise d. h. aus p-Phenolalkoholen und Brom werden zunächst ein oder mehrere Kernwasserstoffatome durch Brom ersetzt, worauf

der sich hierbei entwickelnde Bromwasserstoff die Umwandlung der bromierten Phenolalkohole in Prodd. mit nicht mehr Phenolcharakter bewirkt. Die für letztere hierbei sich ergebenden Formeln sind die gleichen wie jene aus der ersten Bildungsweise entwickelten. — Das Gleiche gilt sinngemäfs für die entsprechenden o-Verbb., für welche man demnach die Wahl zwischen folgenden Formeln hätte:



Diskussion der Formeln. Von den vier in Frage kommenden Formeln — IXa. und IXb. können als eine Formel betrachtet werden — ist zunächst Nr. VI auszuscheiden, da nach ZINCKE die Gruppe $X \cdot \overset{\vee}{C} \cdot OH$, wo X ein Halogenatom bedeutet, nicht existenzfähig zu sein scheint. Eine Substanz nach Formel VIII liefse erwarten, dafs dieselbe in Berührung mit Alkali in die Phenolform übergeht und sich dann in Alkalien löst. Es bleiben somit zur Wahl die von ZINCKE vertretene Formel VII und die vom Vf. vorgeschlagene Formel IX. Nur letztere Formulierung gestattet in allen Fällen eine einheitliche Erklärung, während man bei Benutzung der ZINCKE'schen Formel zur Annahme, zum Teil wenig wahrscheinlicher Zwischenrkk. gezwungen ist. Die ZINCKE'sche Additionshypothese lässt sich auf die Entstehung der alkaliunl. Bromide aus Phenolalkoholen bei milder Einw. von Brom nicht übertragen. Ferner scheint die Thatsache, dafs die Umwandlung in alkaliunl. Halogenderivate bei Phenolalkoholen durch Einleiten von Halogenwasserstoff in ihre essigs. oder alkoh. Lsg. nur dann gelingt, wenn dieselben mindestens ein Bromatom im Kern enthalten, nicht günstig für die von ZINCKE und früher auch vom Vf. hierbei angenommene intermediäre B. eines Methylenchinons. Bromatome im Kern erleichtern Umsetzungen in den Seitenketten in hohem Mafse, und wird daher auch der Austausch des alkoh. Hydroxyls gegen Brom durch Kernbromatome begünstigt; es kommt so zur B. eines Körpers vom Schema II und damit weiter (s. o.) zur Entstehung eines alkaliunl. Bromids. Fehlen aber Bromatome im Kern, so ist die Substitution des Hydroxyls durch Brom schwieriger; es bildet sich statt dessen unter Abspaltung von W. Methylenchinon, welches aber nicht HBr anlagert, sondern sich polymerisiert. — Auch aus den Alkoholäthern der Phenolalkohole entstehen mittels Brom und Halogenwasserstoffsäuren schon in der Kälte die fraglichen Halogenverbindungen, wenn sich ein Halogenatom im Kern befindet oder während der Rk. in den Kern eintreten mufs. Nach Vf. findet hierbei zunächst eine Verseifung oder Spaltung des Ä. statt:

$$C_6H_4(CH_2OCH_3)^1(OH)^4 + HBr = C_6H_4(CH_2Br)^1(OH)^4 + CH_3OH,$$

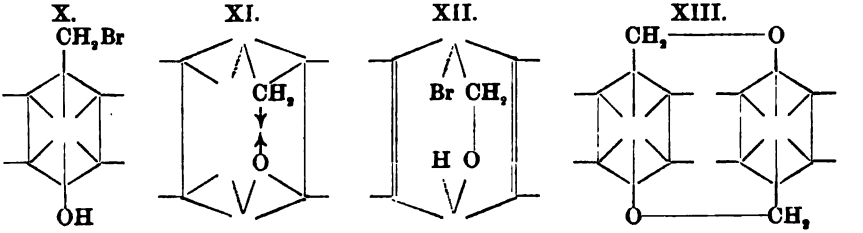
worauf die Umwandlung in das Salz des Oxyds erfolgt. Eine derartige leichte Spaltung der Äther erklärt sich aus der beispiellosen Leichtigkeit der B. derselben, indem sie in manchen Fällen schon durch bloſse Digestion des Phenolalkohols mit Methylalkohol auf dem Wasserbade entstehen. Wie bei Säureestern, so ist auch bei Äthern anzunehmen, dafs leichte B. und leichte Spaltbarkeit Hand in Hand gehen. Die angenommene Verseifung der Äther findet thatsächlich statt, wenn sich das Spaltungsprod. nicht weiter verändern kann, wie z. B., wenn man von den Acetyl-

verbb. der Äther ausgeht. Ohne B. von Prodd. verläuft z. B. folgende Rk. beim Einleiten von HBr unter Kühlung in die essigs. Lsg. der betr. Acetylverb.:

$$C_6(CH_2OCH_3)^1(CH_3)_2^{2,5}Br_2^{3,6}(OC_2H_3O)^4 + HBr = C_6(CH_2Br)^1(CH_3)_2^{2,5}Br_2^{3,6}(OC_2H_3O)^4 + CH_3OH.$$

Die Äther von der Form $(HO)^4C_6H_4 \cdot C^1H_2—O—C^1H_2 \cdot C_6H_4(OH)^4$ werden ebenfalls durch k. HBr glatt in alkaliunl. Bromide umgewandelt. — Beim Kochen der alkaliunl. Bromide mit Säureanhydriden, z. B. Essigsäureanhydrid entstehen nach Vf. und ZINCKE Verbb. der Formel $C_6H_4(CH_2Br)^1(OC_2H_3O)^4$, aus welchen beim Verseifen in saurer Lsg. (mittels HBr-Gas bei ca. 70°, oder mittels Eg. und starker wss. Bromwasserstoffs. bei 70°, oder mittels Eg. und konz. Schwefels. bei 70°) die ursprünglichen Bromide regeneriert werden. Hierbei bilden sich abermals zunächst Phenole von der Form $C_6H_4(CH_2Br)^1(OH)^4$, welche dann in die alkaliunl. Bromide übergehen. Der Verlauf dieser Verseifung und auch jener der Verb. $C_6H_4(CH_2Br)^1(OC_2H_3O)^2$ durch saure Agenzien ist besonders beweiskräftig für die Annahme, daſs Verbb. des Typus $C_6H_4(CH_2X)^1(OH)^4$ und $C_6H_4(CH_2X)^1(OH)^2$ — [X = Cl, Br, J] — überhaupt nicht oder doch nur unter besonders günstigen, vorläufig unbekannten Bedingungen existenzfähig sind — eine Annahme, durch welche sich alle Bildungsweisen der alkaliunl. Bromderivate einheitlich und ungezwungen erklären lassen. Gestützt wird diese Annahme u. a. durch die gegen starke SS. meist sehr empfindlichen o- und p-Phenolalkohole und durch die Thatsache, daſs die Darst. des o- und p-Amidobenzylchlorids bis jetzt noch nicht gelang, was darauf hinweist, daſs aromatische Amine und Phenole mit o- oder p-ständigem CH_2X, wo X ein negativer Substituent ist, im allgemeinen die Neigung haben, ein Mol. S. oder W. abzuspalten. Die relative Beständigkeit derartiger Verbb. hängt von der Natur der Substituenten X ab: halogenierte Substanzen scheinen am wenigsten beständig, hydroxylierte Verbb. erheblich stabiler, Verbb. mit X als Rest einer organischen S. von mittlerer Beständigkeit und Substanzen, welche den Formeln, $C_6H_4(CH_2O \cdot C_2H_3O)^1(OH)^4$ u. $C_6H_4(CH_2O \cdot C_2H_3O)^1(OH)^2$ entsprechen, teils existenzfähig, teils nicht. Der Grund, warum solche Phenole nicht zu existieren vermögen, ist wohl in räumlichen Verhältnissen zu suchen. In den biegsameren Ketten aliphatischer Verbb. können die bei der B. von Oxyden, Laktonen, Anhydriden, Imiden und ähnlichen Substanzen auftretenden Spannungen vielfach so weit ausgeglichen werden, daſs jene Verbb. mit ringförmiger Kette bestehen können.

X. XI. XII. XIII.



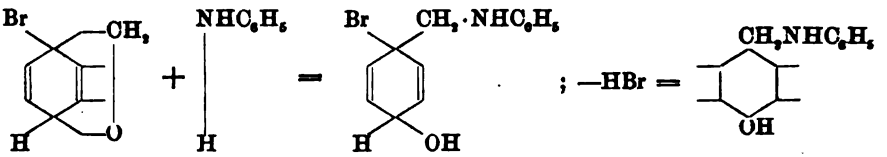
In Benzolderivaten, als Gebilden von wesentlich starrerem Gefüge, wird die Spannung z. B. beim Übergang in ein Oxyd im allgemeinen gröſser sein als bei dem analogen Vorgange in der Fettreihe. Hat sich das Molekül X gebildet, so treten unter Zugrundlage der BAEYER'schen Formel, resp. Berücksichtigung seiner Annahmen über die Ablenkung von Valenzen und die Wirkungsweise der zentrischen Valenzen wegen groſser Annäherung Br und H als HBr aus, Methylen und das Sauerstoffatom suchen in direkte Bindung mit einander zu treten. Hierdurch werden die zentrischen Valenzen der beiden p-ständigen Kohlenstoffatome gleichfalls aus ihrer Lage gelenkt (XI.) und sind nun fähig, einen etwa vorhandenen, geeigneten Körper unter B. eines sym-

metrisch gebauten Moleküls (XII.) mit starker Spannung zu addieren. Kann keine Addition stattfinden, so streben die zentrischen Valenzen in ihre normale Lage zurück, wodurch die Spannung in der Kette zwischen den p-ständigen Kohlenstoffatomen so groſs wird, daſs sie die Anziehungskraft zwischen dem Methylen und dem Sauerstoff überwiegt. Es kommt daher zu keiner Oxydbildung, sondern zwei Moleküle des Oxyds vereinigen sich mit ihren freien Valenzen zu einem Doppelmolekül (XIII.), in welchem keine abnormen Spannungen herrschen, und das daher sehr stabil ist. Analog kann man sich den Übergang der Orthoderivate in β-Oxyde vorstellen.

Diese Auffassung erklärt, warum diese aromatischen Oxyde nur in Form von Salzen existenzfähig sind und sich bei dem Versuche, sie in Freiheit zu setzen, in polymere Prodd. verwandeln.

Das chemische Verhalten der Bromderivate. Nach ZINCKE gehören die fraglichen Verbb. zu den Ketobromiden und -chloriden, nach Vf. sind sie dagegen Salze von Oxyden und daher etwa mit den aliphatischen Oxyden in Parallele zu setzen. Die Fähigkeit der Alkylenoxyde, sich mit den Elementen verschiedener Verbb. zu vereinigen, erscheint bei den analogen aromatischen Substanzen wegen der infolge stärkerer Spannung leichteren Sprengbarkeit der Oxydbindung wesentlich gesteigert.

1. Verhalten gegen Jodkalium. Die betr. Bromide sind ohne Wirkung auf Jodkalium in essigs. Lsg., d. h. sie scheiden nicht, wie die Ketohaloide, hierbei Jod aus. — 2. Verhalten gegen Alkohole. Die neuen Bromide geben mit kaltem Methyl- oder Äthylalkohol im Gegensatz zu den ZINCKE'schen Ketohaloiden alkalilösliche Alkoholäther der entsprechenden Oxyalkohole unter Verlust von einem Molekül Bromwasserstoff. Hierbei wird sich zunächst ein Molekül Alkohol unter Sprengung des Oxydringes anlagern und dann resp. gleichzeitig HBr, zu dessen Anlagerung nach Lösung der Oxydbindung kein Grund mehr vorhanden ist, abspalten. Bei Anwendung höherer Alkohole bilden sich in langsamer Rk. neben den Äthern hochschm., alkaliunl., vermutlich bimolekulare Substanzen von der Form XIII. — 3. Verhalten gegen Wasser. Die Bromide werden in acetonischer Lsg. durch W. nicht nur in der Siedehitze (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2891. 2915; C. **96**. I. 30. 32.) sondern, was bei einem ZINCKE'schen Ketohaloid nicht bekannt ist, auch schon in der Kälte in Phenolalkohole verwandelt. Bei geeignetem Mischungsverhältnis zwischen Aceton und W. wird letztere B. fast vollständig vermieden; es wirkt das W. dann dissociierend, spaltet HBr ab, und es treten entweder je zwei Moleküle zu alkaliunl. Kondensationsprodd. zusammen, oder es entsteht durch Wanderung eines Wasserstoffatoms und Zusammenlagerung der Reste ein alkalil. Stilbenderivat, $(HO)^4C_6H_4 \cdot C^1H{=}C^1H \cdot C_6H_4(OH)^4$. — 4. Verhalten gegen Soda und Natronlauge. Durch Einw. von Alkalien auf die festen ungelösten Bromide findet in der Kälte Abspaltung von Bromwasserstoff und Entstehung der freien Oxyde statt, welche sich zu Gemischen von alkalil. Stilbenderivaten und isomeren alkaliunl. Kondensationsprodd. umwandeln. — 5. Verhalten gegen organische Basen. Entsprechend dem Äthylenoxyd und seinen Homologen verbinden sich die aromatischen Oxyde mit primären und sekundären Aminen, nur wird hier noch ein Molekül S. abgespalten:



Eine ähnliche Rk. findet zwischen Ketohaloiden und Aminen nicht statt. Bei Anwendung eines aliphatischen primären Amins reagiert 1 Mol. mit 2 Mol. des aroma-

tischen Oxyds unter B. von Substanzen der Formel $(HO)^4C_6H_4 \cdot C^1H_2 — NR — C^1H_2 \cdot C_6H_4(OH)^4$. Tertiäre Basen wirken je nach ihrer Konstitution sehr verschiedenartig auf die Bromide. — 6. Verhalten gegen Alkalisulfide. Wss. Lgg. von Natriumsulfid oder -hydrosulfid lösen die Bromide meistens leicht unter B. von Sulfiden von Phenolmerkaptanen $(HO)^4C_6H_4 \cdot C^1H_2—S—C^1H_2 \cdot C_6H_4(OH)^4$. — 7. Verhalten gegen Reduktionsmittel. Naszenter Wasserstoff reduziert die Bromide glatt zu Bromphenolen. — 8. Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Beim Kochen der o- oder p-Bromide mit Essigsäureanhydrid resultieren Substanzen von den allgemeinen Formeln $C_6H_4(CH_2Br)^1(OC_2H_3O)^2$, resp. $C_6H_4(CH_2Br)^1(OC_2H_3O)^4$, also Säureester der in freiem Zustande nicht existenzfähigen Phenole. Hierbei wird zunächst 1 Mol. Essigsäureanhydrid unter Sprengung der Oxydbindung, B. einer Diacetylverb. angelagert und Bromwasserstoff abgespalten, worauf letzterer das Diacetat zum größten Teil in eine bromierte Monoacetylverb. umwandelt. Die Konstitution letzterer Acetylverbb. ergiebt sich aus folgendem: α. Beim Kochen der Acetylverbb. in essigs. Lsg. mit Natriumacetat oder beim Digerieren derselben in Bzl.-Lsg. mit Silberacetat entstehen annähernd quantitativ Diacetylverbb., welche mittels alkoh. Kali in Phenolalkohole von der Konstitution $C_6H_4(CH_2OH)^1(OH)^4$ übergeführt werden. Aus letzteren werden die Diacetylverbb. $C_6H_4(CH_2O \cdot C_2H_3O)^1(OC_2H_3O)^4$ mittels Essigsäureanhydrid zurückgewonnen. — β. Aus den Diacetylverbb. (Lsg. in Essigs.) werden die bromierten Acetylverbb., z. B., $C_6H_4(CH_2Br)^1(OC_2H_3O)^4$, mittels HBr-Gas bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur regeneriert. Die frühere Angabe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 752; C. **97**. I. 917), daß sich hierbei Brom anlagert, war eine irrige. — γ. Mittels Eg. und starker Bromwasserstoffs. oder Schwefels. werden bei ca. 70° die alkaliunl. Oxydbromide zurückgebildet. — δ. Beim Kochen (einige Augenblicke) der bromierten Acetylverbb. mit Zinkstaub und Eg. wird das in der Seitenkette befindliche Bromatom herausgenommen, wobei nur im Kern bromierte, synthetisch darstellbare Acetylverbb. von Phenolen resultieren. — ε. Durch Digestion mit Piperidin in Bzl.-Lsg. werden die bromierten Acetylderivate unter gleichzeitiger Bildung von bromwasserstoffs. Piperidin in acetylierte Piperidoverbb. $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_5H_{10})^1(OC_2H_3O)^4$ übergeführt. Letztere entstehen auch beim Kochen der aus Oxybromiden und Piperidin erhältlichen alkalil. Piperidinderivate, $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_5H_{10})^1(OH)^4$ mit Essigsäureanhydrid:

$$C_6H_4(CH_2Br)^1(OC_2H_3O)^4 + 2NH \cdot C_5H_{10} = C_6H_4(CH_2 \cdot NC_5H_{10})^1(OC_2H_3O)^4 + C_5H_{10}NH \cdot HBr;$$

$$C_6H_4(CH_2NC_5H_{10})^1(OH)^4 + (C_2H_3O)_2O = C_6H_4(CH_2 \cdot NC_5H_{10})^1(OC_2H_3O)^4 + C_2H_4O_2.$$

Die acetylierten Piperidoverbb. werden mittels alkoh. Kali in letztere alkalil. Piperidokörper verwandelt. — ζ. Mit Anilin statt des Piperidins angestellte Verss. beweisen dasselbe. — η. Mittels alkoh. Alkali (gelindes Erwärmen) werden die bromierten Acetylverbb. in Alkoholäther der betr. Phenolalkohole umgewandelt:

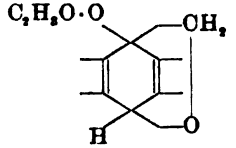
$$C_6H_4(CH_2Br)^1(OC_2H_3O)^4 + C_2H_5OH + NaOH = C_6H_4(CH_2OC_2H_5)^1(OH)^4 + C_2H_4O_2 + NaBr.$$

Die gleichen Verbb. (unter Umständen vermengt mit deren Acetylverbb.) entstehen beim Erhitzen (Rohr) der gebromten Acetate mit Alkohol. — Unter Zugrundlegung der Zincke'schen Ketonformel bietet die Erklärung der B. der betr. Acetylverbb. große Schwierigkeiten, während sich dieselbe aus der Oxydnatur der Bromide ungezwungen ergiebt.

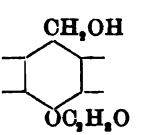
Konstitution der aus Oxydbromiden und Natriumacetat entstehenden Monoacetylverbindungen. Die von Zincke den alkaliunl. Acetaten beigelegte Formel ist nicht richtig, indem diese Acetate den Bromiden analog konsti-

tuiert sind. Dieselben erscheinen daher als essigs. Salze von Oxyden von dem Konstitutionsschema (XIV.)

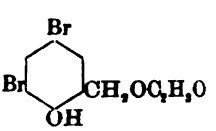
XIV.



XV.



XVI.



Direkt beweisend hierfür ist ihre B. durch kurzes Kochen von Phenolalkoholen mit Essigsäureanhydrid, wobei entgegen der Ansicht von E. H. TRIPP (Diss. Marburg 1897) unmöglich eine Verb. von der Konstitution (XV.) entstehen kann. Zur Acetylierung eines Phenols bedarf es einer längeren Einw. des Anhydrids, während dagegen primäre Alkohole mit größter Leichtigkeit acetyliert werden. Es bildet sich daher zunächst die unbeständige Monoacetylverb. $C_6H_4(CH_2O.C_2H_3O)^1(OH)^4$, welche analog der Bromverb. (X.) Essigs. abspaltet und in die Verb. (XIV.) übergeht. Ein Unterschide von den Bromverbb. der Form X. besteht nur darin, daſs letztere ausnahmslos nicht existenzfähig sind, während von den Acetylverbb. nur gewisse sich umlagern, andere dagegen beständig sind. Zu letzteren gehört die *Monoacetylverbindung des Dibromsaligenins* (XVI.) (ll. in verd. k. Natronlauge; beim sofortigen Ansäuern der Lsg. unverändert wieder ausgeschieden). Für den Grad der Beständigkeit dieser Verbb. ist die chemische Natur des negativen Substituenten in der Seitenkette maſsgebend. — Kann bei der Einw. von Natriumacetat auf die alkaliunl. Bromide durch Anlagerung von Essigs. und Abspaltung von HBr eine existenzfähige, normale Monoacetylverb. gebildet werden, so nimmt die Rk. den Verlauf:

$$C_6H_4HBrOCH_2 + NaC_2H_3O_2 = C_6H_4(CH_2OC_2H_3O)^1(OH)^2 + NaBr.$$

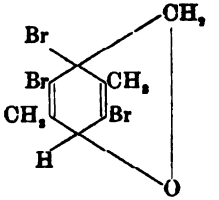
Wäre aber die eventuell entstehende Acetylverb. nicht existenzfähig, so wird durch einfache Wechselzers. das bromwasserstoffs. Oxyd in essigs. Oxyd übergeführt. Die erstere Rk. tritt bei den Derivaten des Saligenins, die letztere bei jenen des Pseudocumenols, Mesitols etc. ein. Glatt verläuft die Umwandlung der Bromide in Acetate nur in Ggw. überschüssiger Essigs. — Einerseits sollten ferner nach der ZINCKE'schen Formel die Monoacetylverbb. in ihrem chemischen Verhalten den Diacetylverbb. der Phenolalkohole ähneln, was nicht der Fall ist, und andererseits spricht sich die Analogie der Konstitution zwischen den Bromhydraten und Acetaten in dem chemischen Verhalten beider Reihen von Verbb. aus. — Verss., zum Vergleiche Körper von dem ZINCKE'schen Schema darzustellen, gelangen in einem Falle, indem durch partielle Verseifung einer Diacetylverb. eine Monoacetylverb. (F. 122° statt 114°, resp. 95—96°; unl. in Alkalien) von der Formel $C_6(CH_2OH)^1(CH_3)_2^{3,5}Br_2^{2,6}(OC_2H_3O)^4$ erhalten wurde, welche weder mit der aus Dibrompseudocumenolbromid und Natriumacetat entstehenden Verb. (F. 114°) noch mit dem isomeren aus dem entsprechenden Oxydkörper und Essigsäureanhydrid gewonnenen Körper (F. 95—96°) identisch ist.

Hinsichtlich der Nomenklatur der betreffenden Bromide bezeichnet Vf. dieselben als Anhydroverbb. der entsprechenden Oxyalkohole. Die Verb. (XVII.) ist dann das *Bromhydrat des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols*, indem Vf. die Verb. $C_6(CH_2OH)^1(CH_3)_2^{3,5}Br_2^{2,6}(OH)^4$ Dibrom-p-oxypseudocumylalkohol nennt. Es wird nämlich bei den Namen der Phenolalkohole immer auf den Namen des zu Grunde liegenden KW-stoffes zurückgegangen.

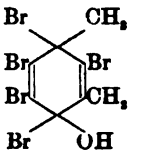
Höher bromierte Derivate aromatischer Oxyde. Von höher bromierten Prodd., welche wegen des gleichen, chemischen Charakters gleichfalls als Derivate von Oxyden aufgefaſst werden können, erhielt Vf. zuerst aus dem asymmetrischen m-Xylenol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1103. 1129. 2348; C. **96**. I. 1228. 1231; II.

1030) ein Pentabromderivat, für welches früher irrtümlich die Formel (XVIII.) aufgestellt wurde. Auch andere Phenole, wie das as. o-Xylenol, das Pseudocumenol liefern derartige hochbromierte Derivate, deren Konstitution noch nicht feststeht.

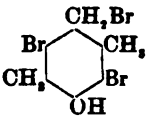
XVII.



XVIII.



XIX.

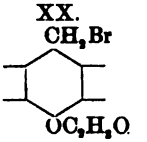


Dieselben werden schon in der Kälte durch Alkohole, Basen etc. in alkalil. Verbb. umgewandelt, gehören also nicht zu den ZINCKE'schen Ketobromiden, sondern zu der Körpergruppe, deren typischer erster Vertreter das Tribromderivat des Pseudocumenols ist.

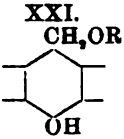
Das alkalilösliche isomere Tribromderivat des Pseudocumenols. Einem früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1120. 2338. 2347; C. **96**. I. 1229; II. 1030) bei der Darst. des Bromids des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols als Nebenprod. in geringer Menge auftretenden Körper war wegen seines Phenolcharakters etc. die Formel (XIX.) zugewiesen worden. Hiermit schwer vereinbar ist die Indifferenz sämtlicher Bromatome, ferner die Beobachtung, daſs Phenole obiger Formel in der Regel nicht existenzfähig zu sein scheinen, und sind daher noch weitere Unterss. nötig: Die *Acetylverbindung* (F. 122°) desselben ist von der aus dem alkaliunlösl. Tribromderivat des Pseudocumenols mittels Essigsäureanhydrid erhaltenen Acetylverb. (F. 161°) verschieden.

Bimolekulare Umwandlungsprodukte der Acetylverbb. des Schemas XX. Läſst man auf die Acetylverbb. von der Form (XX.) Alkali in äquimolekularer Menge einwirken (Kochen), so scheiden sich unter Abspaltung von einem Molekül HBr wl., schön krystallisierende Körper aus, die wohl bimolekular, aber keine Stilbenderivate sind. Dieselben werden durch gelindes Erwärmen mit alkoh. Kali glatt in die monomolekularen Verbb. (XXI.) verwandelt.

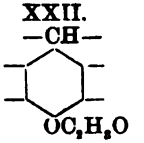
XX.



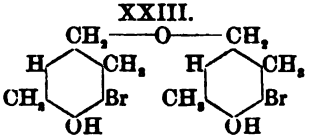
XXI.



XXII.



XXIII.



Weitere Unterss. ergaben, daſs Verbb. von der Konstitution XX. mittels HBr Reste der Form (XXII.) liefern, die sich in irgend einer Form zu bimolekularen Komplexen vereinigen, die wieder äuſserst leicht durch alkoh. Alkali in monomolekulare Verbb. gespalten werden.

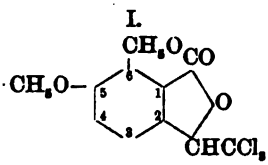
Über isomere Dibrom-p-oxymesitylalkohole. Eine Ausnahme von der Regel, daſs die alkaliunlösl. Oxydbromide in h. Acetonlsg. mit W. Phenolalkohole liefern, macht das Bromhydrat des Monobromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols, welches mit Aceton u. W. nicht den Phenolalkohol, sondern dessen Äther (XXIII.) liefert. Da nun derartige Phenolalkohole meist sehr leicht in solche Äther übergehen, so ist die B. des obigen nicht auffallend. Weit eigentümlicher ist, daſs durch Behandeln des Tribromderivates des Mesitols mit Aceton und W. in der Regel zwei somere, alkalil. Verbb. (FF. 252° und ca. 190°) entstehen, welche in einander übergeführt werden können. Die hochschm. Verb. wandelt sich schon beim kurzen

Kochen mit Bzl. in die bei 190° schm., und letztere beim raschen Erhitzen auf ca. 190° unter lebhaftem Aufschäumen in die bei 250° schm. um. Es scheint somit, als ob der Dibrom-p-oxymesitylalkohol, $C_6(CH_2OH)^1Br_2^{2,6}(CH_3)_2^{3,5}(OH)^4$, in zwei, in einander umwandelbaren Formen existieren kann, von welchen die stabilere die niedrig schm. ist. Ausschließlich entsteht letztere, wenn man den Phenolalkohol durch Verseifung seiner Diacetylverb. darstellt. Durch Bromwasserstoff werden beide Verbb. in das Bromid des Dibromanhydro-p-oxymesitylalkohols zurückverwandelt. (LIEBIG's Ann. **301**. 203—66. [16/6.].) WACHTER.

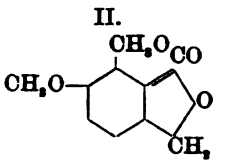
Francesco Zanardi, *Silbersulfophenat.* Das Silbersalz der p-Phenolsulfos. soll zu antiseptischen Zwecken verwendet werden und bildet Nädelchen, l. in 2 Tln. W. Vf. findet es am vorteilhaftesten, das Bariumsalz der Sulfos. durch die berechnete Menge von H_2SO_4 zu zerlegen und die freie Sulfos. auf Ag_2CO_3 einwirken zu lassen. (Annali Chim. Farm. **1898**. 347—40. Bologna. Univ.-Lab. f. pharm. Chem.) FROMM.

Paul Fritsch, *Über das Kondensationsprodukt des Chlorals mit 2,3-Dimethoxybenzoësäuremethylester und eine Synthese des Mekonins.* Im Anschluß an seine frühere Arbeiten über die Kondensationsprodd. des Chlorals mit den alkylierten m-Oxy- und s-Dioxybenzoësäureestern versuchte Vf., durch Kondensation von Chloral mit 2,3-Dimethoxybenzoësäureester zu dem 5,6-Dimethoxytrichlormethylphtalid von der Konstitution I. zu gelangen. Damit war eine Synthese des Mekonins gegeben, das nach WEGSCHEIDER als 5,6-Dimethoxyphtalid (II.) anzusehen ist.

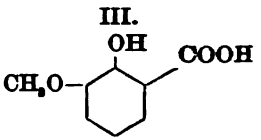
I.



II.

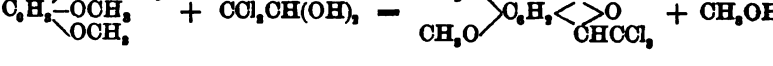


III.



Experimenteller Teil. I. Darstellung des 2,3-Dimethoxybenzoësäuremethylesters. a. Guajakolcarbonsäure. Vf. fand, daß die *Guajakolcarbonsäure*, entgegen den Angaben der Patentschrift, nur mit 1 Mol. H_2O krystallisiert u. bei 152° schm. Ihre Konstitution zu III. folgt einmal daraus, daß sie, wie alle o-Oxybenzolcarbonss., mit $FeCl_3$ sich blau färbt, und die FF. der aus ihr gewonnenen Dimethoxybenzoës. und ihres Dimethylesters verschieden sind von denen der Veratrums. (3,4-Dimethoxybenzoës.). — b. 2-Oxy-3-methoxybenzoësäuremethylester, $C_6H_3\begin{cases}COOCH_3\\OH\\OCH_3\end{cases}$. Durch Esterifizieren der Guajakolcarbons. Aus Methylalkohol konzentrisch gruppierte Nadeln, F. 63°. — c. 2,3-Dimethoxybenzoësäuremethylester. Das *Kaliumsalz* des 2-Oxy-3-methoxybenzoësäuremethylesters, $(CH_3CO_2)(CH_3O)C_6H_3OK$, wurde mit einem Überschuß an CH_3J im Einschmelzrohr mehrere Stunden auf 140° erhitzt, das Reaktionsprod. mit Ä. extrahiert. Glasglänzende, tafelförmige Krystalle, F. 47°, Kp_{50}. 184—185°.

II. Kondensation des Chlorals mit 2,3-Dimethoxybenzoësäuremethylester zu 5,6-Dimethoxytrichlormethylphtalid. Molekulare Mengen an Ester und Chloralhydrat werden mit der fünffachen Menge konz. H_2SO_4 in verschlossenen Gefäßen 4—5 Tage unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Die Rk. verläuft in folgendem Sinne:



Das *5,6-Dimethoxytrichlormethylphtalid*, sternförmig gruppierte Nadeln, F. 104°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., swl. in Lg., läfst sich in eine dimethoxylierte Phtals. umwandeln; damit ist die Richtigkeit der oben aufgestellten Gleichung erwiesen.

III. Verseifung des 5,6-Dimethoxytrichlormethylphtalids. 5 g Phtalidderivat werden mit der 5—6-fachen Menge 20%ig. NaOH bei etwa 50° digeriert, bis Lsg. eingetreten war; die alkal. Lsg. wurde mit kons. HCl angesäuert. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich harte Kryställchen der *Säure* von der Formel $C_{11}H_{12}O_7$, sll. in W., unl. in organischen Solvenzien, ab. *Bariumsalz*, $(C_{11}H_9O_6)_2Ba + 4H_2O$, lange, verfilzte Nadeln, leitet sich von einer um $1H_2O$ ärmeren S. $C_{11}H_{10}O_6$ ab, die vielleicht die eigentlich erwartete *5,6-Dimethoxyphtalidcarbonsäure* ist, während der Säure $C_{11}H_{12}O_7$ Vf. die Konstitution einer *2-Carboxyl-3,4-dimethoxymandelsäure* zuschreibt.

IV. Synthese des Mekonins. Kleine Mengen der S. $C_{11}H_{12}O_7$ wurden in engwandigen Reagensgläsern über kleiner Flamme erhitzt; unter gleichzeitiger Verkohlung sublimiert ein Teil in Form farbloser, öliger Tropfen, die bald krystallinisch erstarren. Aus h. W. scheiden sich glänzende Nadeln ab, die bei 101—102° schm., genau, wie ein aus Opium hergestelltes Mekoninpräparat. Oxydiert lieferte die Base die *Dimethoxyphtalsäure*, die durch ihr Anhydrid (Hemipinsäureanhydrid), F. 166°, identifiziert wurde.

Vf. weist zum Schlufs auf die Beziehungen zwischen Mekonin und Hydrastin hin; letzteres kann angesehen werden als Hydrohydrastinin, in dem ein H durch Mekonyl, bezw. als Mekonin, in dem ein H durch Hydrohydrastinyl ersetzt ist. (LIEBIG's Ann. **301**. 352—61. 13/8. Pharm.-chem. Inst. Univ. Marburg.) ROTH.

Niccolò Rizzo, *Über die o-Phenylthiohydantoinsäure.* Die Konstitution der sogen. Phenylthiohydantoins. von JÄGER hat Vf. vor kurzem (vgl. S. 296) ermittelt. In der vorliegenden Arbeit wird die Formel der *o-Phenylthiohydantoinsäure* von P. MEYER festgestellt und entsprechend den Angaben jenes Autors gefunden. Die fragliche S. entsteht aus Phenylthioharnstoff u. chloressigsaurem Ammonium:

$$C(NH)(SH)(NN\cdot C_6H_5) + Cl\cdot CH_2\cdot COONH_4 = NH_4Cl + C(NH)(S\cdot CH_2\cdot COOH)(NH\cdot C_6H_5).$$

Die S. wird durch W. bei 150° in Phenylthiohydantoin verwandelt u. liefert bei der Behandlung mit Benzoylchlorid u. NaOH *Benzoylphenylcyanamid*, $N:C\cdot N(C_6H_5)CO\cdot C_6H_5$, Nädelchen aus A., F. 124° (vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1302; C. **95**. II. 111) nach den Gleichungen:

$$C(NH)(SCH_2COOH)(NH\cdot C_6H_5) = HS\cdot CH_2\cdot COOH + N:C\cdot NH\cdot C_6H_5,$$

$$N:C\cdot NH\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot COCl = HCl + N:C\cdot N<\begin{matrix}C_6H_5\\CO\cdot C_6H_5\end{matrix}.$$

Bei der Einw. von Chloracetamid oder Chloressigester auf alkal.-alkoh. Lsgg. von Phenylthioharnstoff entstehen höchst wahrscheinlich intermediär Amid und Ester der Phenylthiohydantoinsäure, verwandeln sich aber sofort unter Abspaltung von NH_3 oder A. in *Phenylthiohydantoin*. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 68—71. 22/8. [4/7.] Messina. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) FROMM.

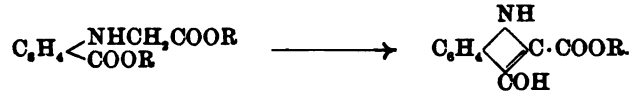
G. Plancher, *Über die Methylierung der Indole.* (Gaz. chim. ital. **28**. II. 30 bis 39. — C. **98**. II. 297.) FROMM.

A. Piccinini, *Einwirkung einiger Alkyljodide auf das α-Methylindol in alkalischer Lösung.* Methylketol wird durch Jodmethyl in 20%iger KOH bei 40° in

12 Stdn. in das sogen. *Pentamethyldihydrochinolin* übergeführt. Wird die Rk. schon nach 3 Stdn. unterbrochen, so kann auch das sogen. *Trimethyldihydrochinolin* nachgewiesen werden. Wird dieselbe Rk. mit Jodäthyl beim Kp. desselben angestellt, so entstehen keine pentaalkylierte Verbb., sondern die schon von CIAMICIAN und Vf. beschriebenen Basen $C_{13}H_{17}N$, Pikrat F. 189—190°, und $C_{13}H_{16}NC_2H_5$, Pikrat F. 118 bis 119°. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 87—90. 22/8. [22/7.] Bologna. Univ.-Lab. f. allgemeine Chemie.) FROMM.

A. Piccinini und **G. Camozzi**, *Verhalten des Dihydro-α-methylindols bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure.* In der Hoffnung, eine Oktohydroverb. zu erhalten, behandeln Vff. das Dihydromethylindol mit HJ u. Phosphor bei 240°, erhalten aber neben geringen Mengen einer nicht näher charakterisierten Base das noch unbekannte *o-Propylanilin*, Kp. 219°, dessen Chlorhydrat, $C_9H_{13}N \cdot HCl$, bei 173°, dessen Pikrat, $C_9H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bei 151° schmilzt. Durch die Reduktion ist also der Indolring unter B. einer primären Base geöffnet worden. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 91—97. 22/8. [22/7.].) FROMM.

D. Vorländer und **R. von Schilling**, *Darstellung von Indoxylsäureestern.* Während BLANK (vgl. S. 412) Indoxylsäureester durch Erhitzen von Anilinmalonester auf höhere Temperatur gewinnt, benutzen Vff. zu ihrer Darst., analog der HEUMANN'schen Indoxylsynthese, die *Dialkylester der Penylglycin-o-carbonsäure.* Bei gelindem Erwärmen mit Natriumalkoholat gehen dieselben in Indoxylsäureester über:



Experimenteller Teil. Dialkylester der Phenylglycin-o-carbonsäure. 20 g S. werden 8 Stdn. mit 200 ccm absol. A. und 15 ccm reiner konz. H_2SO_4 gekocht, die erkaltete Mischung in einen Brei von Eis, überschüssiger Krystallsoda u. W. gegossen. 10—15 g Dialkylester werden gefällt, der übrige Teil der S., in Form der Alkylesters. in der alkal. Fl. gel., noch einmal esterifiziert. Die Dialkylester, in Bzl., Lg. etc. gel., fluoreszieren blauviolett u. sind mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. — *Dimethylester*, $C_{11}H_{13}NO_4$, lange, schmale Blättchen, F. 97°. — *Diäthylester*, $C_{13}H_{17}NO_4$, F. 75°.

Indoxylsäureester. Zu einer Lsg. von 10 g rohem, aber trockenem Dialkylester in 60 ccm wasserfreiem Bzl. oder Ä. wird eine Lsg. von 1,7 g Na in 10—15 ccm absolutem A. hinzugegeben. Nach ½-stündigem Erwärmen wird die Mischung mit W. durchgeschüttelt, beim Einleiten von CO_2 scheidet sich dann aus der wss. alkal. Lsg. der Indoxylsäureester krystallinisch aus (Ausbeute etwa 50% vom Gewichte des angewandten Esters). Die als Nebenprodukt auftretenden Esterss. (*Methylestersäure*, F. etwa 180°) lassen sich durch Esterifizierung in das Ausgangsmaterial verwandeln. Die Indoxylsäureester, aus Acetonw. oder aus A., weiße, prismatische Krystalle, zers. sich gegen 200°. Ihre wss.-alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ vorübergehend grün, dann entsteht ein gelber Nd.; ihre Lsg. in k. konz. H_2SO_4 ist farblos, nimmt beim Erhitzen im Wasserbade die dunkelblaue Farbe der Indigosulfons. an. Die Ester sind l. in NaOH, NH_3 u. überschüssiger Sodalsg. — *Methylester*, $C_{10}H_9NO_3$, F. 155 bis 157°. — *Äthylester*, $C_{11}H_{11}NO_3$, F. 116°. (LIEBIG's Ann. **301**. 349—52. 13/8. Chem. Inst. Univ. Halle.) ROTH.

A. Piccinini, *Darstellung und Eigenschaften des Pentamethyldihydrochinolins aus Indolen.* Die wesentlichen Thatsachen der vorliegenden Arbeit sind bereits in dem Referat nach Atti R. Accad. dei Lincei Roma auf S. 542: *„Studien über die Konstitution u. einige Reaktionen der Basen, welche aus Indolen durch Methylierung*

entstehen" gegeben. Nachzutragen ist, daſs das *Pikrat des sogenannten Pentamethyldihydrochinolins*, $C_{14}H_{19}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, goldgelbe Blättchen, bei 128—129° schm., ferner, daſs das *flüssige Hydroxyd*, $C_{13}H_{16}NCH_3 \cdot CH_3OH$, aus Pentamethyldihydrochinolinjodmethylat ein Chloroaurat, $C_{15}H_{19}N \cdot AuCl_4$, F. 142—145° (früher 144 bis 146°), und ein Pikrat, F. 121—122° (früher 159—160°), liefert. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 40—51. 22/8. [4/7.] Bologna. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

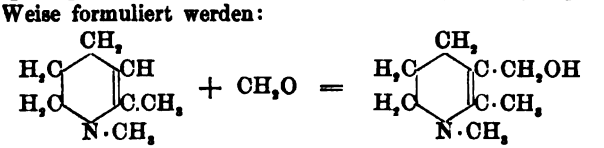
A. Piccinini, *Neuer Beitrag zu den Studien über die Konstitution der Hydrochinoline aus Indolen.* Die wesentlichen Resultate dieser Arbeit hat Vf. schon früher in Atti R. Accad. dei Lincei Roma (vgl. S. 542) unter dem Titel: „*Studien über die Konstitution u. einige Reaktionen der Basen, welche aus Indolen durch Methylierung entstehen*" veröffentlicht. Das linksdrehende *Dimethyltetrahydrochinolin*, $C_{11}H_{15}N$, bildet ein Chlorhydrat, F. 203—204°, und zeigt $[\alpha]_D = -15{,}6°$. Durch besondere Verss. erweist Vf., daſs bei der Dest. von *α-Methyldihydroindolchlorhydrat* über Zinkstaub neben Methylketol auch eine gewisse Menge von *Chinolin* entsteht, u. vermag so nachzuweisen, daſs die Dest. über Zinkstaub und die B. von Chinolinverbb. aus den in Frage stehenden Prodd. bei dieser Dest. nicht als Beweis ihrer Hydrochinolinkonstitution angesehen werden kann. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 51—67. 22/8. [4/7.] Bologna. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

A. Ladenburg, *Synthetische Alkine der Pyridin- und Piperidinreihe.* Wie Vf. schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2583; C. **89**. II. 987) fand, addieren sich unter gewissen Bedingungen die Aldehyde direkt an die Pyridinbase unter B. von sauerstoffhaltigen Basen mit Alkoholfunktion, die zu den Alkinen gehören, z. B.:

$$C_5H_4NCH_3 + CH_2O = C_5H_4NCH_2CH_2OH.$$

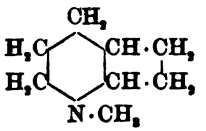
Von letzterer Verb. — dem Pikolylalkin — muſste man durch Addition von sechs H-Atomen zu dem Pipekolylalkin gelangen, welches durch Methylierung am Stickstoff und Abspaltung von zwei H-Atomen einen dem Tropin identischen oder isomeren oder jedenfalls sehr nahen Körper $C_8H_{15}NO$ liefern muſste. Die Unterss. ergaben nun, daſs man auf diesem Wege zu dem Tropin, Conhydrin, Pseudoconhydrin etc. wohl ähnlichen Körpern gelangt; eine Synthese eines Alkaloids, d. h. eines in der Natur vorkommenden basischen Körpers mit mindestens einem Atom N in einem cyklischen System wurde aber nicht erreicht. Diese Verbb. erhielten ein neues Interesse, als es LIPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2197; C. **92**. II. 417) gelang, einen Körper von der gleichen Zus. wie Methyl-α-pipekolylalkin darzustellen, der nach den Unterss. des Vf's. nicht, wie LIPP glaubte, mit letzterem identisch, sondern demselben strukturisomer ist. Es wurde nun vom Vf. und seinen Schülern KRÜGEL, THEODOR, BRANDT, MEISSNER und ROSENZWEIG eine Reihe analoger Körper sowohl nach der Methode des Vf's. als auch nach jener von LIPP dargestellt u. auch deren Isomerie festgestellt. Die Unrichtigkeit der Strukturformeln der LIPP'schen Körper ergab sich nun durch Abbau der LIPP'schen Base und Umwandlung in eine bekannte Pyridinbase mit feststehender Struktur, wodurch Vf. zugleich die Konstitution der betreffenden Verbb. definitiv nachwies. Durch Anlagerung von zwei H-Atomen an die LIPP'sche Base resultiert eine von N-Methyl-α-äthylpiperidin verschiedene Base, welche durch Entmethylieren und Dest. des Chlorhydrats der gewonnenen sekundären Base mit Zinkstaub β-Äthylpyridin und nicht α-Äthylpyridin lieferte.

Die Anlagerung von Formaldehyd an das N-Methyltetrahydropikolin muſs also in folgender Weise formuliert werden:

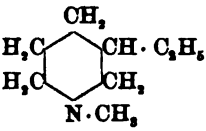


und ist daher der von LIPP N-Methyl-Δ^2-tetrahydro-α-oxäthylenpiperidin genannte Körper als N-Methyl-α-Δ^2-pipekoleïn-β-alkin zu bezeichnen. Aus diesem entsteht durch Aufnahme zweier Wasserstoffatome das N-Methyl-α-pipekolin-β-alkin, aus diesem bei der Wasserabspaltung das N-Methyl-α-β-äthylenpiperidin von der angenommenen Strukturformel (I.), welches durch längere Behandlung mit Zinn u. Salzs. 2H unter B. von fast ausschliefslich N-Methyl-β-äthylpiperidin (II.) aufnimmt. Warum hierbei nur Spuren von N-Methyl-α-äthylpiperidin oder N-Methyl-α-β-dimethylpiperidin gebildet werden, bleibt unerklärt.

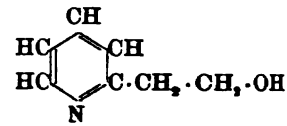
I.



II.



III.



Aus dem Körper II. wird dann durch Dest. im Salzsäurestrom β-Äthylpiperidin und daraus durch Zinkstaub β-Äthylpyridin gewonnen.

I. Über einige aus α-Pikolin darstellbare Alkine und ihre Abkömmlinge. 1. *α-Pikolylalkin* (III.), C_7H_9NO (D^0_4. 1,1111, Kp_9. 114—116°; Kp_{15}. 118—121°; farbloser Sirup; ll. in W., A., Chlf.; wl. in Ä.; sehr langsam flüchtig mit Wasserdämpfen; ziemlich hygroskopisch, nur über geschm. Kaliumcarbonat zu trocknen; tertiäre Base und auch Alkohol; bei der Dest. unter normalem Druck oder auch, wenn kalihaltig, bei Dest. unter niederem Druck in W. und Vinylpyridin zers.), B. durch Erhitzen (130—135°; 10 Stunden; Rohr) äquimolekularer Mengen von α-Picolin und Paraformaldehyd (mit der Hälfte des Gewichtes W. verd.). — Salze: Platinsalz, $(C_7H_9NOHCl)_2PtCl_4$ (F. 175° unter Zers.; Prismen; mäfsig l. in k. W.; sll. in h. W.). — Goldsalz, $C_7H_9NOHCl \cdot AuCl_3$ (F. 204°; glänzende, hellgelbe Nadeln und Blättchen aus h. W.; ll. in h. W.). Mit Jodmethyl verbindet sich Picolylalkin mit explosionsartiger Heftigkeit zu einem Ammoniumjodid (lösl. in W.), welches, mittels AgCl in das Chlorid verwandelt, mit $PtCl_4$ das wl. Vinylpyridinmethylchloridplatinsalz $(C_7H_7NCH_3Cl)_2PtCl_4$ (aus h. konz. Salzs.) und das ll. dem Additionsprod. entsprechende Salz $(C_7H_9NOCH_3Cl)_2PtCl_4$ (F. 202°) liefert. Mit Benzoësäureanhydrid giebt das Pikolylalkin das *Benzoylpikolylalkeïn* (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1619; C. **91**. II. 174). Durch Kaliumpermanganat wird das Pikolylalkin zu Picolins. (F. 134—136°) oxydiert. Konz. Schwefels. verwandelt das Pikolylalkin bei 160—170° in *Vinylpyridin*, $C_5H_4NCH:CH_2$ (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2585; C. **89**. II. 987; Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1643; C. **87**. 962), welches mittels Natrium und A. zu α-Äthylpiperidin reduziert wird (s. A. EINHORN, LIEBIG's Ann. **265**. 229; C. **91**. II. 756). — 2. *Pipekolylalkin*, $C_7H_{15}NO$ (D^{17}. 1,01; F. 39—40°; Kp. 227 bis 228°, korr. 234,5°, farblose, krystallinische starke Base; ll. in W., A., Ä.); B. aus dem Pikolylalkin (10 g) in sd. absol. alkoh. Lsg. (dreifache Menge) und metall. Natrium (40 g). Das Chlorhydrat (krystallinische, sehr hygroskopische M.) giebt das Platindoppelsalz, $(C_7H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$ (grofse, scharf ausgebildete, durchsichtige Krystalle. Als sekundäres Amin liefert das Pipekolylalkin ein Nitrosamin (ölig; swl. in k. W.; ll. in Ä.), als A. bildet es Ester oder Alkeïne, so das Chlorhydrat des *Acetpipekolylalkins*, $C_7H_{14}NOC_2H_3O \cdot HCl$ (weifse Nadeln aus wenig A. mittels Ä.), das Chlorhydrat des *Benzoylalkeïns*, $C_7H_{14}NOC_7H_5O \cdot HCl$ (F. 181—182° unter Bräunung; sintert bei 171°; farblose Tafeln aus absol. A.); beide geben Nitrosamine. Vinylpiperidin (siehe Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2587; C. **89**. II. 987) resultiert aus Pipekolylalkin mittels Essigsäureanhydrid und konz. Schwefels. bei 160—170°. — 3. *N-Methyl-α-pipekolylalkin* (Hydrotropin), $C_8H_{17}NO$ (D^0_4. 0,98924; $D^{17,5}_4$. 0,97704; Kp. 228°, resp. korr. 233°, farbl. Sirup, ziemlich geruchlos; ll. in W., A.; schwerer

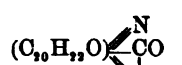
l. in A.; tertiäre Base; B. durch Erwärmen (6—8 Stunden; Wasserbad) einer Lsg. von Pipekolylalkin (1 Teil) im gleichen Vol. W. mit einer Lsg. von methylschwefels. Kali (9 Teile) in 18 Tln. W., Ausschütteln der mit einigen Tropfen verd. Schwefels. vers. Fl. mit Ä. zur Entfernung eines nach Phenol riechenden Körpers, dann Ausschütteln der Base aus der stark alkal. gemachten Lsg. mittels Ä. und Reinigen mittels Acetylchlorid; giebt das Quecksilberdoppelsalz, $C_9H_{17}NOHCl \cdot 5HgCl_2$ (F. 214°, Krystalle aus h. W.), das Goldsalz, $C_9H_{17}NOHCl \cdot AuCl_3$ (F. 176°, salmiakähnliche Warzen; wl. in k. W.; sll. in h. W.), ferner mit Jodmethyl in alkoh. Lsg. das *Dimethylpipekolylalkinjodür* (weiße Prismen aus absolutem A.; sehr ll. in verd. A.).

Das entsprechende, krystallinische, sehr zerfließliche Chlorid liefert das Platindoppelsalz, $(C_9H_{17}NOCH_3Cl)_2PtCl_4$ (F. 188°; krystallinisch; sll.), und das Goldsalz, $C_8H_{17}NOCH_3Cl \cdot AuCl_3$ (F. 211°, Krystalle aus h. W.; wl. in W.). Konz. Schwefels. u. Eg. wirken auf N-Methyl-α-pipekolylalkin unter B. eines Gemenges einer sekundären und tertiären Base (Kp. ca. 150°). Letztere enthält wahrscheinlich noch eine leicht flüchtige Base, deren vollständige Trennung von dem entstandenen N-Methyl-α-vinylpiperidin nicht gelang. Die Anwesenheit dieser Base wurde durch ihr Platindoppelsalz, $(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$ (F. 186°), festgestellt. — 4. *N-Äthyl-α-pipekolylalkin*, $C_9H_{19}NO$ (D^0. 0,9880; D^{17}. 0,9766; Kp. 232—234°; korr. 241,5°; farblose, sirupöse Fl.; ll. in W., A.; etwas schwerer l. in Ä.; tertiäre Base); B. analog jener des Methylpipekolylalkins durch Erwärmen des Pipekolylalkins mit äthylschwefelsaurem Kalium in wss. Lsg. etc.; giebt das Quecksilbersalz, $C_9H_{19}NOHCl \cdot 6HgCl_2 \cdot 3H_2O$ (F. 180 bis 181°; farblose, wahrscheinlich rhomboedrische Krystalle aus h. W.), verbindet sich mit einem Molekül Jodäthyl, welche Verb. bequemer aus Pipekolylalkin, Natron (1 Mol.) und Jodäthyl (2 Mol.) (Erwärmen in alkoh. Lsg.) erhalten wird. Das entsprechende Chlorid liefert das Platinsalz, $(C_{11}H_{23}NOHCl)_2PtCl_4$ (F. 210°; schwärzt sich bei 208°, orangegelbe Prismen). — 5. *N-Äthyl-α-vinylpiperidin*, $C_9H_{17}N$ (Kp_{754}. 173 bis 178°); B. aus dem Äthylpipekolylalkin (9 g) durch Wasserabspaltung (8 Stdn. erhitzen mit 4,5 g Eg. u. 18 g konz. Schwefels. auf 175—180°); giebt das Platindoppelsalz, $(C_9H_{17}NHCl)_2PtCl_4$ (F. 205,5°; farnkrautähnliche Krystallaggregate, resp. scharf ausgebildete Krystalle). — 6. *N-n-Propyl-α-pipekolylalkin*, $C_{10}H_{21}NO$ (D^{20}_4. 0,9578; Kp. 246°; zähe, fast farblose Fl.; Geruch in der Kälte schwach, in der Wärme stärker hervortretend; wl. in W.; stark alkal. Rk.); B. aus Pipekolylalkin und n-propylschwefelsaurem Kalium, besser mittels n-Propyljodid; giebt mit Jodmethyl das Jodmethylat (sirupförmig), dessen entsprechendes Chlorür das Quecksilberdoppelsalz, $C_{10}H_{21}NO \cdot CH_3Cl \cdot 6HgCl_2$ (F. 157° unter vorherigem Sintern; Zers. bei 170°; stark glänzende, fast rechtwinklige Rhomboeder aus h. W.), und das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{21}NOCH_3Cl)_2PtCl_4$ (F. 194,5° unter Aufschäumen; bei 185° sich schwärzend; rote, reguläre Krystalle, resp. orangerotes Krystallpulver nach dem Waschen mit A.-Ä.). — 7. *N-i-Propyl-α-pipekolylalkin*, $C_{10}H_{21}NO$ (D^{20}. 0,9597; Kp. 235—239°); B. aus i-Propyljodid u. Pipekolylalkin; das Chlormethylat desselben liefert das Quecksilberdoppelsalz, $C_{10}H_{21}NOCH_3Cl \cdot 6HgCl_2$ (F. 198° nach vorheriger Schwärzung; Rhomboeder), und das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{21}NOCH_3Cl)_2PtCl_4$ (F. 182°; hellgelbe, durchsichtige Oktaeder). — 8. *Benzyl-α-pipekolylalkin*, $C_{14}H_{21}NO$ (D^4. 1,0343; Kp. 318 bis 321°; Fl.; wl. in W.; ll. in Ä., A.; Geruch schwach basisch); B. aus Benzylbromid u. Pipekolylalkin. — 9. *α-Pikolylmethylalkin*, $C_5H_4NCH_2CHOH \cdot CH_3$ (F. 32°; Kp_{20}. 123—125°; Prismen; ll. in W., A., Ä., Chlf.); B. aus Pikolin und Acetaldehyd in geringer Ausbeute (ca. 3—5%); giebt das Platindoppelsalz, $(C_9H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$ (F. 189° unter Zers.; Tafeln aus h. W.), und das Goldsalz (Krystalle; swl. in W.). — 10. *α-Pipekolylmethylalkin*, $C_5H_9(CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3)NH$ (F. 45—47°; Kp. 224—226°; krystallinisch; ll. in W., A., Ä.; sekundäre Base); B. durch Reduktion des α-Pikolylmethylalkins durch Natrium u. A. in sd. Lsg.; bildet ein Nitrosamin (gelbes, nicht destillierbares Öl); giebt das Platindoppelsalz, $(C_9H_{17}NOHCl)_2PtCl_4$ (F. 149°, Krystalle

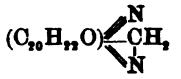
durch Verdunsten der alkoh. Lsg.), und das Quecksilberdoppelsalz, $C_9H_{17}NOHCl \cdot 6HgCl_2$ (aus h. W.). — 11. *N-Methyl-α-pipekolylmethylalkin*, $C_5H_9(CH_2CHOHCH_3)NCH_3$ (stark alkal. Fl. von schwachem Geruch; ll. in W., A., Ä.), B. mittels des methylschwefelsauren Kaliums entsprechend der Darst. von N-Äthylpipekolylalkin; giebt das Quecksilberdoppelsalz, $C_9H_{19}NOHCl \cdot 5HgCl_2$ (F. 150—155°; sintert bei 145°; körnig, krystallinisches Pulver aus mäfsig h. Lsg.), das Platindoppelsalz (F. 203—204°; gelbes Krystallpulver aus A.). — 12. *α-Pikolyläthylalkin*, $C_5H_4NCH_2 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$ (s. MATZDORFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2709; C. **90**. II. 701), aus Pikolin und Propionaldehyd.

II. Abbau u. Konstitutionsbestimmung des LIPP'schen sogenannten N-Methyl-α-vinylpiperidins. 1. *N-Methyl-β-äthylpiperidin*, $C_5H_9(C_2H_5)NCH_3$ (D^0. 0,8394; Kp_{755}. 150—151,5°, korr. 153,1°; farblose Fl. von deutlichem Piperidingeruch; wl. in W.); B. aus dem N-Methylvinylpiperidin von LIPP. (LIEBIG's Ann. **294**. 149; C. **97**. I. 386) mittels Zinn und Salzs. (Wasserbad; 40—50 Stdn.); giebt das Chlorhydrat, $C_8H_{17}NHCl$ (F. 174—176°; farblose Prismen aus konz. wss. Lsg.), und dieses das Goldsalz, $C_8H_{17}NHCl \cdot AuCl_3$ (F. 104—105°; Nadeln aus h. Lsg.), und das Quecksilberdoppelsalz (zunächst ölig, dann Prismen). — 2. *β-Äthylpiperidin*, $C_7H_{15}N$ (Kp. 149—151°, korr. 152,6° statt 154—155°, Quecksilber ganz im Dampf; diese und die übrigen kleinen Differenzen gegenüber den früheren Angaben, STÖHR, J. pr. Chem. [2] **45**. 44; C. **92**. I. 302, erklären sich nach Vf. durch die Anwesenheit kleiner Mengen α-Äthylpiperidin u. α-β-Dimethylpiperidin); B. aus dem vorstehenden Chlorhydrat, $C_8H_{17}NHCl$, durch Dest. in einem Strome trockener Salzs. unter Entweichen von Chlormethyl. — 3. β-Äthylpyridin, C_7H_9N (D^0. 0,9539; Kp_{760}. 162—165°; ziemlich übereinstimmend mit den bisherigen Angaben), B. aus dem β-Äthylpiperidinchlorhydrat mittels Zinkstaubdest.; giebt das Platindoppelsalz, $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$ (F. 196° statt 208—209°; nach MILCH monokline Tafeln u. Prismen, übereinstimmend mit WEIDEL u. HAZURA, Monatshefte f. Chemie **1882**. 782); das Quecksilberdoppelsalz (F. 132,5°; angegeben 131—132°) wird auch in der Kälte durch Kaliumpermanganat nur zu Nikotins., $C_6H_5NO_2$ (F. 231—232°; wl. in k. W.; ll. in h. W.), oxydiert, so dafs dem β-Äthylpyridin kein α-β-Dimethylpyridin beigemengt sein konnte. (LIEBIG's Ann. **301**. 117—53.) WACHTER.

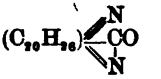
Julius Tafel, *Über Strychnin*. (Dritte Abhandlung.) Aus dem Strychnin läfst sich durch Reduktion, wie Vf. früher berichtet, das *Desoxystrychnin*, $C_{21}H_{26}N_2O$, gewinnen, das, der elektrolytischen Reduktion in stark schwefelsaurer Lsg. unterworfen, in die sauerstofffreie Base $C_{21}H_{28}N_2$ übergeht. Bei der Behandlung des Rohprod. der Einw. von HJ u. P auf Strychnin mit metallischem Natrium in sd. amylalkoh. Lsg. hatte Vf. schon früher eine Base von der Zus. $C_{21}H_{30}N_2$ erhalten. Vf. nennt diesen Körper, der offenbar dem Strychnin zu Grunde liegt, *Strychnolin*, und das aus Desoxystrychnin gewonnene Prod. daher *Dihydrostrychnolin*. Beiden Basen fehlt jede krampferregende Wirkung und auf Grund der Angaben von SCHOTTEN untersuchte Vf., ob die Krampfgiftwirkung des Desoxystrychnins und somit auch die des Strychnins einer piperidonartigen Atomgruppierung zuzuschreiben ist. Zur Entscheidung der Frage eignete sich am besten die elektrolytische Reduktion des Strychnins, dieselbe führte zu zwei Basen, dem *Tetrahydrostrychnin*, $C_{21}H_{26}N_2O_2$, u. dem *Strychnidin*, $C_{21}H_{24}N_2O$. Aus dem Verhalten dieser Körper gegen salpetrige S., Bittermandelöl etc. folgt ihre Konstitution:



Strychnin.

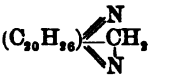


Strychnidin.



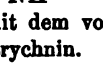
Desoxystrychnin.

Strychnolin.



Dihydrostrychnolin.

Tetrahydrostrychnin.

Aus dem Vergleich der physiologischen Wirkungen dieser Körper folgert nun Vf., daſs die eminente Wirkung des Strychnins als Rückenmarks- oder Krampfgift gerade dem Zusammentreffen zweier in demselben Sinne wirksamer Gruppen in seinem Mol. zuzuschreiben ist. Im Strychnin sind jedenfalls eine groſse Zahl ringförmiger, zum gröſsten Teil hydrierter Gruppen ineinander gegliedert, Spaltungs- und Abbauverss. lieferten bisher keine Aufklärung. Vf. macht auf einen in dem Handel neuerdings vorkommenden amorphen Phosphor aufmerksam, der sich zur Darst. von Desoxystrychnin nicht eignete und Vf. bei seinen Verss. aufhielt. Bei kurzdauernder Behandlung von Strychnin mit verd. HNO_3 erhielt Vf. den Körper $C_{21}H_{28}N_2O_{10}$, das *Nitrat* des *Dinitrostrychninhydrats*, dem wahrscheinlich die Konstitution einer Dinitrostrychnins., $C_{21}H_{30}O(NO_2)_2$  , zukommt. Vf. hält das Nitrat des Dinitrostrychninhydrats für identisch mit dem von Claus u. Glassner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 774) erhaltenen Kakostrychnin. Bei längerer Einw. von kochender HNO_3 auf Strychnin isolierte Vf. neben anderen nitrierten SS., die nicht weiter untersucht wurden, die *Dinitrostrycholcarbonsäure*, $C_{10}H_5N_2O_8$, die mit Sn und HCl das *Chlorhydrat* einer *Diaminosäure*, $C_{10}H_9N_2O_4$, beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung das *Dinitrostrychol*, $C_9H_5NO_3(NO_2)_2$, liefert. Da dieses noch saure Eigenschaften zeigt, einen *Monomethyläther* bildet, enthält es jedenfalls zwei Hydroxyle, von denen das eine infolge der Nachbarschaft der Nitrogruppen stark saure, das andere aber nur schwach saure Eigenschaften zeigt. Vf. hält das Dinitrostrychol für ein Dinitrodioxychinolin, resp. Dinitrodioxyisochinolin, doch lieſs sich ein Beweis für diese Auffassung noch nicht erbringen.

Experimenteller Teil. I. Reduktion des Strychnins und seiner Derivate. a. Elektrolytische Reduktion des Strychnins. 30 g Strychnin, in einem Gemisch von 180 g konz. H_2SO_4 und 120 g W. durch Erwärmen gel., wurden in eine Thonzelle eingefüllt, die in ein Becherglas mit 20%ig. H_2SO_4 gestellt wurde. Als Anode diente ein Hohlcylinder aus Blei, als Kathode eine Bleiplatte in der Zelle selbst, die zugleich als Rührer diente. Nach 10-stündiger Versuchsdauer wurde die farblose Reaktionsflüssigkeit mit W. verd., mit $BaCO_3$ die freie H_2SO_4 abgestumpft, filtriert, das Filtrat mit Barythydrat gefällt. Neben Bariumsulfat fiel hauptsächlich *Strychnidin* aus, *Tetrahydrostrychnin* blieb in Lösung. *Strychnidin*, $C_{21}H_{24}N_2O$. Aus h. A. farblose, meist sternförmig gruppierte Nadeln, F. 250,5°, im Vakuum erst bei 252° (korr. 256,6°), ohne vorheriges Sintern schm. (Vf. macht auf den Wert der Bestimmungen der FF. luftempfindlicher Körper im Vakuum aufmerksam), Kp_{14}. 290—295°, swl. in W., am besten l. in Chlf.; die Chlf.-Lsg. zeigt starke Linksdrehung, für eine Lsg. von 0,64 g Base in 10 ccm fand sich $[\alpha]_D^{20}$. = −8,28°. — Farbenreaktionen des Strychnidins, Kairolins und Dimethyl-

anilins. Das Strychnidin giebt besonders mit $FeCl_3$ ähnliche Farbenreaktionen, wie das Methyltetrahydrochinolin oder Kairolin (LIEBIG's Ann. **268**. 243); die ebenda gemachten Angaben über *Dialkylaniline* sind dahin zu korrigieren, daſs auch salzsaure Lsgg. von Dimethylanilin sich mit $FeCl_3$ in ähnlicher Weise gelb färben, wie Kairolin u. Strychnidin. Saure Lsgg. des Strychnidins geben mit Bromwasser schlieſslich einen schwarzblauen Nd., der durch NaOH ockergelb gefärbt wird; seine essigsaure Lsg. liefert mit salzsaurem Diazobenzol einen gelben Azofarbstoff; beim Erwärmen der Base mit Benzaldehyd u. Chlorzink entsteht eine gelbe Schmelze, mit HNO_2 zweifellos das dem früher analysierten Nitrosomethylisostrychninsäureäthylester entsprechende *Nitrosostrychnidin*. Auch das Verhalten des Strychnidins gegen HNO_3, Essigsäureanhydrid, Phosphorpentachlorid wurde studiert. — Physiologische Wirkung des Strychnidins und Desoxystrychnins. Während beim Desoxystrychnin sicher tödliche Wirkung erst mit 5—10 mg eintrat, erzeugten schon 2 mg Strychnidin Tage lang dauernde heftige typische Strychninkrämpfe. — Salze des Strychnidins. Das Strychnidin bildet zwei Reihen von Salzen: neutral reagierende, sehr beständige Salze mit einem Äquivalent S., u. sauer reagierende nicht beständige mit mehr S. *Monohydrochlorat*, $C_{21}H_{24}N_2O \cdot HCl$, dünne, farblose Nadeln, die mit Quecksilberchlorid einen gallertartigen, mit Kaliumdichromat einen hellgelben Nd. erzeugen. *Dihydrochlorat*, $C_{21}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot {}^1/_2 H_2O$, farblose Nadeln. *Strychnidinjodmethylat*, $C_{20}H_{22}O \left< \begin{matrix} NCH_3J \\ CH_2 \\ N \end{matrix} \right. \cdot 2H_2O$, sternförmig gruppierte, lange Nadeln.

Tetrahydrostrychnin, $C_{21}H_{26}N_2O_2 \cdot C_2H_5OH$, farblose Prismen, F. der alkoholfreien Substanz im Vakuum 202°, ll. in Chlf., wl. in Ä., in W. im Verhältnis 1 : 280 l. Das Tetrahydrostrychnin bildet, wie das Strychnidin, zwei Salzreihen, enthält jedoch eine Imidgruppe, denn es bildet ein Acetylderivat, das die Säureanilidreaktion liefert, ferner ein *Nitrosamin*, $C_{20}H_{22}O \left< \begin{matrix} N \\ CH_2OH \\ N \cdot NO \end{matrix} \right.$, gelbliche Prismen (sein *Hydrochlorat*, $C_{21}H_{28}N_3O_3Cl$, gelblicher, krystallinischer Nd.), und zeigt ganz ähnliche Farbenrkk., wie die Isostrychnins. Dosen von 5 mg der Base brachten deutliche Krampferscheinungen hervor. *Salze: Monochlorhydrat*, $C_{21}H_{26}N_2O_2 \cdot HCl$, feine Nädelchen, die mit Kaliumdichromat einen harzigen Nd. geben. *Dihydrojodat*, $C_{21}H_{26}N_2O_2 \cdot 2HJ$, spitzige Pyramiden, wasserhaltig (2 Mol. H_2O). *Jodmethylat*, $C_{21}H_{26}N_2O_2 \cdot CH_3J \cdot H_2O$. Aus W. lange, dünne, farblose, glänzende Nadeln. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf 100° oder glatter beim Kochen mit Phosphoroxychlorid geht das Tetrahydrostrychnin in das Strychnidin unter Ringschlieſsung über. Das Strychnidin bildet sich in geringen Mengen auch bei der Einw. anderer Reduktionsmittel auf Strychnin, und kann daher wegen seiner charakteristischen Farbenrkk., besonders mit $FeCl_3$, zum Nachweis von Strychnin dienen. *Strychnolin*, $C_{21}H_{26}N_2$. Bei der Reduktion von Desoxystrychnin mit Amylalkohol und Natrium. Krystallinische M., F. 175 bis 178°, unl. in W. u. Ä., ll. in A., Bzl. u. Chlf. Mit konz. H_2SO_4 färbt sich Strychnolin intensiv rot. *Dihydrostrychnolin*, $C_{21}H_{28}N_2$. Durch elektrolytische Reduktion von 10 g Desoxystrychnin in 100 g 50%ig. H_2SO_4. Aus PAe. farblose, derbe, vierkantige Prismen, F. 129°, Kp_{16}. 267—270°, wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Essigester, Bzl. und w. Ligroin. In Chlf.-Lsg. zeigt es starke Rechtsdrehung, 0,304 g Base = 0,001 Mol. in 10 ccm ergab $[\alpha]_D^{20}$. = +10,5°. In konz. H_2SO_4 l. sich die Base farblos auf, mit Oxydationsmitteln giebt sie ähnliche Farbenrkk., wie das Strychnidin. Strychnolin, wie Dihydrostrychnolin rufen keine Krampferscheinungen hervor. *Salze: Monohydrochlorat*, sll. in h. W., liefert mit KNO_2 das *Dihydrostrychnolinnitrat*, $C_{21}H_{28}N_2 \cdot HNO_2$, kleine Prismen, F. 185°, charakteristisches Salz. *Jodmethylat*, feine, weiſse Nädelchen, F. 265° (unkorr.).

Reduktionsversuche mit Strychninsäure und Isostrychninsäure. Dieselben verliefen ergebnislos, die Annahme einer Äthylenbindung in den beiden SS. scheint daher ausgeschlossen.

II. Einwirkung von verd. HNO_3 auf Strychnin und seine Derivate. *Dinitrostrychninhydrat*, $C_{21}H_{22}N_2O_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$. Durch Lösen seines Nitrates in h. W. und Hinzufügen von essigsaurem Natron. Citronengelbes Pulver, unl. in W., A., Ä., l. in h. Eg. und h. verd. Mineralss. *Nitrat des Dinitrostrychninhydrats (Kakostrychnin)*, $C_{21}H_{22}N_2O_{10}$. 10 g Strychnin werden mit 400 ccm einer 5%igen HNO_3 am Rückflußkühler gekocht. Goldgelbes Pulver; sll. in w. konz. HNO_3. *Dinitroisostrychninsäure*, $C_{21}H_{22}N_2O_2(NO_3)_2$. Beim Erwärmen einer Lsg. der Isostrychnins. in der 40-fachen Menge einer 20%ig. HNO_3 entsteht das Nitrat der S., dunkelgelbes Pulver. Beim Versetzen der sd. Lsg. desselben in viel sehr verd. NaOH mit h. Essigs. fällt ein schwefelgelber Nd., offenbar die freie *Dinitroisostrychninsäure*, aus. — Oxydation des Strychnins mit 20%iger HNO_3. *Dinitrostrycholcarbonsäure*, 100 g Strychnin werden in Retorten mit aufsteigendem Kühlrohr 72 Stdn. lang mit 4 l HNO_3 zum gelinden Sd. erhitzt. Neben Pikrins. u. Oxals. bildet sich dabei hauptsächlich *Dinitrostrycholcarbonsäure*, $C_9H_4NO_2(NO_2)_2CO_2H$, aus h. konz. HNO_3 derbe Prismen. Beim Kochen der S. mit h. rauchender HNO_3 wird sie in eine Reihe anderer Nitross. übergeführt, so besonders in das *Trinitrostrychol*, $C_9H_4 \cdot NO_2(NO_2)_2$, farblose Blättchen, F. 215—218°, ll. in h. W. und A., swl. in Ä. u. Bzl. (Natronsalz, $C_9H_3N_4O_9Na$, in h. W. sll., das Kaliumsalz dagegen in h. W. swl.). *Salze der Dinitrostrycholcarbonsäure:* Monokaliumsalz, $C_{10}H_4N_2O_6K$. Mononatriumsalz, bei weitem löslicher, als das Kaliumsalz. Auch mit $BaCl_2$, $CaCl_2$, $FeCl_3$, Bleiacetat bildet die S. gelbe, neutral reagierende Salze, besonders charakteristisch sind das *Kupfer-* und *Kobaltsalz*. Das basische Barytsalz ist ein gelatinöser, rotbrauner Nd. *Diaminostrycholcarbonsäure*, $C_9H_4(NO_2)(NH_2)_2CO_2H$. Durch Reduktion der Dinitros. mittels Zinnchlorür. Amorphe M., die an der Luft sich schnell braun oder rot färbt. Hydrochlorat, farblose Prismen, sich zers. *Dinitrostrychol*, $C_9H_5NO_2(NO_2)_2$. Beim Erhitzen der Dinitrostrycholcarbonsäure mit der 10-fachen Menge W. im Einschmelzrohr auf 200—210°. Schwach gelb gefärbtes Pulver, F. 284°, swl. in W. u. organischen Solvenzien. *Salze:* Monokaliumsalz, $C_9H_4N_2O_6K$, feine Nädelchen, ähnlich das in heißem Wasser leicht lösliche Barium- und Calciumsalz, Zink- und Kadmiumsalz u. ein hellgrünes Kupfersalz. Dibariumsalz, $C_9H_3N_2O_6Ba \cdot H_2O$. Beim Versetzen der h. Lsg. des neutralen Bariumsalzes mit h. Barythydratlsg. Ziegelroter Nd. Basisches Kupfersalz, bronzefarbenes Krystallpulver. *Dinitrostrycholmethyläther*, $C_9H_4NO_2(NO_2)_2 \cdot CH_3$. Beim Erhitzen des scharf getrockneten Kaliumsalzes des Dinitrostrychols mit CH_3J im Einschmelzrohr auf 150—160°. Krystallinisches Pulver, F. 196°, unzers. sublimierend, unl. in W., swl. in h. A. und Ä., ll. in h. Xylol. (Liebig's Ann. **301**. 285—348. 13/8. Chem. Lab. Univ. Würzburg.) Roth.

Alfred H. Allen, *Über die Synthese des Albumins*. L. Lilienfeld hat angegeben, daß er die Synthese des Albumins durch Kondensation von Glykokoll mit Phenol durch Phosphoroxychlorid ausgeführt habe. Der Vf. bezweifelt, daß das von Lilienfeld dargestellte Prod. wahres Albumin oder Pepton sei, schon deshalb, weil es keinen Schwefel enthalte. Er erinnert an Auseinandersetzungen von Latham (Croonian Lectures 1886), welcher auf die große Menge Energie hinwies, die bei der Umlagerung der Gruppe C:NOH in die Gruppe CO·NH gewonnen wird. Die eine könne man als Repräsentanten des lebenden, die andere als Repräsentanten des toten Eiweißes bezeichnen. Bei gleicher Zus. könne das Prod. von Lilienfeld einen geringeren Energieinhalt und schon deshalb geringeren Nährwert besitzen, als das Pepton. (Chem. News **78**. 97—99. 26/8. Sheffield.) Bodländer.

Physiologische Chemie.

U. Susuki, *Über die Assimilation der Nitrate in Dunkelheit durch Phanerogamen. Mitgeteilt von* **O. Loew**. Aus den Verss. des Vf.'s geht hervor, daſs junge Gerstenpflanzen im Dunkeln nicht nur Nitratstickstoff assimilieren, sondern auch Proteïnstoffe bilden, vorausgesetzt, daſs genügende Zuckermengen zur Verfügung stehen. Ist nicht ein reichlicher Vorrat, bezw. eine reichliche Zufuhr von Zucker vorhanden, so ist im Dunkeln der Proteïnzerfall so groſs, daſs eine Proteïnbildung nicht bemerkbar sein kann. (Bot. Centr.-Bl. **75**. 289—92. [Juni.] Tokio-Komaba. SIEGFRIED.

Julius Stoklasa, *Über die Entstehung und Umwandlung des Lecithins in der Pflanze.* Es wurden Parallelverss. mit Lupinen angestellt, indem einmal Pflanzen im Garten, in Blumentöpfen verteilt, bis zur Blüte unter Begieſsen mit einer nährenden Lsg. stickstofffreier Verbb. gezogen wurden, zweitens eine Partie von Lupinen in einem dunklen Raume bei 16° 13 Tage lang mit destiliertem W. begossen wurde. Die Analysen ergaben eine deutliche Abnahme des Eiweiſsgehaltes der Blätter und Wurzelknöllchen, eine B. von Asparagin und Glutamin und eine Zers. von Lecithin. Dieser Lecithinschwund bei Verdunkelung findet nicht nur in den Blättern, sondern auch in den Wurzelknöllchen statt. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 398—405. 23/8. [31/3.] Prag. Landw.-physiol. Vers.-Stat. d. Techn. Hochsch.) SIEGFRIED.

M. Gonnermann, *Die Entstehung des Zuckers in der Rübe.* Vf. stellte sich die Aufgabe, hinsichtlich der Entstehung des Zuckers in der Rübe ein wirksames Agens zu finden, und den Ort kennen zu lernen, in welchem jener lagert, um an der B. der Saccharose thätig zu sein. Vf. bearbeitete zu dem Behufe nacheinander Samen, Pflanzen in verschiedenen Wachstumsstadien, eingemietete, auch zweijährige Rüben und deren neu entwickelte Blätter. Der Vf. stellte in den Rübensamen ein invertierendes Ferment fest; Versuche mit ungekeimten Weizenkörnern ergaben das Vorhandensein eines diastatischen Fermentes in diesen, bezw. in den Getreidearten. Diese Fermente sind von gröſstem Einfluſs auf die Entw. der zukünftigen Pflanze. Auch in den übrigen Materialien der Rübenpflanze fand Vf. gröſstenteils gleichwirkende Enzyme, deren Verhalten zu Zucker- und Stärkelsgg. eingehend studiert wurden. Die sogenannte Tyrosinase BERTRAND's ist nach Vf.'s Ansicht nichts anderes als eines der in den Rübenblättern und deren Stielen befindlichen Enzyme. Umgekehrt vertritt Vf. die Anschauung, daſs die durch seine Unterss. bestimmt nachgewiesenen Enzyme der Rübenpflanze einerseits die Umsetzung des Amylums in Amidulin, Glucose und Saccharose bedingen, andererseits aber auch die Grundbedingungen für die Dunkelfärbung der frischen Rübensäfte etc. sind. Die beiden vorhandenen Enzyme der Rübenpflanzen, Invertase und Diastase, lassen sich jedenfalls nicht voneinander trennen. Sie sind sicher vorhanden. Durch ihre Ggw. und durch ihr beiderseitiges Zusammenwirken in der chemischen Werkstätte des Pflanzenkörpers entstehen im Blattkörper aus dem Amylum durch Hydrolyse Umwandlungsprodd., welche zum Teil bereits in diesen einzelnen Stationen, vollständig dagegen in Wurzelparenchym sofort in Saccharose umgesetzt werden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1898**. 667—89. [Juli.] Rostock. Zuckerfabrik.) HAEFCKE.

Richard von Zeynek, *Über das Hämochromogen.* Zur Darst. des Hämochromogens wurde die wss. oder besser alkoh. Lsg. von Hämatin mit Hydrazinhydrat reduziert. Das Hämochromogen wird durch A. und Ä. als ein dem roten Phosphor ähnliches Pulver gefällt. Die Operationen geschahen in einem App., der den Ausschluſs von Sauerstoff u. W. ermöglichte. Die Substanz enthielt Ammoniak und gab bei der Analyse folgende Werte: C = 63,83%, H = 5,66%, Fe = 9,25%.

N = 11,48%. Bei der Unsicherheit der Formel des Hämatins ist der Vorgang, der beim Übergange desselben zu Hämochromogen stattfindet, nicht sicher erkennbar. Durch Zusatz von Essigs. zur ammoniakal. Lsg. des Hämochromogens entsteht eine sehr voluminöse braune Fällung, die das Eisen des Farbstoffes noch enthält u. mit Ammoniak wieder eine Lsg. giebt, die das Spektrum des Hämochromogens zeigt. — Es wird eine Kurve mitgeteilt, welche die Lichtextinktion einer etwa 0,0082%igen ammoniakal. Hämochromogenlsg. angiebt. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 492—506. 23/8. [17/7.] Tübingen. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

Clara Wildenow, *Über Lysursäure und ihre Salze.* Lysurs. (Dibenzoyllysin, vergl. DRECHSEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3189; C. **96**. I. 314), F. 144—145°. Saures lysursaures Barium, $2(C_6H_{12}[COC_6H_5]_2N_2O_2) + (C_6H_{11}[COC_6H_5]_2N_2O_2)_2Ba + 2H_2O$, verliert sein Krystallw. erst beim F. 144—148°. Prachtvolle Krystallnadeln, in k. W. fast unl., wl. in h. W., ll. in h. A. — Neutrales lysursaures Barium, $(C_{20}H_{21}N_2O_4)_2Ba + 1^1/_2H_2O$, ll. in h. A., l. in k. W., F. 168°. — Saures lysursaures Natrium, $C_6H_{12}(COC_6H_5)_2N_2O_2 + C_6H_{11}Na(COC_6H_5)_2N_2O_2 + H_2O$, F. 108—109°. — 10,2 Tle. l. sich in 1000 Tln. k. W. — Saures lysursaures Strontium, $2(C_6H_{12}[CO \cdot C_6H_5]_2N_2O_2) + C_6H_{11}[COC_6H_5]_2N_2O_2)_2Sr + 2H_2O$, Nadeln, swl. in k. W., F. 137 bis 138°. — Neutrales lysursaures Strontium, $(C_6H_{11}[COC_6H_5]_2N_2O_2)_2Sr + H_2O$, krystallinisch. — Neutrales lysursaures Silber, $C_{20}H_{21}AgN_2O_4 + {}^1/_2H_2O$, in k. W. fast unlösl. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 523—30. 23/8. [6/7.] Bern. Lab. von DRECHSEL.) SIEGFRIED.

Franz Alexander, *Zur Kenntnis des Caseïns und seiner peptischen Spaltungsprodukte.* Das nach HAMMARSTEN dargestellte Caseïn gab eine aufserordentlich starke MILLON'sche Rk., eine äufserst schwache MOLISCH'sche Rk. u. enthielt keinen durch Alkali abspaltbaren Schwefel. Bei der fraktionierten Fällung der Lsg. des Caseïns mit Ammonsulfat entstand erst eine zunächst bei weiterem Zusatz von Salz nicht zunehmende Opaleszenz und bei einem bestimmten Salzgehalt eine starke Fällung, so dafs das Caseïn möglicherweise aus verschiedenen Eiweifskörpern besteht. Durch fraktionierte Fällung der mittels Pepsinsalzs. entstehenden Verdauungsprodd. nach dem von PICK (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 246; C. **98**. I. 343) angegebenen Verf. wurden I. Gemenge primärer Albumosen, II. sekundäre Albumose A, III. sekundäre Albumose B, IV. sekundäre Albumose C, V. Pepton A, VI. Pepton B erhalten. Bei der Pepsinverdauung blieb kein schwer angreifbarer phosphorhaltiger Rest zurück, sondern das Caseïn löste sich vollständig; die entstehenden Prodd. gaben sämtlich nach Verschmelzen die Phosphorsäurerk. Von dem Pepton A und von Heteroalbumose wurden nur sehr geringe Mengen erhalten. Das Pepton B löst sich in 95%ig. A. Die Peptone gaben die MILLON'sche Rk. nicht. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 411 bis 429. 23/8. [14/6.] Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

Alfred Noll, *Über die Bildung von Lävulinsäure aus Nucleïnsäuren.* Wie KOSSEL und NEUMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2215; C. **94**. II. 708) gezeigt haben, entsteht aus der Thymusnucleïns. durch Einw. von Schwefels. Lävulins., während sich durch Kochen mit verd. Mineralss. kein reduzierendes Kohlehydrat abspalten läfst. Demnach sind also in den Nucleïnstoffen zwei Kohlehydratkomplexe vorhanden: der eine ist locker gebunden und leicht abspaltbar, der zweite fest gebunden. Vf. erhielt auch aus der aus Störhoden dargestellten Nucleïns. (P = 9,33%) durch Erhitzen mit 30%ig. Schwefels. im PAPIN'schen Topfe Lävulinsäure. Da die Nucleïnss. aus den Spermatozoen der verschiedenen Tierklassen wahrscheinlich identisch sind, ist für alle diese das Vorhandensein einer festgebundenen Kohlehydratgruppe anzunehmen, was durch weitere Verss. geprüft werden soll. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 430—33. 23/8. [16/6.] Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Hugo Tiemann, *Untersuchungen über die Zusammensetzung des Kolostrums mit besonderer Berücksichtigung der Eiweifsstoffe desselben.* Das Kolostrum verschiedener Kühe und Gemelke ist innerhalb ziemlich weiter Grenzen verschieden zusammengesetzt. D. schwankt zwischen 1,029 99 und 1,0594, der Wassergehalt zwischen 67,07 bis 87,17%. Die Konzentration des Kolostrums nimmt von Gemelk zu Gemelk ab. Der Fettgehalt schwankt zwischen 0,56% und 9,28%. Der N-Gehalt nimmt von Gemelk zu Gemelk ab, der Zuckergehalt zu; so beträgt die Gesamt-N-Substanz (durch Multiplikation des N mit 6,37 erhalten) beim ersten Gemelk 13,25—21,76%, bei dem zweiten Gemelk 7,74—15,80%, bei dem dritten Gemelk 4,66—12,06%. Der Zuckergehalt schwankte bei dem ersten Gemelk zwischen 1,63—2,92%, bei dem zweiten Gemelk zwischen 2,37—3,88%, bei dem dritten Gemelk zwischen 2,74 bis bis 4,39%. Der Aschengehalt beträgt bei den verschiedenen Gemelken gleichmäfsig 0,82—1,25%.

Die Eiweifsstoffe des Kolostrums. Durch Trennung mittels poröser Thonteller nach dem Verf. LEHMANN's wurden die gel. u. ungel. N-Substanzen bestimmt. Die Menge der letzteren überwiegt die der ersteren (Albumin) um das 10—30-fache, in einem Falle um das 100-fache. Die Menge des Caseïns ist ungefähr die gleiche wie in der Milch, die des Globulins, welches ebenfalls in ungelöster Form im Kolostrum vorhanden ist, übertrifft die des Caseïns um das 2—4-fache. Das Globulin wurde aus 2 l Kolostrum dargestellt, indem aus diesem nach Verdünnen mit 2 bis 3-fachen Menge W. das Caseïn durch Kalialaunlsg. bei 40° gefällt, das Filtrat mit der doppelten Menge gesättigter Magnesiumsulfatlsg. vermischt und mit festem Magnesiumsulfat gesättigt wurde. Nach 12—24-stünd. Stehen wurde filtriert, der Nd. in verd. Magnesiumsulfatlsg. gel. und mit festem Magnesiumsulfat ausgesalzen. Der so erhaltene Nd. wurde in 5%ig. Kochsalzlsg. gel. u. aus dieser Lsg. der Eiweifskörper durch Kochsalz ausgesalzen. Die durch Dialyse salzfrei gemachte Substanz, die auch nach der Dialyse zum Teil gel. blieb, wurde durch A. gefällt. Sie koagulierte bei 72° vollständig, enthielt 7,02% Asche und besafs, auf aschefreie Substanz berechnet, folgende Zus.: C = 49,83%, H = 7,77%, N = 15,28%, S = 1,24%, O = 25,88%. Der Eiweifskörper unterscheidet sich also von den bekannten durch seine Zus. Da er sich in bezug auf Lösungsmittel wie ein Globulin verhält, wird er als *Kolostrumglobulin* bezeichnet. Da es von dem Serumglobulin verschieden ist, ergiebt sich, dafs das Serumglobulin nicht unverändert in das Kolostrum übertritt. (Zuschr. physiol. Ch. **25**. 363—92. 23/8. [4/6.].) SIEGFRIED.

Sergej Salaskin, *Über das Ammoniak in physiologischer und pathologischer Hinsicht und die Rolle der Leber im Stoffwechsel stickstoffhaltiger Substanzen.* Während jetzt bekannt ist, dafs Harnstoff sowohl in der Leber als sonst im Organismus gebildet wird, ist es unentschieden, wie grofs die in der Leber gebildeten Mengen Harnstoff im Vergleich zum Gesamtharnstoff sind, welche Verbb. in der Leber unmittelbar in Harnstoff umgewandelt werden, und ob auch aufser in der Leber kohlensaures, bezw. carbaminsaures Ammoniak in Harnstoff übergeführt wird. Um zur Lsg. dieser Fragen beizutragen, wurden die Verss. des Vf. in Vervollständigung derer von NENCKI, PAWLOW und ZALESKI (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**. 1; C. **96**. I. 258; Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 215; C. **97**. I. 393) ausgeführt. Die Ammoniakbestimmungen geschahen im Harn nach SCHLOESING, in den Organen nach ZALESKI und NENCKI (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**. 385; C. **96**. I. 510.) die Bestimmungen des Gesamtstickstoffes nach KJELDAHL-GUNNING, die des Harnstoffes nach SCHÖNDORFF. Nach den Ergebnissen dieser Verss. und der früheren oben genannter Forscher besitzt das arterielle Hundeblut sehr konstant auf 100 g bei mäfsiger Fleischkost 1,44 g, bei Fütterung mit Milch und Brot 1,12 mg Ammoniak. Durch lang andauernde Fleischfütterung steigt dieses auf 2,4 mg. Hingegen enthält

das Pfortaderblut zur Zeit der Verdauung wesentlich gröfsere Mengen Ammoniak 3,5—8,4 mg auf 100 g. Der Ammoniakgehalt des Blutes der Vena hepatica ist derselbe wie der des arteriellen Blutes. Die Magen- und Darmschleimhaut ist während der Verdauung von Fleischkost und auch bei Scheinfütterung ösophagotomierter Hunde reicher an Ammoniak als bei hungernden oder mit Brot und Milch gefütterten Tieren. Die Lymphe ist auch zur Verdauungszeit ärmer an Ammoniak als das arterielle Blut. In den übrigen Organen und Geweben schwankt der Ammoniakgehalt sehr beträchtlich.

Da das Blut der Vena hepatica weniger Ammoniak als das arterielle enthält, so mufs mindestens der ganze Überschufs an Ammoniak des Pfortaderblutes, also das aus dem Verdauungstraktus der Leber zufliefsende Blut, in der Leber zurückgehalten und dort wahrscheinlich vollständig in Harnstoff umgewandelt werden. — Bei Verss. an Hunden mit ECK-PAWLOW'scher Fistel wurde eine sehr starke Vermehrung des Ammoniakgehaltes des Gehirns beobachtet; ferner stieg oft bedeutend der Ammoniakgehalt des Blutes und Harnes, während der Harnstoffgehalt verringert war. Einem ECK'schen Hunde waren schon 5 g Glykokoll tödlich, während es für normale Hunde selbst in grofsen Dosen ungiftig ist. Nach Glykokollfütterung war im Harn kein Glykokoll nachweisbar, der Ammoniakgehalt des Blutes und Gehirns war sehr vermehrt. Dieses Ammoniak rührt daher von der verfütterten Amidos. her. Normalerweise wird also das aus der Amidos. gebildete Ammoniak in der Leber zu Harnstoff umgewandelt. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 449—91. 23/8. [16/6.] Petersburg. Chem. und physiol. Abteilungen des Institutes für exper. Medizin.) SIEGFRIED.

Theodor Cohn, *Beitrag zur Kenntnis des Stoffwechsels nach Thymusnahrung.* Im Harne von Hunden, die mit Brot, Fleisch und Kalbsthymus gefüttert waren, wurde eine organische Substanz beobachtet, die sich aus h. wss. Lsg. in farblosen, durchsichtigen, prismatischen, drusenförmig angeordneten Krystallen ausschied. Sie erwies sich identisch mit Allantoin. Durch die Nucleïnfütterung wird also im tierischen Körper Allantoin gebildet, das demnach als Abbauprod. der Nucleïne anzusehen ist. Beim Menschen konnte hingegen durch Thymusfütterung keine Allantoinausscheidung erzielt werden. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 507—10. 23/8. [12/7.] Königsberg i. Pr. Institut f. med. Chemie u. exper. Pharmakologie.) SIEGFRIED.

J. Weiss, *Beiträge zur Erforschung der Bedingungen der Harnsäurebildung.* Vf. hat die Angabe WÖHLER's (Nachr. d. k. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen. **1849**. 61.), dafs der Harn saugender Kälber, die sich ausschliefslich von Milch nähren, Harns., aber keine Hippurs. enthalte, nach dem Übergange zur Heufütterung hingegen die Harns. verschwinde, bei der Nachprüfung nicht bestätigt gefunden. Hingegen erwies sich bei Selbstverss. des Vf. der Hinweis WÖHLER's auf die Kirschen- und Erdbeerkur bei Gicht als berechtigt. Durch den Genufs von 1,5 Pfund Kirschen, 1 Pfund Walderdbeeren oder 2 Pfund Weintrauben ohne Schalen an den Versuchstagen wurde die Harnsäureausscheidung merklich herabgesetzt, an ihrer Stelle fanden sich im Harne 0,36—0,69 g. Hippurs., während an den Normaltagen die Menge dieser kaum wägbar war. Um die Stoffe der Früchte, die die Harnsäureausscheidung herabsetzen, aufzufinden, wurden Verss. mit Kalium bitartaricum, Acidum tannicum, Zucker und Acidum chinicum angestellt. Nur die Chinas. verminderte wesentlich die Harns. im Harn unter gleichzeitiger Vermehrung der Hippurs. Es beeinflufsten nicht die Ausscheidung der Harns. Glycerin und Milchs. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 393—97. 23/8. [10/6.] Basel. Labor. v. BUNGE.) SIEGFRIED.

Otto Loewi, *Über das „harnstoffbildende" Ferment der Leber.* RICHET (C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 1125; C. **94**. II. 796.) hat mitgeteilt, dafs die Leber ein Harnstoff bildendes Ferment enthält. Diese mehrfach bestätigte Behauptung erwies sich bei der Nachprüfung durch den Vf. insofern als irrig, als Fermentlsgg., aus

Tierleber dargestellt, zwar Glykokoll unter B. von stickstoffhaltigen, in Alkoholäther l. Verbb. zersetzte, aber nicht Harnstoff zu bilden im stande war. Diese in Alkoholäther l. Verbb. werden bei den Harnstoffbestimmungen als Harnstoff erhalten, woraus sich die Resultate RICHET's erklären. Die Verbb. enthalten den Stickstoff locker gebunden, da sie mit fixem Alkali reichlich Ammoniak abspalten. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 511—22. 23/8. [18/7.] Strafsburg. Physiol. chem. Inst.) SIEGFRIED.

A. Kossel u. **F. Kutscher**, *Über die Bildung von Arginin aus Elastin.* BERGH u. HEDIN (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 337 u. 344; C. **98**. II. 497) haben mitgeteilt, dafs bei der hydrolytischen Spaltung reinen Elastins keine Hexonbasen entstehen. Vff. zeigen, dafs Elastin, nach dem von BERGH beschriebenen Verf. aus Nackenband dargestellt, nach 18-stündigem Kochen mit Schwefels. (1 Vol. konz. Schwefels., 2 Vol. W.) Arginin, und zwar mehr als 0,3% liefert. Es enthält somit auch das Elastin den von KOSSEL als Protaminkern bezeichneten Komplex, der bei der hydrolytischen Spaltung Hexonbasen giebt. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 551—52. 23/8.) SIEGFRIED.

Léon Fredericq, *Über die physiologische Bedeutung des Kochsalzes.* Es ist zweifelhaft, ob das Kochsalz nur des Geschmackes wegen genossen wird, oder ob es, wie BUNGE annahm, dazu dient, die schädlichen Wirkungen der in der Pflanzenkost im Übermafs enthaltenen Kalisalze aufzuheben. Die Eingeborenen des Congostaates stellen ein Salz durch Veraschung von Wasserpflanzen, Auslaugung der Asche mit W., Filtration u. Eindampfen der Lsg. her. Dieses Salz wird in Form von Broten verkauft. Bei der Unters. solcher Brote fand der Vf., dafs die Zus. des oberen und unteren Teils eine verschiedene ist:

	K	Cl	SO_4	Na, CO_3 etc.
Oberer Teil . . .	47,11	32,754	16,633	3,496
Unterer Teil . . .	51,48	42,76	4,90	0,86.

Das Salz besteht also fast ausschliefslich aus Kalisalzen, u. daraus ergiebt sich, dafs es nur als Geschmackskorrigens dient. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **35**. 834 bis 836.) BODLÄNDER.

W. Autenrieth u. **Zoltán von Vamóssy**, *Über das Verhalten der Phosphorsäurephenolester im Tierkörper.* Es sollte festgestellt werden, ob der Phosphorsäurephenolester im tierischen Organismus ebenso wie das Salol gespalten wird. Das Triphenylphosphat, aus Phenol und Phosphoroxychlorid in alkal. Lsg. dargestellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2367; C. **97**. II. 1008), ist, wie die Verss. an Hunden ergaben, selbst in gröfseren Mengen ungiftig und wird zum grofsen Teil in Phenol und Diphenylphosphors. gespalten. Entsprechend der B. des Phenols ist die Menge der Ätherschwefelss. im Harne vermehrt; die der Phosphors. steigt nur unbedeutend an. — Da die Diphenylphosphors. unverändert den Tierkörper verläfst, war zu erwarten, dafs der tierische Organismus die Fähigkeit besitze, aus Phenol und Phosphors. die Diphenylphosphors. zu bilden. In diesem Sinne angestellte Verss. führten hingegen nicht zu einem bestimmten positiven Resultat. Wohl aber vertrugen die Versuchstiere bei gleichzeitiger Verfütterung von Natriumphosphat wesentlich gröfsere Mengen Phenol als normal; das Natriumphosphat wirkt also ähnlich wie Natriumsulfat u. bildet wahrscheinlich, wie letzteres Ätherschwefelss., phenylierte Phosphors.

Tri-p-chlorphenylphosphat, $OP(OC_6H_4Cl)_3$, wird durch Schütteln einer Lsg. von p-Chlorphenol in 10%iger Natronlauge mit der berechneten Menge von Phosphoroxychlorid als weifse, krümliche M. erhalten, die aus viel A. in feinen, glänzenden Nadeln, F. 100°, krystallisiert. Das Tri-p-chlorphenylphosphat ist ebenfalls in Dosen von 6 g für einen kleinen Hund ganz ungiftig. Nach zehntägiger Verfütterung von täglich ca. 5 g wurden aus dem gesammelten Harne 3 g *Di-p-chlorphenylphosphor-*

säure, $OP(OC_6H_4Cl)_2OH$, F. 130°, erhalten. Auch diese S. wird wie die entsprechende chlorfreie aus der wss. Lsg. durch konz. Salzs. in glänzenden Blättchen und flachen Nadeln ausgeschieden. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 440—48. 23/8. [7/7.] Freiburg i. B. Med. Abteilung d. Univ.-Lab.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Jean Effront, *Einwirkung des Sauerstoffs auf die Bierhefe.* Bierhefe, in kleine Stücke geschnitten und der Luft ausgesetzt, absorbiert unter beträchtlicher Temperatursteigerung Sauerstoff. So beobachtete Vf. bei 500 g Hefe ein Steigen der anfänglichen Temperatur von 20° innerhalb 2 Stdn. auf 38° u. konstatierte entsprechend der Temperaturerhöhung eine sehr energische Absorption von Sauerstoff, sowie Entw. von CO_2. Man kann daher in einem Gemisch inaktiver Gase leicht auf folgende Weise die Ggw. von O nachweisen: In einem Ballon von 200 ccm Inhalt, der drei Röhren trägt, befinden sich 75 g Bierhefe und eine gewisse Menge Bimsstein derart, daſs eine Schicht Hefe mit einer Schicht Bimsstein wechselt. In der mittleren der Röhren befindet sich ein Thermometer. Sobald die Hefe die Temperatur der Umgebung angenommen hat, stellt man die Verb. her zwischen den anderen beiden Röhren und dem Gasreservoir. Das Gas muſs sehr langsam von unten nach oben die Hefeschichten durchstreichen. Die Ggw. von O im Gase veranlaſst eine merkliche Temperaturerhöhung in dem Ballon; andere Gase, wie CO_2, N, H, sind ohne Einfluſs auf die Temperaturerhöhung. Die Oxydation der Hefen wird wohl durch ein oxydierendes Enzym in den Zellen verursacht, über das sich Vf. Mitteilungen vorbehält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 326—27. [6/8.].) ROTH.

Gustav Korff, *Einfluſs des Sauerstoffs auf Gärung, Gärungsenergie und Vermehrungsvermögen verschiedener Hefearten unter verschiedenen Ernährungsbedingungen* (Schluſs zu S. 547). Die Schluſsfolgerungen, welche Vf. aus seinen Verss. zieht, gipfeln darin, daſs mäſsige Lüftung die Vermehrungsenergie und das Vermehrungsvermögen der Hefen begünstigte (Saaz und Frohberg) oder verminderte (Hefe Logos), die Gärungsenergie zu erhöhen vermochte (Saaz u. Logos) oder verminderte (Frohberg) und das Gärvermögen begünstigte (Frohberg und Logos) oder überhaupt einfluſslos war (Saaz). — Sauerstoff erhöhte die Vermehrungsenergie in allen Fällen, ebenso wie das Vermehrungsvermögen; jedoch vermochte die mäſsige Lüftung noch günstiger zu wirken (Frohberg). Der Sauerstoff verminderte Gärungsenergie u. Gärvermögen in allen Fällen. — Wasserstoff, bezw. Entzug des Sauerstoffes hemmte die Vermehrungsenergie (Saaz und Logos) oder war einfluſslos (Frohberg); er bewirkte stets eine Reduktion des Vermehrungsvermögens. Eine Verminderung der Gärungsenergie war bei Saaz u. Frohberg u. keine Beeinflussung nach dieser Richtung hin bei Hefe Logos zu beobachten. Das Gärvermögen war durch Wasserstoff erhöht bei Hefe Frohberg und Logos, nicht beeinfluſst bei Hefe Saaz.

Daraus ersieht man, daſs sich der Einfluſs von Lüftung und des Sauerstoffes, sowie Entzug des letzteren bei den drei geprüften Hefen sehr verschieden äuſserte und oft gegenteilige Wirkungen hervorzubringen im stande war, je nachdem die eine Hefe mehr Sauerstoff bedurfte, als die andere, oder mehr oder weniger gegen Sauerstoff empfindlich war. Hefen mit gröſserer Vermehrungsenergie und -vermögen entfalten demnach eine geringere Gärungsenergie und -vermögen oder umgekehrt. Die Gesamtarbeitsleistung der Zelle ist eine bestimmte, aber bei den verschiedenen Hefearten eine verschiedene. Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die Gärung, so kann dieselbe nicht mehr im Sinne PASTEUR's als rein pathologischer Vorgang aufgefaſst werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 616—27. 15/8. Vers.-Stat. f. Brauerei. Nürnberg.) PROSKAUER.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Über die Einwirkung löslicher Fermente auf die Pektinstoffe der Enzianwurzel.* Läfst man Kulturen von *Aspergillus niger* sich unter destilliertem W. entwickeln, so geht in die Fl. ein Ferment über, welches die *Pektase der Enzianwurzel* in das kürzlich von den Vff. (J. Pharm. Chim. [6] 7. 475; **8.** 49; C. **98.** II. 537) untersuchte *Pektin* überzuführen vermag; aus letzterem erzeugt Diastaselsg. reduzierende Substanzen, während Ptyalin und Emulsin es nicht verändern. Da durch letzteres Verhalten erwiesen ist, dafs Amylase und Trehalase diese Umwandlung nicht hervorzurufen vermögen, so ist zu folgern, dafs in der gekeimten Gerste sich neben Amylase und Trehalase noch ein lösliches Ferment befinden mufs, dem diese spezielle Einw. auf das Pektin zukommt. (J. Pharm. Chim. [6] **8.** 145—50. 15/8.) STELZNER.

R. Walther und **A. Schlossmann**, *Über eine neue Methode der Desinfektion.* (II. Abhandlung.) Die bestehenden Desinfektionsmethoden genügen nicht den natürlichen Versuchsbedingungen und wirklichen Verhältnissen. In einer früheren Mitteilung (J. pr. Chem. [2] **57.** 173; C. **98.** I. 1032) haben Vff. im allgemeinen das Wesen der Infektion geschildert; eine Desinfektion mufs absolut alle pathogenen Mikroben und ihre Entwickelungsformen vernichten. Die Sporen einzelner Bakterien — von manchen infektiösen Krankheiten kennen wir die Erreger noch nicht — sind so widerstandsfähig, dafs selbst 5%ige Phenollsg. nicht sofort tötend wirkt. Bei Raumdesinfektionen kommt es nun vor allem darauf an, die eigentlichen Herde der Keime, die Flächen im Raume, mögen sie nun durch Tapeten, Möbel, Staub oder sonst etwas dargestellt werden, zu vernichten. Vff. kamen auf den Gedanken, den Raum vor der Desinfektion so mit Wasserdampf anzufüllen, dafs nicht nur das physikalische Sättigungsvermögen der Luft an Wasserdampf erreicht, sondern alle Gegenstände im Raume befeuchtet würden. Würde man in einem so vorbereiteten Zimmer eine wss. Lsg., z. B. eine 5%ige Phenollsg., fein versprühen, so würden die Nebelmassen anfangs den Raum erfüllen, die Luftkeime vernichten, aber dann auch die an den Flächen haftenden Keime, da mit der Zeit die Nebelmassen sich auf die Gegenstände lagern würden. Der praktischen Durchführung dieser Methode steht das Hindernis im Wege, dafs übergrofse Wassermengen nötig sind, um eine vollkommene Durchfeuchtung zu erzielen. Ferner wird bei der Versprühung der Lsg. eines Gases in einem Raume das Gas sich zu einem gewissen Teile von den Wasserteilchen entbinden und selbständig als Gas den Raum erfüllen. Setzt man nun der Desinfektionsfl. vor dem Verstäuben ein Mittel zu, dafs die Trennung des gasförmigen und in W. gel. Antiseptikums während und nach der Verstäubung eben vom W. verhindert, so wird der Verstäubungsnebel möglichst dauernd dieselbe prozentische Zus. zeigen, wie sie die ursprüngliche Lsg. hatte. Unter den hygroskopischen Körpern, die als Zusätze für W. in Betracht kamen, erwies sich Glycerin besonders geeignet, und zwar am besten eine Lsg. von folgenden Mischungsverhältnissen: 30% Formaldehyd, 10% Glycerin und 60% W. Vff. sprechen diesem „*Glykoformal*", das sie für eine additionelle Verb. von Formaldehyd mit Glycerin halten, nach ihren Erfahrungen einen ziemlichen desinfektorischen Wert zu, natürlich müssen die nötigen Vorkehrungen wie bei jeder Desinfektion getroffen werden. Der LINGNER'sche App., den Vff. benutzen, besteht aus einem kupfernen Kessel, in dem das W. zum Sieden erhitzt wird, u. einem durch Messingröhren damit verbundenen Reservoir, in welchem sich das Glykoformal befindet. Vff. beschreiben genau die Handhabung des App. und der damit vorzunehmenden Desinfektion u. gehen dann auf die Anforderungen ein, die man an ein Desinfektionsmittel, besonders bei Raumdesinfektion, zu stellen hat. Als Testobjekte sollen immer die am schwersten abzutötenden Keime dienen, besonders geeignet dazu sind die Mikroorganismen, die sich in der Gartenerde und auch an Kartoffelschalen finden. Die Glykoformalmethode genügt diesen Ansprüchen. Die Testobjekte müssen in einer Form der Desinfektion ausgesetzt werden, die keine

besonders günstige Chancen ihrer Vernichtung gewährt. Hesse stellte den Vff. Testobjekte in der Art her, dafs Leinewandlappen, in Eiweifslsgg. getaucht und mit Gartenerde dick bestreut, in 4—8-facher Lage zusammengelegt und im Brutofen vollständig getrocknet wurden. Gegenüber diesen Testobjekten, die den wirklichen Verhältnissen ziemlich entsprechen, erwies sich allein das Glykoformal als geeignet für Raumdesinfektionen. Vff. bringen noch Belege für die Penetrationskraft des Glykoformals; der Tiefenwirkung sind allerdings praktisch Grenzen gesetzt, die sich höchstens dadurch überwinden liefsen, dafs man im Raume ein Vakuum erzeuge u. dieses durch Einströmenlassen des Desinfektionsgases wieder aufhöbe. Allerdings ist eine solche Desinfektionsmethode in der Praxis kaum durchzuführen, doch könnte sie, wie Vff. ausführen, bei Bibliotheken, der Brutstätte für Bakterienkrankheiten, immerhin realisiert werden. (J. pr. Chem. [2] **57**. 512—34. 30/7. [Juli.] Dresden. Organ. Lab. Techn. Hochschule.) Roth.

Robert Burri, *Über das Vorkommen relativ grofser Bakterienkolonien in fehlerhaftem Emmenthaler Käse.* Vf. beschreibt einen Fehler, den er bei einem Emmenthaler Käse beobachtet hatte, und der darin bestand, dafs auf den Schnittflächen zahlreiche dunkelfarbige Punkte vorhanden waren. Dieser Fehler war weniger in der Mitte, besonders deutlich jedoch auf der sogen. Jarbseite des Käses sichtbar. Diese Punkte verdankten ihren Ursprung der Entw. eines Spaltpilzes, der mit dem eine ähnliche Erscheinung bewirkenden Bac. cyaneofuscus nicht identisch ist. Vf. konnte bei der Unters. dieses Käses die Erfahrung konstatieren, dafs bei der ungeheuren Anzahl der im reifenden Käse vorhandenen Bakterien einzelne Keime über so günstige Verhältnisse verfügten, dafs sie trotz der Konkurrenz der übrigen sich zu relativ grofsen, dem bloßen Auge sichtbaren Kolonien entwickeln konnten. Sämtliche aus den fehlerhaften Stellen isolierten Kolonien gehörten einer Bakterienart an, deren morphologisches und biologisches Verhalten eingehend beschrieben wird. Das Bakterium besitzt kein Peptonisierungsvermögen, sein Wachstum ist auf zuckerfreien Nährböden sehr kümmerlich, auf zuckerhaltigen nicht energischer, als bei vielen anderen Arten. Die Säureproduktion ist eine relativ beschränkte oder an gewisse Verbb. gebunden, die bei zahlreichen anderen Milchsäurebildnern nicht erforderlich sind; so z. B. wird sterilisierte Milch nicht von ihm zum Gerinnen gebracht. Dieselbe gerinnt aber, sobald man sie mit 1% Pepton versetzt und auf dieser Lsg. den Bacillus wachsen läfst. Die Natur der gebildeten S., sowie das Verhalten der Kulturen auf den verschiedenen Nährböden lassen den Organismus in die Gruppe der nicht gasbildenden Milchsäurebakterien verweisen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 608—15. 15/8. [15/6.] Zürich.) Proskauer.

H. Weigmann, *Über die Beteiligung der Milchsäurebakterien an der Käsereifung.* Es ist eine bekannte Thatsache, dafs alle Käsesorten, Weich- wie Hartkäse, in ihrem ersten Reifungsstadium eine Milchsäuregärung durchmachen. Es ist aber eine noch offene Frage, ob diese Gärung wirklich mit zur Reifung des Käses gehört, ob sie ein besonderes Stadium derselben vorstellt, oder ob sie nur eine unvermeidliche, nicht zu umgehende Begleiterscheinung der Käsefabrikation ist. Ältere und neuere Beobachtungen scheinen dafür zu sprechen, dafs die Milchsäuregärung wenigstens einen wesentlichen Einfluß auf die Reifung ausübt, nicht in dem Sinne allerdings, dafs diese Gärung als ein Bestandteil des Reifungsprozesses angesehen werden mufs, sondern nach der Richtung, dafs sie die Rolle eines Führers spielt, der mit einem gewissen Grade von Sicherheit zum Ziele führt. Vf. geht auf die in dieser Frage von v. Freudenreich (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. II. **3**. 231. 349; II. **4**. 223. 276; C. **97**. II. 137. 622; **98**. I. 1033. 1034) gemachten Angaben kritisch ein. Es erscheint dem Vf. nicht als ganz sicher, dafs die Verhältnisse in der Praxis so liegen, wie sie v. Freudenreich seinen Verss. zu Grunde gelegt hat, d. h. dafs im Käse so

wenig Milchs. gebildet wird, dafs die Milchsäurebakterien in ihrer Weiterarbeit, die sich nach Verwandlung des Milchzuckers in Milchs. nur noch auf das Casein erstrecken würde, nicht gehemmt werden. Vor Erledigung dieser Frage geht Vf. noch auf die zweite Frage ein, ob das Peptonisierungsvermögen der Milchsäurebakterien überhaupt von der Milchsäuregärung abhängig ist, ob also trotz stillstehender Milchsäuregärung nicht doch eine Peptonisierung des Caseïns stattfinden kann, u. weiter ob der Grad der Peptonisierung derselbe bleibt, wenn die Milchsäurebakterien unter der Einw. der Milchs. stehen, wie wenn dies nicht der Fall ist. Nach Versa. des Vf.'s kann das Peptonisierungsvermögen eines spezifischen Milchsäurebakteriums unter dem Einflusse überschüssiger Milchs. ein bedeutend geringeres sein, wie es v. FREUDENREICH für seine Beweisführung benutzt.

Auf die ersterwähnte Frage zurückkommend, schliefst Vf. aus seinen Versa. und aus den sonstigen Erwägungen, dafs die Milchsäurebakterien die Käsereifung nicht oder höchstens nur bei Hartkäse von der Art der Schweizerkäse bewirken, wobei noch zu ermitteln ist, was für Milchsäurebakterien bei den v. FREUDENREICH'schen Versa. gemeint sind, resp. auf welche Milchsäurebakterien das von letzterem festgestellte Peptonisierungsvermögen Bezug hat. Vf. spricht jedoch den Milchsäurebakterien eine wichtige Rolle bei dem scheinbar aus mehreren Phasen bestehenden Prozefs der Käsereifung nicht ab, und zwar in der Weise, wie eingangs angegeben ist, dafs sie nämlich bis zu einem gewissen Grade eine normale Reifung sichern. Vf. erläutert dies an einer Anzahl von Beispielen und an den praktisch gemachten Erfahrungen. Als erstes Beispiel wird die Anwendung der *„langen Wei"* zur Herstellung holländischer Käse erwähnt. Die „lange Wei" ist eine durch ein bestimmtes Bakterium schleimig gewordene Molke; der darin befindliche Diplo- oder Streptococcus gehört zu den Milchsäurebakterien und kehrt in seiner physiologischen Wirkung sofort zu seiner ursprünglichen Bestimmung zurück, sobald er einige Male bei etwas höherer Temperatur gezüchtet wird. Es gelingt dann auch nicht mehr oder wahrscheinlich nur nach sehr langer Zeit, ihn wieder zu seiner abnormalen Thätigkeit des Schleimigmachens der Milch oder der Molke zurückzuführen. Vf. hat nachgewiesen, dafs die Eigenschaft auch anderer Milchsäurebakterien, Milch zu säuern, nach längerer oder auch schon kürzerer Zeit nachläfst; die meisten Milchsäurebakterien machen mit der beginnenden Schwächung ihres Säureerzeugungsvermögens die Milch schleimig. Die günstige Wirkung, welche die „lange Wei" auf die Käsereifung ausübt, beruht also wohl darin, dafs sie durch die B. von Milchs. auf einzelne Bakterienarten vernichtend wirkt u. so die eigentlichen Reifungsbakterien die Oberhand gewinnen läfst. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 593—607. Kiel.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Eppler, *Beiträge zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestande. Die eutropischen Reihen der Calciumgruppe.* Vf. prüft die von LINCK (Zeitschr. f. phys. Chemie **19**. 193; C. **96**. I. 731, ferner Z. Krystall. **26**. 283; C. **96**. II. 358) aufgestellten Gesetze an der Ca-Sr-Ba-Gruppe u. fand dieselben hier bestätigt. An dieser Stelle seien nur die neu untersuchten Krystalle und die vom Vf. hervorgehobenen Ergebnisse kurz aufgezählt. 1. *Bariumhydroxyd*, $Ba(OH)_2 + 8H_2O$, aus verd. Lsg. durch Verdunsten in kohlensäurefreier Luft oder durch Abkühlen einer h. konz. Lsg. Monoklin, 0,9884 : 1 : 1,2784, a c = 99° 37′. Wasserhelle, durchsichtige, stark glänzende, kleine, dünne, sich gern skelettartig vereinigende Täfelchen mit unvollkommener Spaltbarkeit nach (100) u. (010) u. negativer Doppelbrechung. D^{18}. 2,080. — 2. *Strontiumhydroxyd*, $Sr(OH)_2 + 8H_2O$, in kohlensäurefreier Luft aus ursprünglich verd. Lsg. erhalten. Tetragonal, a : c = 1 : 0,644. Wasserhelle, durchsichtige, häufig verzwillingte Plättchen mit vier- oder sechseitigem

Umrifs, ziemlich vollkommener Spaltbarkeit nach (001), weniger vollkommener nach (010) und negativer Doppelbrechung. $D^{15,5}$. 1,885. — 3. *Chlorstrontium*, $SrCl_2 + 6H_2O$, aus W. in dünnen Nadeln. Hexagonal-rhomboedrisch, a : c = 1 : 0,515 04. Schmilzt bei 115° in seinem Krystallw. $D^{15,5}$. 1,961. Ziemlich vollkommene basale Spaltbarkeit. Negative Doppelbrechung. — 4. *Chlorcalcium*, $CaCl_2 + 6H_2O$. Hexagonal-rhomboedrische Nadeln, etwas dicker als die vorigen. a : c etwa 1 : 0,505. Stark hygroskopisch. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis, vollkommene nach dem Prisma. — 5. *Bariumbromid*, $BaBr_2 + 2H_2O$, von RAMMELSBERG als rhombisch, von MÜGGE als monoklin angesprochen. Vf. vermochte für das Krystallsystem keine weiteren Beweise beizubringen, wohl aber gelang ihm die Bestimmung der Brechungsexponenten. Analoge Sr- u. Ca-Salze konnten nicht erhalten werden. — 6. *Bariumbromat*, $BaBr_2O_6 + H_2O$. Vf. korrigiert teilweise die Angaben MARIGNAC's (Annales des mines **12**. 65) folgendermafsen: Monoklin, 1,1436 : 1 : 1,3828, a c = 93° 2′. Weifse, seidenglänzende, nach der c-Axe gestreckte Krystalle. D^{17}. 4,195. — 7. *Bleibromat*, $PbBr_2O_6 + H_2O$, liefert aus W. kleine, brauchbare Krystalle. Monoklin, 1,1621 : 1 : 1,2092, a c = 87° 32′. Wasserhelle, durchsichtige, prächtig diamantglänzende Krystalle, $D^{15,5}$. 5,572. — 8. *Salpetrigsaures Strontium*, $SrN_2O_4 + H_2O$, in wasserhellen, glänzenden Krystallen bei langsamem Verdunsten aus wss. Lsg. erhalten. Regulär (Oktaeder und Würfel). Unvollkommene Spaltbarkeit nach dem Oktaeder, D^{22}. 2,986. — 9. *Vierfach weinsaures Calcium*, $\left\{\begin{matrix} CaC_4H_4O_6 \\ 3H_2C_4H_4O_6 \end{matrix}\right\}$, rhombisch, 0,960 61 : 1 : 1,0637, gelblichweifse, trübe Krystalle. D^{19}. 1,851. — 10. *Äthylschwefelsaures Calcium*, $Ca(C_2H_5OSO_3)_2 + 2H_2O$. Aus konz. Lsg. wie die beiden folgenden bei Beschleunigung der Verdunstung (direktes, starkes Sonnenlicht). Monoklin, 1,5481 : 1 : 1,4910, a c = 75° 15′. Nach der c-Axe tafelförmige u. sehr vollkommen spaltende Krystalle mit D^{18}. 1,629. — 11. *Äthylschwefelsaures Strontium*, $Sr(C_2H_5OSO_3)_2 + 2H_2O$, monoklin, 1,0434 : 1 : 1,0657, a c = 86° 16′. Farblose, durchsichtige Krystalle mit sehr vollkommener Spaltbarkeit nach (010). D^{20}. 2,032. — 12. *Äthylschwefelsaures Barium*, $Ba(C_2H_5OSO_3)_2 + 2H_2O$, D^{24}. 2,128, bereits von SCHABUS untersucht (RAMMELSBERG, Kryst.-phys. Chemie **2**. 173—74). — 13. *3,5-Pyrazoldicarbonsäure*, $COOH-C<\begin{matrix} N-N \\ CH \end{matrix}>C-COOH + H_2O$, krystallisiert aus W., F. 289° C. Monoklin, 2,8555 : 1 : 1,8338, a c = 86° 33′. Lange, dünne, büschelförmig aggregierte Nadeln. $D^{22,5}$. 1,626. — 14. *Pyrazoldicarbonsaures Calcium*, $Ca(N_2C_5O_4H_2)_2 + n^1)H_2O$, triklin, D^{18}. 1,678. — 15. *Methylpyrazolcarbonsaures Barium*, $Ba(C_5H_5N_2O_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Aus W., triklin, 1,0686 : 1 : 0,587 43, b c = 140° 50′, a c = 149° 0′, a b = 32° 10′. Farblose, durchsichtige, stark glänzende, nach (010) tafelförmige Krystalle. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (010). D^{20}. 1,899. — 16. *Methylpyrazolcarbonsaures Strontium*, $Sr(C_5H_5N_2O_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Aus W., triklin, auf Grund von vier möglichen Winkelmessungen, dem Bariumsalz vollkommen entsprechend. D^{19}. 1,755. — 17. *Nitrotetronsäure*, $C_4H_2O_3(NO_2) + 2H_2O$, Zersetzungspunkt 184° C. Aus der mit etwa der Hälfte ihres Volums Chlf. versetzten Lsg. in h. Aceton in schönen, wasserhellen Krystallen. Monoklin, 1,1640 : 1 : 1,9333, a c = 50° 49′. Sehr vollkommene basale Spaltbarkeit, $D^{15,5}$. 1,684. — 18. *Nitrotetronsaures Calcium*, $Ca(C_4H_2O_3NO_2)_2 + n^1)H_2O$. Krystallisiert aus W. Monoklin, 1,2752 : 1 : ?, a c = 88° 35′. Farblose, wasserklare, leicht verwitternde, auf der Prismenzone gestreifte Krystalle, mit ziemlich vollkommener Spaltbarkeit nach (110) und D^{25}. 1,745. — 19. *Nitrotetronsaures Strontium*, $Sr(C_4H_2O_3NO_2)_2 + n^1)H_2O$. Krystallisiert aus W. Monoklin, 1,4393 : 1 : ?, a c = 89° 18′. D^{20}. 2,043, sonst alles wie beim vorigen. — 20. *Nitrotetronsaures Barium*, $Ba(C_4H_2O_3NO_2) + 4H_2O$, krystallisiert aus W. in so

[1]) Wasserbestimmung wegen Materialmangel nicht genau durchführbar.

schlechten Krystallen, daſs die monokline Natur nicht sicher bewiesen werden kann. D^{17}. 2,147. Gelblich bis schwefelgelb, im direkten Sonnenlicht auch pfirsichblütrot auskrystallisierend.

Als Schlufsergebnisse seiner weiteren Unterss. giebt Vf. an: 1. daſs die Gesetze der Eutropie auch in der Calciumgruppe überall zutreffen; 2. daſs auch die Tendenz der Krystallwasseraufnahme diesen Gesetzen entspricht; 3. daſs die Linck'schen Quotienten Q auch hier in einfach rationalen Verhältnissen zu einander stehen; 4. daſs dementsprechend bei regulären Substanzen auch die Molekularvolume $\frac{M}{d}$ in solchen einfachen Verhältnissen zu einander stehen. (Z. Krystall. **30**. 118 bis 175. Jena.) Hazard.

C. Istrati, *Rumänit*. Eine Probe des Succinits von Valca Bului im Bezirk Bouzéou ist vollkommen glasklar, ohne irgend welches Fleckchen, Rifschen oder die für den Rumänit charakteristischen Stäbchen, einem gelb gefärbten Glase täuschend ähnlich. D^{26}. 1,0536. Der Brechungswinkel beträgt 37° 30′. Der Winkel der kleinsten Ablenkung in bezug auf die Natriumlinie D ist D = 2° 45′. Der Refraktionsindex für D des Natriums bei 19° ist n = 1,537 74. Das Stück schwärzt sich bei 325°, ohne zu schm. Der Durchschnitt aus zwei Analysen ist:

C	H	S	Asche
79,89	10,62	0,876	0,096.

Diese Varietät ist demnach ärmer an C, als die dunkeln, namentlich die bitumenfarbigen (vgl. C. **95**. II. 613). (Bulletin de la Société des Sciences de Boucarest **7**. 272—73.) Hazard.

C. H. Warren, *Mineralogische Notizen*. *Melanotekit* von Hillsboro, Neu-Mexiko. Die untersuchten Stufen bestehen aus ziemlich kompakten Krystallmassen, welche in zahlreichen Höhlungen nicht selten beiderseitig ausgebildete Individuen erkennen lassen. Rhombisch, 0,6338 : 1 : 0,9126, mit {100}, {010}, {110}, {130}, {150}, {111}, also durch die Pyramide abgestutzte Prismen. D. 5,84. Die unter 1. angegebene Analyse führt auf $SiO_2 : PbO : Fe_2O_3$ nahezu gleich 3 : 3 : 2, demnach auf die Formel $Fe_4Pb_3Si_3O_{15}$, bezw. $(Fe_4O_5)Pb(SiO_4)_3$, es sind also von 3 Mol. der Orthokiesels. $6H$ durch das sechswertige, basische Radikal $(Fe_4O_5)^{IV}$ und 6 H durch Pb_3 ersetzt. Vf. weist darauf hin, daſs der Kentrolit jedenfalls analog dem Melanotekit zusammengesetzt ist, also $(Mn_4O_5)Pb_3(SiO_4)_3$ geschrieben werden muſs. — *Pseudomorphosen nach Phenakit* von Greenwood, Maine. Die Analyse 2 läſst bei dem starken H_2O- u. Al_2O_3-Gehalt u. der Armut an Alkalien an die Anwesenheit von Cookeït denken, der dort als sekundäres Mineral mehrfach beobachtet ist. Das aus der Differenz berechnete SiO_2 besteht aus Quarz und gebundener Kiesels. — *Kobalthaltiger Smithsonit* von Boleo, Untercalifornien. Krystalline, mit Atacamit vergesellschaftete, in Gips eingebettete Partikelchen. D. 3,874. Betrachtet man den kleinen Überschuſs an CuO, H_2O und Cl als Verunreinigung, so führt die Analyse 3 auf $CO_2 : (Zn + Co + Mn + Fe + Mg)O$ nahezu gleich 1 : 1, wonach normales Zinkcarbonat vorliegt, worin das Zn teilweise durch Co, Mg und Mn ersetzt ist.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	PbO	FeO	ZnO	CoO	MnO	MgO
1.	15,49	—	27,51	55,56	—	—	—	—	—
2.	72,11	19,30	0,54	—	—	—	—	—	—
3.	—	—	—	—	0,33	39,03	10,27	3,40	7,00

	CuO	Li_2O	Na_2O	K_2O	H_2O	Cl	CO_2	nicht best.	Summe
1.	—	—	—	—	0,68	—	—	0,82	100,06
2.	—	0,68	1,17	0,67	5,53	—	—	—	100,00
3.	1,63	—	—	—	1,24	0,11	36,89	—	100,17.

(Am. J. Science, Silliman [4] **6**. 116—24. Sheffield Scientific School.) Hazard.

Charles H. Fulton, *Untersuchung von Tellurerzen.* Vf. benutzte zu seinen Verss. zwei Tellurerze, von denen das eine hauptsächlich als Gangart Quarz und wenig Pyrit, das zweite gröfsere Mengen Pyrit neben etwas Kiesel enthielt. Aus den verschiedenen Versuchsreihen, die Vf. in vier Tabellen zusammenfafst, folgert Vf.: Bei Tellurerzen mufs man, um gute Ausbeute an Gold zu erhalten, einen reichlichen Überschufs an Bleiglätte verwenden. Verschlackungsverf. irgend welcher Art liefert bei Tellurerzen keine guten Resultate. Bei weitem am besten eignet sich für derartige Bestimmungen der einfache Schmelztiegelversuch, wobei nur mäfsig 40 bis 50 Minuten erhitzt zu werden braucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 586—97. August.) ROTH.

Technische Chemie.

Henry Fay und **Henry P. Talbot**, *Über die Ausscheidung von Kohlenstoff in einem Stücke einer Kesselplatte.* Vff. fanden in einem Stahlstück, das ihnen zur Unters. vorgelegt wurde, ein auffallendes Schwanken des Kohlenstoffgehaltes in den einzelnen Teilen. Vff. erklären das damit, dafs offenbar das Stahlstück zu hoch erhitzt worden, ein Teil des C dabei verbrannt u. nachher während des Krystallisierens sich der übrige C ausgeschieden hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 614—17. August. Technolog. Inst. Massachusetts.) ROTH.

P. Jacob, *Über Entfärbung von Weinen mit Hilfe der Mangansalze.* Bei Verss., Rotweinen durch Behandlung mit Mn-Salzen (nach HUGOUNENQ) die Farbe von Weifsweinen zu geben, hat sich herausgestellt, dafs MnO_2 eine Rum-ähnliche, jedoch etwas schwärzliche Nuance hervorruft und gleichzeitig der Fl. einen erdigen, sehr unangenehmen Geschmack verleiht; $KMnO_4$, für sich angewendet, erzeugt eine dem Madeira ähnliche Farbe, ohne den Geschmack erheblich zu verändern. Schüttelt man den Rotwein 5 Min. mit $KMnO_4$, fügt Tierkohle hinzu und filtriert sofort, so tritt eine der des Weifsweins sehr ähnliche, jedoch bald nahezu verblassende Farbe auf; giebt man nach der Einw. des $KMnO_4$ jedoch etwas Eiweifs hinzu, so wird die gewünschte Färbung erzielt, ohne dafs sich der Weinstein- und Glyceringehalt der Probe nennenswert ändern. — Die Veränderungen in der Zus., welche der Wein durch Behandlung mit den angeführten Agenzien erfährt, sind aus mitgeteilten Analysen ersichtlich. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 163—67. 15/8. Lab. von HUGOUNENQ. Mediz. Fakultät. Lyon.) STELZNER.

C. Wehrmann, *Beitrag zum Studium des Schlangengiftes.* LACERDA berichtet, dafs das Gift brasilianischer Schlangen im stande sei, Fette zu emulgieren, Milch zum Gerinnen zu bringen, Fibrin zu lösen und Hühnereiweifs zu koagulieren, aber nicht Stärke zu versuckern. Da die von ihm angestellten Verss. nicht unter antiseptischen Vorsichtsmafsregeln angestellt waren, so war es immerhin möglich, dafs einzelne der beobachteten Thatsachen durch Fäulnis beeinflufst gewesen waren. Es kamen dabei auch dieselben Erscheinungen in Betracht, welche BUCHNER bei der Zerstörung seiner Zymase durch die peptischen Enzyme des Hefepreſssaftes beobachtet hat, wodurch dann die diastatische Kraft des Schlangengiftes vernichtet sein konnte. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte hat Vf. von neuem Schlangengift auf seine enzymatischen Eigenschaften geprüft und dazu bei 75° pasteurisierte u. durch Chamberlandkerzen steril filtrierte Legg. benutzt.

Diese Verss. bestätigten zunächst die Angaben von LACERDA; sie zeigten in erster Linie, dafs das vom Vf. geprüfte Gift keine verzuckernde Wirkung auf Stärke auszuüben im stande war, dafs es jedoch in der That Fibrin peptonisierte u. Saccharose invertierte. Das Gift enthält also eine toxische Substanz und ein schwach invertierend wirkendes Enzym; ob beide identisch sind, ist noch unbekannt.

Enzyme animalischen oder pflanzlichen Ursprungs wirkten auf das Gift mehr oder minder stark zerstörend ein; die Skala für diese Einw. ist ungefähr folgende: Sehr stark beeinflufsten das Gift Ptyalin, Papain, Pankreatin; von schwacher Einw. waren: Pepsin, Lab, Amylase; unwirksam waren: Emulsin, Sucrase, leukocytäre Oxydase und die Oxydase aus Pilzen.

Aus diesen Ergebnissen erklären sich die Beobachtungen FRASER's u. CALMETTE's, denen zufolge. das in den Verdauungstraktus eingeführte Schlangengift unwirksam wird. An der Zerstörung beteiligen sich in diesem Falle das Ptyalin u. Pankreatin, aber nicht das Pepsin. (Ann. Inst. Pasteur **12**. 511—16. 25/8. Lab. von Dr. CALMETTE-Lille.) PROSKAUER.

J. Laborde, *Beitrag zum Studium des im Weine enthaltenen Stickstoffes.* Vf. arbeitete mit reinen Weinhefen u. stellte dabei zunächst fest, dafs die Menge des Ammoniaks, welche im Weine verbleibt, abhängig von der während der Gärung vorhandenen Temperatur, eine sehr schwankende sein kann, dafs sie aber auch von der Natur des Mostes und der Art der Hefe abhängig ist. Die Grenzen, innerhalb deren der Gesamtstickstoff des Weines schwankt, werden aber noch durch verschiedene andere Umstände beeinflufst, welche sich namentlich auf die Ernährung der Hefe während der Gärung und auf die Dauer des Verweilens der Hefe im Weine erstrecken. — Die Mikroorganismen, welche sich während der Weingärung entwickeln, können in im allgemeinen einen doppelten Einfluſs auf die Vermehrung des Ammoniakgehaltes im Weine entfalten, nämlich einmal, indem sie die Vermehrung der Hefe hemmen und deshalb die Assimilation des ursprünglich im Most vorhandenen Ammoniaks durch letztere verhindern, dann aber auch, indem sie selbst mehr oder weniger grofse Mengen Ammoniak erzeugen.

Vf. hat dann den Ammoniakgehalt in normalen und mit Fehlern behafteten Weinen ermittelt. Die Weinkrankheiten, welche sich während der Lagerung einstellen, können Schwankungen in dem einen und anderen Sinne bezüglich des Ammoniakgehaltes herbeiführen. In den sogen. blühenden u. mit Stich versehenen Weinen vermindert sich die Menge, dagegen ist sie in den umgeschlagenen Weinen vermehrt. Sehr zu variieren scheint sie in den bitteren Weinen.

Die Bestimmung des Ammoniaks in einem an flüchtiger S. reichen und nicht bitteren Weine wird einen Anhaltspunkt dafür liefern, ob man es mit stichigem oder umgeschlagenem Weine zu thun hat, ohne dafs man es nötig hat, das Verf. von DUCLAUX zur Bestimmung der flüchtigen SS. des Weines anzuwenden. (Ann. Inst. Pasteur **12**. 517—40. 25/8. Agronom. Station Bordeaux.) PROSKAUER.

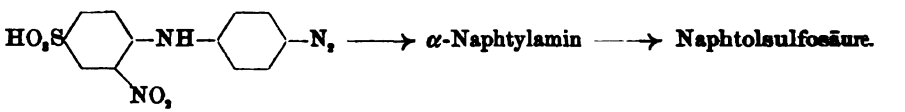
Richard Otto, *Beobachtungen und Ergebnisse bei der Untersuchung und Vergärung von Heidelbeermosten.* Um die Vergärungsbedingungen der Heidelbeermoste näher kennen zu lernen, stellte Vf. Unterss. an über den Gehalt der Heidelbeermoste an S. und Zucker. Der Säuregehalt stellte sich in den meisten Fällen auf 9,5 bis 10,5‰. Der höchste vom Vf. konstatierte Säuregehalt entspricht ungefähr der von BARTH und anderen gefundenen niedrigsten Zahl. Vf. führt dies auf den so hohen Kalkgehalt der Böden der Proskau-Oppelner Gegend zurück. Die gefundenen Zuckergehalte bewegen sich zwischen 3,5—7% Zucker (im Mittel 5,25% gegenüber 5% Zucker nach den Angaben von BARTH und anderen). Gärungsverss. ohne Reinhefe, aber mit Zugabe verschiedener Stickstoffverbb. ergaben, dafs es ohne jeglichen Stickstoffzusatz als Nahrungsmittel für die Hefepilze kaum gelingen dürfte, einen Heidelbeermost normal mit gewöhnlicher Hefe (ohne Zugabe von Reinhefe) zu vergären. Von den zu den Verss. herangezogenen Stickstoffverbb. erwies sich als am besten wirkend hinsichtlich der spontanen Vergärung das Asparagin (pro 1 l Most 0,6 g); ihm steht sehr nahe das weinsaure Ammonium (auch pro 1 l Most 0,6 g); wenig gut war die Vergärung mit Chlorammonium (pro 1 l Most 0,2 g). Weitere Gärungsverss.

unter Anwendung von Reinhefe u. mit Zugabe von Stickstoffverbb. ergaben folgende Resultate: 1. Bei Reinhefe allein ohne jeden Zusatz einer Stickstoffverb. ist die Vergärung, selbst bei schwachen Heidelbeerweinen (Haustrunk), eine verhältnismäfsig langsame und unvollkommene, wenngleich sie schneller und besser verläuft, als eine Vergärung ohne Reinhefe, also bei spontaner Vergärung. — 2. Von den geprüften Stickstoffverbb. (Chlorammonium, Asparagin, weinsaures Ammon, Ammoniak) haben bei den Verss. bei gleichzeitigem Reinhefezusatz fast alle gleich gut und schnell vergoren. Vf. empfiehlt Reinhefe mit 20 g Chlorammonium- (höchstens 30 g) -zusatz pro Hektoliter. — 3. Auch mit N.-Ammoniakflüssigkeit (10 ccm pro 1 l Most) als Stickstoffzusatz geht bei gleichzeitiger Ggw. von Reinhefe die Vergärung des Heidelbeerweines gut von statten, und man erniedrigt dadurch gleich den Säuregehalt. (Landw. Jahrbb. **27**. 261—76. Proskau, O.-S. Chem. Abtlg. d. Vers.-Stat. d. Kgl. pomolog. Inst.) HAEFCKE.

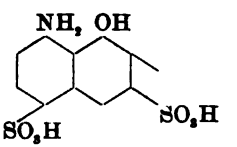
Ch. Gassmann, *Fortschritte in der Druckerei und Färberei* (Forts. zu S. 154). Um Schwarz auf der Baumwollfaser zu erzeugen, klotzt die Badische Anilin- und Sodafabrik mit der Lsg. eines Monoazofarbstoffes des Periamidonaphtols oder einer Monosulfos. desselben. Wird jetzt z. B. durch Tetrazodiphenyl passiert, so entsteht ein schwarzer Disazofarbstoff von genügender Echtheit. BAYER & Co. empfehlen für Schwarz den „Entwickler ES", welcher 2,3-Amidonaphtol oder 2,3-Dioxynaphtalin zu sein scheint. Es wird mit Tetrazodiphenyl entwickelt. Um die Lichtechtheit des bekannten Paranitranilinrots zu verbessern, behandelt man nach HORACE KOECHLIN das gefärbte Gewebe einige Minuten mit sehr verd. kochender Salpeters. und dann, um die schön rote Farbe wieder herzustellen, mit konz. Natronlauge und Glycerin. Ein sehr schönes u. besonders reibechtes Paranitranilinrot auf Baumwollgarn wird erzielt, wenn man nach GREEN (EP. 28499 von 1896) das Garn vor dem Grundieren mit β-Naphtol merzerisiert. Es scheint, dafs das β-Naphtol dann besser und gleichmäfsiger in der Faser haftet, und man erhält mit nur 1% β-Naphtol schöne u. volle Färbungen. Durch nachheriges Kupfern des Paranitranilinrots erhält man ein Puce, welches jedoch nicht schweifsecht ist. Diesem Übelstand läfst sich nach CASSELLA abhelfen, wenn man vorher dem β-Naphtol das Amidonaphtol BD zusetzt. Zur Erzielung noch blaustichigerer Rots, als es das Paranitranilin giebt, sind vorgeschlagen das Orthonitroparaphenetidin ($NH_2 : NO_2 : OC_2H_5 = 1 : 2 : 4$) u. das Metanitroorthoanisidin ($NH_2 : OCH_3 : NO_2 = 1 : 2 : 4$). Doch scheint diesen Prodd. bei ihrem hohen Preise keine grofse Bedeutung zuzukommen, zumal sich blaustichigere Nuancen auch mit Paranitranilin selbst herstellen lassen, wenn man dem β-Naphtol in geringer Menge Naphtolsulfoss. zusetzt. Oranges auf β-Naphtol können mit Nitrotoluidinen erhalten werden. Dieselben haben jedoch den Fehler, abzusublimieren. Aus der Naphtalinreihe wird für Rosa auf β-Naphtolgrund neuerdings das α-Nitro-β-naphtylamin empfohlen (MEISTER LUCIUS und BRÜNING), weiter für Braun das Diamidocarbazol. Aus der Benzidinreihe wird bekanntlich für Eisfarben das Benzidin selbst (Puce) und in Verbindung mit Kupfer das Dianisidin (Blau) angewandt. Durch Mischung mit Basen, welche auf β-Naphtol Rot geben, lassen sich auch schwarze Nuancen erhalten, doch ist dieses Verf. nur im Druck anwendbar. Für Schwarz werden eine Reihe weiterer diazotierbarer Amidoazokörper empfohlen, so von KINZLBERGER die Amidochrysoidine, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N{-}C_6H_3(NH_2)_2$, unter dem Namen Eisschwarz, von BAYER das Amidobenzol-azo-α-naphtylamin, Diamido-α-amidoazonaphtalin etc. Um dem Färber die häufig etwas diffizile Arbeit des Diazotierens zu ersparen, werden fertige Diazoverbb. in haltbarer Form in den Handel gebracht. Hierher gehören die sogen. Nitrosaminsalze der Badischen Anilin- und Sodafabrik; die Salze der Diazoverbb. mit aromatischen Sulfoss. (FEER), die Chlorozinkate (SUNDER), Chlorostannate (MEISTER LUCIUS u. BRÜNING), die Verbb. mit β-Naphtolsulfoss., welche in der ersten Stelle sulfoniert sind. Die Höchster Farb-

werke fanden, daſs man das Sulfat des p-Nitrodiazobenzols bei 45° im Vakuum ohne Zers. eindampfen kann; mit Aluminiumsulfat gemischt, giebt es eine trockene, explosionssichere M. CASSELLA erreicht dasselbe, indem er mit gasförmiger salpetriger S. in einer Lsg. in konz. H_2SO_4 diazotieren und dann mit so viel Na_2SO_4 mischt, daſs Disulfat entsteht. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin mischt mit Infusorienerde, GASSMANN und die Soc. de PANTIN mit Kaolin. Vf. bespricht daran anschlieſsend die Reserven u. Rongeants für Eisfarben u. giebt eine historische Zusammenstellung die Eisfarben betreffender englischer Patente.

Dem *Wollschwarz MB* (Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation) kommt nach Vf. folgende Formel zu:



Es deckt u. egalisiert gut. — *Dauphinblau* (SANDOZ & Co.) wird durch Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin u. nachträgliche Sulfonierung erhalten. — Die *Lanacylblaus* (CASSELLA) sollen entstehen durch Einw. von diazotierten Periamidonaphtolsulfoss. auf Derivate des 1,5-Amidonaphtols in saurer Lsg., die *Lanacylvioletts* enthalten statt letzterer Alkyl-α-naphtylamine. Die Lanacylfarbstoffe egalisieren gut, sind licht-, reib- dekatier- und alkaliecht. *Naphtaminblau GB* (KALLE) ist der Azofarbstoff aus Dianisidin und *Amidonaphtoldisulfos. K*.



Letztere von der nebenstehenden Konstitution wird erhalten aus der 1,5-Naphtalindisulfos. durch Sulfonieren mit rauchender Schwefels. bei niederer Temperatur, Nitrieren, Reduzieren und Verschmelzen mit Alkali. Die mit dieser S. erhaltenen Azofarbstoffe unterscheiden sich von den mit der bekannten peri-Amidonaphtoldisulfos. H (1.8.3.6) erhaltenen im allgemeinen durch eine rötere Nüance. (Mon. scient. [4] **12**. II. 542 bis 576. August.) MUHLERT.

A. Buntrock, *Bericht über die Neuerungen auf dem Gebiete der Teerfarbenchemie. 1. Quartal 1898.* Enthält eine Zusammenstellung der dieses Gebiet betreffenden Patente. Es möge genügen, die Nummern der betreffenden Patente hier anzuführen. Die Nummern ohne weitere Bezeichnung sind diejenigen deutscher Reichspatente, Fr. = französisches Patent, A. = amerikanisches Patent, E. = englisches Patent. — Azofarbstoffe: Fr. 265446; 94288, 95190, 97284; Fr. 271070, Fr. 272199; 96768, 95624; Fr. 268465; 96104, 96857; A. 594123; E. 25725 (1896); 79583, 95758; E. 4703 (1897); 95341, 96669; A. 599552; Fr. 270663, Fr. 267030, Fr. 250697 II. Zusatz, Fr. 269940, Fr. 268561; 95483, 95668; Fr. 270584. — Triphenylmethanfarbstoffe: Fr. 268168, Fr. 270334, Fr. 269911; 96402, 96230, 96108, 96668; Fr. 269281. — Thiazinfarbstoffe: 96690 (Brillantalizarinblau), 95738. — Azinfarbstoffe: E. 8383 (1897); 95189. — Alizarinfarbstoffe: 95547, 95625, 95271, 95494; A. 599425; Fr. 270387, Fr. 266999. — Schwefelfarbstoffe: Fr. 264900; 95484; Fr. 269233; E. 19831 (1897); Fr. 271909, Fr. 271388. (Z. f. angew. Ch. **98**. 709—16. August.) MUHLERT.

R. Panebianco, *Über die Doppelbrechung der Seide.* Vf. ist im Gegensatz zu ROSSINSKI und VIGNON zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Die Seidenfäden sind doppelbrechend. Eine Auslöschungsrichtung ist parallel der Längsrichtung. 2. Die Farben zwischen gekreuzten Nicols sind sehr lebhaft. 3. Die Fibroinfäden sind zweiaxig mit kleinem optischen Axenwinkel. 4. Sericin ist doppelbrechend, aber weitere Unters. ist unmöglich. Ein Dünnschliff von „Seripterium" zeigt ebenso das Fibroin

zweiaxig und die Axenebene parallel den Streifungen des Dünnschliffes. Diese Streifungen sind vielleicht durch das Scheermesser gebildet und dann die Zweiaxigkeit in der kolloidalen Substanz durch Druck hervorgebracht. Das Sericin giebt lebhafte Farben in konzentrischen Ringen, es ist zweiaxig u. die Axenebene parallel der des Fibroins. Schliefslich stellt Vf. die Frage auf, ob Fibroin und Sericin krystallinische oder kolloidale Substanzen sind, läfst dieselbe aber unentschieden. (Rivista di Mineralogia e Cristallografia italiana di Panebianco **15**. 57; Z. Krystall. **30**. 193. Ref. Bartalini.) Hazard.

Heinrich Bamberger, *Über das Vorkommen von Ammoniak im technischen Acetylen.* Das Ammoniak gehört, da es beim Verbrennen in der Acetylenflamme in Stickstoffsauerstoffverbb. übergeführt wird, zu den schädlichsten Verunreinigungen des Acetylens. Es entsteht bei der Zers. des Carbids mit W. einmal aus den darin meist vorhandenen Nitriden des Mg und des Al und aus Cyanverbb. Die Nitride bilden sich bei dem elektrischen Schmelzprozefs, indem zuerst metallisches Mg, resp. Al entsteht, welches durch stets vorhandenen Stickstoff in Nitrid übergeführt wird. Dafs auch Cyanverbb. in dem Calciumcarbid enthalten sind, erklärt sich aus der Eigenschaft der Carbide, besonders des Bariumcarbids, bei höherer Temperatur Stickstoff unter B. von Cyanverbb. zu absorbieren. Der NH_3-Gehalt des aus käuflichem Carbid entwickelten Acetylens schwankt zwischen 0,05—0,15%. Wird dasselbe in der Weise entwickelt, dafs Carbid mit überschüssigem W. in Berührung kommt, so bleibt das meiste NH_3 in W. gel., und es geht verhältnismäfsig am wenigsten in das Acetylengas über. (Z. f. angew. Ch. **98**. 720—21. August. Elektr. Lab. Neheim a. R.) Muhlert.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Verfahren und Apparate. **A. Kumpfmiller**, Höcklingsen, und **Ernst Schultgen**, Iserlohn, *Verfahren und Apparat zum Eindampfen von Salzlösungen etc.* In einem System von Körpern zum Eindampfen von Salzlsgg. etc. unter Vakuum wird die Zirkulation der Fl. durch diese Körper dadurch erreicht, dafs dieselbe dem jeweiligen nächsten Körper mit einer höheren Temperatur zufliefst, als ihr F. in diesem Körper beträgt. Die Körper sind in der Weise übereinander aufgestellt, dafs die Entfernung vom Flüssigkeitsstande in einem Körper bis zur Eintrittsöffnung in den nächsten Körper mindestens so grofs ist, als dem Druckunterschiede in den beiden Körpern und dem spezifischen Gewichte der Fl. entspricht. (Patentbl. **19**. 564. DRP. 97901. 26/1. 97.; II. Zus.-Pat. zu 90071. 16/2. 98.; vgl. I. Zus.-Pat. 92790. — C. **97**. II. 822.)

Hans Heele, Berlin, *Luftmanometer für hohe Drucke.* (Patentbl. **19**. 523. DRP. 97996. 18/6. 97.)

Balcke & Co., Bochum i. W., *Einspritzkondensator mit getrennter Luft- und Wasserpumpe.* (Patentbl. **19**. 584. DRP. 98062. 16/6. 97.)

Adam Slucki, Warschau, *Wärmeaustauschvorrichtung.* (Patentbl. **19**. 566. DRP. 98158. 16/11. 97.)

John Haddon Douglas-Willan u. **Frank Eustace Welkins Bowen**, London, *Verfahren zur Herstellung von Kohlen und Kohlefäden von hohem Lichtemissionsvermögen.* Das Verf. des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, dafs die Fäden bei Ggw. einer organischen Verb., welche Bor u. Sauerstoff enthält, z. B. der Borsäureester der Alkohole, wie $B(OCH_3)_3$ und $B(OC_2H_5)_3$, bis zur Weifsglut erhitzt werden, wodurch die Dauer des erzielten gröfseren Lichtausstrahlungsvermögens erheblich verlängert wird. (Patentbl. **19**. 554. DRP. 98210. 26/9. 96.; Zus.-Pat. zu 85592. 11/4. 95.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 320.)

Trockenvorrichtungen. **Karl Haase**, Zeitz, *Darrapparat für Braunkohle und andere feuchte Körper.* (Patentbl. **19**. 549. DRP. 97537. 7/4. 97.)

Gustav Jagenburg, Rydboholm, Schweden, *Mit Dampf heizbarer Trockencylinder.* (Patentbl. **19**. 564. DRP. 97783. 17/7. 97.)

Leberecht Tralls, Turn b. Teplitz, *Trockenvorrichtung.* Die Vorrichtung stellt eine besondere Art der Vakuumtrockenapparate dar. (Patentbl. **19**. 564. DRP. 97819. 26/2. 97.)

H. R. Diehl, Weimar, *Rotierende Trockentrommel.* (Patentbl. **19**. 579. DRP. 97975. 15/8. 97.)

Karl Johan Bergström, Finshyttan, Schweden, *Trockenhaus für Holz etc.* (Patentbl. **19**. 579. DRP. 98068. 19/8. 97.)

Emil Pafsburg, Berlin, *Vorrichtung zum Auffangen u. Messen des in Vakuumtrocknern verdampften Wassers.* (Patentbl. **19**. 604. DRP. 98140. 19/9. 97.)

Elektrochemie. **Alfred Coehn**, Göttingen, *Elektrolytische Herstellung leitender Niederschläge von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Körpern.* Bei der Verwendung von Anoden aus Kohlen in solchen Elektrolyten, bei welchen Sauerstoff am positiven Pol abgeschieden wird, tritt eine Leg. von Kohlenstoff ein. Dieser läfst sich auf der Kathode elektrolytisch niederschlagen, z. B. zum Schutz der Metalle gegen atmosphärische Einflüsse, zu dekorativen Zwecken etc. Als Elektrolyt verwendet man beispielsweise Schwefels. mit mehr oder weniger W. Danach richten sich die anzuwendenden Stromspannungen und -dichten, sowie die innezuhaltenden Temperaturen. Verwendet man z. B. Schwefels. von höherer Konzentration als 1 konz. H_2SO_4 + 1 H_2O, so ist Leg. und Nd. nur zu erhalten bei Erhöhung der Temperatur über 60°. Bei zunehmender Verdünnung der S. kann die Temperatur geringer sein, so daſs sich z. B. bei Schwefels. von der Zus. 1 konz. H_2SO_4 + 10 H_2O bei Zimmertemperatur Leg. und Nd. erhalten lassen bei einer Spannung nicht unter 2 Volt und einer Stromdichte von 0,5 bis 1 Amp. pro Quadratdezimeter. (Patentbl. **19**. 516. DRP. 98008. 13/3. 96.)

Francis Jarvis Patten, New-York, *Elektrisches Schmelzverfahren.* Es ist bekannt, daſs der elektrische Lichtbogen durch die Kraftlinien eines magnetischen Feldes abgelenkt wird. Nach Patent 78237 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 250) wird diese Thatsache benutzt, um den um einen Schmelztiegel zirkulierenden Lichtbogen eine drehende Bewegung zu erteilen. Nach vorliegendem Verfahren wird das zu schmelzende Material direkt zwischen Elektroden gebracht, deren Lichtbogen durch ein magnetisches Feld in der Weise beeinfluſst wird, daſs entweder der den Lichtbogen oder das magnetische Feld erzeugende Strom periodisch umgekehrt wird, infolge dessen der Lichtbogen quer zur Bahn des Materials hin und her läuft. Es soll hierdurch eine gleichmäſsigere Erhitzung des Schmelzgutes erzielt werden. (Patentbl. **19**. 541. DRP. 97608. 16/2. 97.)

Hugo Helberger, Thalkirchen-München, *Verfahren zur Herstellung elektrischer Widerstände.* Der elektrische Widerstand wird aus Goldschlägermetallhaut hergestellt. Die Metallhaut wird auf eine Unterlage aufgepreſst nach der Methode, wie Buchbinder den Golddruck auf die Einbanddecken drucken. (Patentbl. **19**. 538. DRP. 98050. 23/10. 97.)

Chemisch-elektrische Fabrik „Prometheus", G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim, *Elektrisches Heizgerät mit Schutzvorrichtung gegen die elektrolytischen Wirkungen des Stromes.* Die Heizstreifen sind auf einer Schicht von Glasschmelze oder dergleichen aufgetragen. Dieselben erhalten an der Austrittsstelle des Stromes (negativer Pol) elektrische Verb. mit dem Metall des Heizgefäſses, damit eine durch elektrolytische Zers. der Schmelze bewirkte Zerstörung der Streifen an dieser Stelle verhütet wird. (Patentbl. **19**. 558. DRP. 98051. 12/1. 97.)

Franz Peters, Charlottenburg, *Verwendung von Persulfaten als Depolarisatoren in galvanischen Elementen.* Die depolarisierende M. wird aus Persulfaten allein oder in Verb. mit bekannten depolarisierenden Stoffe hergestellt, wodurch die Wirksamkeit der galvanischen Elemente erhöht wird. (Patentbl. **19**. 567. DRP. 98434. 3/10. 97.)

Desinfektion. **Eugène Fournier**, Paris, *Aldehydlampe mit Vorrichtung zur Beseitigung oder Dämpfung des Aldehydgeruches bei zu starker Gasentwickelung.* (Patentbl. **19**. 556. DRP. 98079. 30/3. 97.)

E. Marckwald, Berlin, *Verfahren zur Vernichtung der Rübennematode mittels saurer Calciumsulfitlauge.* Die Wirksamkeit des Calciumbisulfits beruht darin, dafs es in Berührung mit dem Boden schweflige S. entwickelt, welche die Nematoden tötet. (Patentbl. **19**. 542. DRP. 98286. 12/5. 97.)

Filter. **John Williamson**, Glasgow, *Filterpresse mit verstellbaren, als Auflage für das Filtertuch dienenden Gitterplatten.* (Patentbl. **19**. 599. DRP. 97483. 15/7. 97.)

L. A. Philippe, Paris, *Anordnung von Filtern, welche unter Druckverminderung oder Vakuum arbeiten.* (Patentbl. **19**. 604. DRP. 97719. 15/3. 94.)

John Emil Bennett und **Henry Beresford**, Manchester, *Vorrichtung zum Reinigen von Flüssigkeiten.* (Patentbl. **19**. 534. DRP. 98034. 16/6. 97.)

Metalloide. **F. W. Mellinghoff**, Mühlheim a. d. R., *Umfüllstutzen für flüssige Kohlensäure.* (Patentbl. **19**. 529. DRP. 97236. 11/4. 97.)

Karl Eidner, Rabenstein b. Chemnitz, *Apparat zur Entwickelung von Wasserstoff.* Die in die S. tauchenden Eisenspäne bieten deren Angriff eine stetig erneute, blanke Oberfläche dadurch dar, dafs sie in einer rotierenden Siebtrommel untergebracht sind. Infolge dessen scheuern sie sich gegenseitig blank, und die abgelösten Schmutzteilchen fallen durch das Sieb zu Boden. (Patentbl. **19**. 582. DRP. 98271. 25/2. 97.)

Metalle. **Peter Langen Sohn**, Duisburg, *Verfahren zur Trennung von Metallgemengen.* Das eine Ausführungsart des Saigerverf. nach Patent 88476 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 926) bildende Verf. besteht darin, dafs das Erhitzen des Metallgemenges in einer geschmolzenen M. oder einer erhitzten Fl., z. B. Paraffin, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck, falls der F. derselben tiefer als die anzuwendende Temperatur liegt, erfolgt. Hierdurch ist eine Oxydation der Metalle während des Erhitzens und Saigerns vollkommen ausgeschlossen. (Patentbl. **19**. 541. DRP. 97737. 15/5. 95.)

Manhattan Concentrator Company, Charleston, West-Virginia, V. St. A., *Scheidevorrichtung mit aufsteigendem Klarwasserstrom.* (Patentbl. **19**. 581. DRP. 97807. 8/12. 97.)

Salomon Ganelin, Philadelphia, *Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelblei und Schwefelsilber.* Die Schwefelblei oder Schwefelsilber enthaltenden Erze, z. B. geschwefelte Bleizinkerze, werden in ein geschm. wasserfreies Halogensalz, z. B. Zinkchlorid, eingeführt, das durch die genannten Sulfide zers. werden kann. Es tritt eine Doppelzers. in der Richtung ein, dafs Blei- und Silbersulfid sich mit dem Chlorid zu Blei- und Silberchlorid umsetzen, während jenes in Sulfid verwandelt wird. Aus dem gewonnenen Chlorid können nach ihrer Trennung von dem Sulfid durch metallisches Zink die Metalle ausgeschieden werden. (Patentbl. **19**. 558. DRP. 97943. 9/11. 97.)

Alkalien. **Wilhelm Meyerhoffer**, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zum Extrahieren von Chlorkalium oder Kaliumsulfat aus natürlichen Mineralien oder sonstigen diese Salze enthaltenden Gemischen.* Das im Patent 92812 angegebene Verf. zur Reinigung des natürlich vorkommenden Carnallits, welches auf der Thatsache der relativ grofsen Löslichkeit von Chlorkalium in der Chlormagnesiumhexahydratschmelze u. der gleichzeitigen fast völligen Unlöslichkeit der gewöhnlichen Begleiter von Chlorkalium als Chlornatrium u. Magnesiumsulfat in eben derselben Schmelze beruht, läfst sich auch ohne weiteres zur Extrahierung von Chlorkalium anwenden, sei es nun, dafs es sich darum handelt, das Chlorkalium selbst zu gewinnen, oder auch darum, den vorliegenden Körper von dem Chlorkalium zu befreien. Zu diesem Zweck wird der betreffende chlorkaliumhaltige Körper, der ein natürlich vorkommendes Material oder bereits das Prod. einer fabrikatorischen Bearbeitung sein kann, mit jener Menge von Chlormagnesiumhexahydrat beschickt, welche bei der angewendeten Temperatur auf Grund der im Hauptpatent mitgeteilten Löslichkeitsdaten das gesamte Chlorkalium aufzulösen im stande ist. Die Schmelze wird von dem zurückgebliebenen ungelösten,

chlorkaliumfreien Rest getrennt und kann, wie im Hauptpatent angegeben, auf Carnallit, bezw. Chlorkalium verarbeitet werden. Das Verf. des Hauptpatentes läfst sich auch auf die Extrahierung von Kaliumsulfat anwenden, da dieses, mit der Chlormagnesiumhexahydratschmelze in Berührung gebracht, in sich lösendes Chlorkalium und unl. Magnesiumsulfat zerfällt. (Patentbl. **19**. 563. DRP. 98344. 13/11. 96.; Zus.-Pat. zu 92812. 6/8. 96.; vgl. C. **94**. II. 880.)

Dünger. **A. Caron**, Haus Ellenbach, Bettenhausen bei Kassel, *Verfahren zur Impfung von mit Körnerfrüchten zu bestellenden Feldern mit Ellenbacher Bacillus Alpha.* Um den Ernteertrag der Körnerfrüchte auf dem Felde zu erhöhen, sollen die Felder mit *Ellenbacher Bacillus Alpha* in trockener Form oder in feuchter Aufschlämmung für sich oder gemischt mit Erde, Dünger, Nährböden oder unwirksamen Stoffen geimpft werden; auch kann der Bacillus auf dem Saatgetreide fixiert werden. (Patentbl. **19**. 524. DRP. 97970. 10/2. 97.)

Glas und Thonwaren. **Aktiengesellschaft für Glasindustrie vorm. Friedr. Siemens**, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Lampencylindern aus Glas mit Metalleinlage.* (Patentbl. **19**. 557. DRP. 98033. 7/5. 97.)

Franz Konrad, Ottensen, *Ziegelstein mit Längs- und Querkanal und Verfahren zur Herstellung derartiger Steine.* (Patentbl. **19**. 549. DRP. 97831. 4/7. 96.)

G. Wolf, Wolfshöhe, Bayern, *Ringofen mit Heizwänden.* (Patentbl. **19**. 578. DRP. 97851. 9/9. 97.)

Friedrich Ohnemüller, Küps, Bayern, *Unterglasurdruckverfahren für keramische Gegenstände.* Der verglühte Scherben wird zur Aufnahme der Druckfarbe mit Glycerin bestrichen und kann nach der Übertragung u. dem Trocknen der Unterglasurfarbe sofort glasiert und fertig gebrannt werden. (Patentbl. **19**. 549. DRP. 98175. 10/10. 96.)

Oskar Gerlach, La Salle, Illinois, V. St. A., *Verfahren, Thonwaren auf chemischem Wege mit rauher, schaumartiger Oberfläche zu versehen.* Carbonathaltige Thone, die in üblicher Weise eingeformt sind, werden, nachdem event. die Kanten u. Grenzen der Flächen mit Reservage versehen sind, mit der Lsg. einer S. behandelt. Diese Säurelsg. bewirkt sowohl eine Erweichung der Oberfläche des Thones, wie eine Entw. von Kohlensäuregas aus den beigemengten Carbonaten. Die erweichte Thonschicht wird schaumartig aufgetrieben u. der Fläche ein rauhes Aussehen erteilt. Derartige rauhe Flächen sollen eine dekorative Wirkung ausüben u. zur besseren Befestigung der Glasur dienen. (Patentbl. **19**. 578. DRP. 98443. 2/9. 97.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **J. W. Neinhaus**, Eschweiler, *Koksofenthür.* (Patentbl. **19**. 535. DRP. 97480. 14/11. 97.)

Max Schöning, Berlin, *Torfpresse.* (Patentbl. **19**. 535. DRP. 97526. 6/3. 97.)

Nestor Lejeune, Brüssel, *Acetylgasentwickler.* Das das W. tropfenweise dem Carbid zuführende Wasserzuführungsrohr wird behufs Abstellung des App. durch eine sich über das Rohr stülpende Glocke geschlossen, deren hohler Stiel das überschüss. Gas direkt oder auch durch ein passendes Ventil entweichen läfst. (Patentbl. **19**. 520. DRP. 97621. 21/2. 97.)

Maurice Charles Alfrède Fourchotte, Paris, *Vorrichtung zur Regulierung des Wasserzuflusses bei Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **19**. 538. DRP. 97716. 25/2. 97.; Zus.-Pat. zu 94400. 17/6. 96.)

Carlos Bosque, Barcelona, *Acetylenentwickler mit Wasserzuführung durch Dochte.* Patentbl. **19**. 568. DRP. 97848. 29/11. 96.)

Georges Claude, Saint-Mandé, und **Albert Hefs**, Paris, *Anwendung von mit Acetylen beladenen Flüssigkeiten zur Nutzbarmachung von Acetylen.* Das Acetylen wird unter Druck von einer geeigneten Fl. (z. B. Aceton) absorbiert und die mit Acetylen gesättigte Fl. in passenden Gefäfsen aufbewahrt, aus welchen das Gas, zweckmäfsig unter Einschaltung eines Druckreglers, dem Verbrauch zugeführt werden kann. (Patentbl. **19**. 555. DRP. 97953. 27/8. 96.)

Max Schöning, Berlin, *Spindelpresse zum Entwässern von Torf.* (Patentbl. **19**. 599. DRP. 97984. 23/5. 97.)

Nils Vilén, Gothenburg, Schweden, *Ofen zum Verkohlen von Torf etc.* (Patentblatt **19**. 582. DRP. 98007. 18/4. 97.)

E. Chesnay, **Louis Pillion**, und **Charles Bertolus**, St. Etienne, Loire, *Vorrichtung zur Herstellung von Acetylengas.* (Patentbl. **19**. 587. DRP. 98013. 9/6. 96.)

W. J. E. Koch, Hamburg, *Selbstthätiye Umschaltvorrichtung für Carburierelemente.* (Patentbl. **19**. 539. DRP. 98014. 14/8. 97.)

Paul Philippe Honoré Macé, Paris, *Verfahren zur Darstellung eines Acetylen-Wasserstoffgemisches.* Zur Herstellung wasserstoff- (und methan-) haltigen Acetylens wird eine Mischung von Calcium- u. Mangancarbid durch W. zersetzt. (Patentbl. **19**. 556. DRP. 98076. 6/4. 97.)

R. P. Pictet, Berlin, *Apparat zur Herstellung von luftfreiem Acetylen.* (Patentbl. **19**. 587. DRP. 98142. 11/2. 96.)

U. Kesselring, St. Imier, Schweiz, *Acetylenentwickler mit bemessener Carbid- und Wasserzufuhr.* (Patentbl. **19**. 588. DRP. 98174. 13/5. 97.)

Gespinnstfasern. **Georges Malard**, Tourcoing, Frankreich, *Apparat zur systematischen Extraktion von Pottasche aus roher Wolle.* (Patentbl. **19**. 588. DRP. 98294. 9/6. 97.; Zus.-Pat. zu 80602. 10/6. 94.)

Papier. **Schuhfabrik Ennenda, Ruflé Sulzer & Cie.**, Ennenda bei Glarus, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung eines watteartigen, Feuchtigkeit aufsaugenden Materials aus Badeschwamm.* Badeschwamm wird zerkleinert, von Sand u. anderen Stoffen gereinigt und sodann in einer schwachen Sodalsg. so weit gewaschen, dafs eine nachherige Verfilzung der Fasern noch möglich ist. Der so vorbereitete Schwamm wird mittels einer geeigneten Vorrichtung (z. B. im Holländer) in kleine Fasern zerrissen. Die entstandene, gleichmäfsige, breiartige Schwammmasse wird nach Zusatz von Hanfstoff in Formen gegossen und stark ausgepreßt. (Patentbl. **19**. 545. DRP. 97973. 2/5. 97.)

Holz. **Karl Zách**, Wien, *Die Behandlung von Hölzern für Resonanzkörper mit Leuchtgas.* Die Hölzer werden je nach Dicke und Dichte einer Leuchtgasatmosphäre während dreier Wochen bis dreier Monate ausgesetzt. Um die Hölzer für das Leuchtgas aufnahmefähiger zu machen, werden mittels eines Stachelrädchens zahlreiche kleine Vertiefungen in die Oberfläche eingestochen. (Patentbl. **19**. 521. DRP. 98230. 16/9. 97.)

Leder. **Société anonyme des matières tannantes et colorantes**, Paris, *Vorrichtung an Gerbewalkfässern zum Messen der Temperatur im Inneren derselben.* Um die Temperatur der Fl. im Inneren des Walkfasses bei jedem beliebigen Flüssigkeitsniveau messen zu können, wird die Fl. mit Hilfe eines Schöpfwerkes mit dem auf dem einen Hohlzapfen des Walkfasses angeordneten Thermometer immer aufs neue in Berührung gebracht. (Patentbl. **19**. 539. DRP. 97423. 29/5. 96.)

Max Martin, Homburg, Rheinpfalz, *Eintauch- u. Preſsverfahren bei der Grubengerbung.* Die Häute werden abwechselnd in Brühen von steigender Konzentration eingetaucht u. vor dem Brühen abgepreſst. (Patentbl. **19**. 539. DRP. 97826. 18/8. 97.)

H. R. Diehl, Weimar, *Vorrichtung zur Brühbewegung für beschleunigte Gerbung.* (Patentbl. **19**. 556. DRP. 97939. 16/4. 97.)

H. R. Diehl, Weimar, *Trommel zur Behandlung von Häuten.* (Patentbl. **19**. 556. DRP. 97940. 24/4. 97.)

Georges de Geyter, Mouscron, Belgien, *Verfahren zum Einweichen, Kalken und insbesondere zum schnellen Gerben von Fellen und Häuten.* Die anzuwendenden Fll. oder Gerblsgg. und die Häute läfst man in entgegengesetzter Richtung durch geeignete Behälter laufen, in denen die Häute einer fortlaufenden Bearbeitung durch Pressung und Streckung unterworfen werden. Das Zusammenpressen und Strecken wird dadurch erreicht, dafs man die Haut zwischen zwei Cylindern hindurchlaufen läfst, die mechanisch angetrieben werden. (Patentbl. **19**. 588. DRP. 98342. 22/12. 96.)

Massen, künstliche. **M. M. Rotten**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Cellulose von hornartigem Aussehen.* Faserige Cellulose wird unter Zusatz von W im Schneide- oder Mahlholländer bis zur völligen Zerstörung der faserigen Struktur verarbeitet, das W. teilweise abgezogen durch Abschleudern oder Abpressen, worauf man die MM. an der Luft oder unter gelinder Erwärmung trocknen läfst. Die Cellulose schrumpft dabei zu einer harten, zähen M. zusammen. Die Dichte und Härte des Endprod. wird dadurch geregelt, dafs man der breiigen oder plastischen M. fein verteilte oder in W. l. Zusatzstoffe zumengt und nach erfolgter Trocknung eventuell teilweise wieder auslaugt. (Patentbl. **19**. 521. DRP. 98201. 30/5. 97.)

Albert Lessing, Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden und eines isolierenden Körpers aus Teer, Asphalt und dergleichen Stoffen.* Bei der Herstellung eines elektrisch leitenden und eines isolierenden Körpers wird in der Weise verfahren, dafs Teer, Asphalt, Pech u. dergl. mittels geeigneter Fll. in Lsg. übergeführt und die in derselben suspendierten unl. und gut leitenden Bestandteile durch Filtration zur Abscheidung gebracht werden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben die l. und isolierend wirkenden Bestandteile. (Patentbl. **19**. 521. DRP. 98278. 25/11. 96.)

Organische Verbindungen. **Leopold Cassella & Co.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Diazosalzen in fester, beständiger Form.* Man behandelt die aromatischen Basen in Lsg. von konz. Schwefels. mit gasförmiger salpetriger S. und fügt nach vollendeter Diazotierung ein der angewendeten Menge Schwefelsäure äquivalentes Quantum von neutralen Sulfaten, z. B. calciniertes Glaubersalz, hinzu, so dafs ein festes Gemenge von schwefels. Diazoverb. mit Bisulfaten entsteht. Man kann dabei entweder die salpetrige S. in die schwefelsaure Lsg. der Base einleiten oder die letztere in die Lsg. salpetriger S. in Schwefels. eintragen. Die nach kurzer Zeit erstarrte M. wird dann in Stücke geschlagen, u. diese bilden direkt das Handelsprod. Es ist vollkommen klar l. in W. u. unempfindlich gegen Schlag u. Hitze. (Patentbl. **19**. 515. DRP. 97933. 22/6. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Abscheidung von o- und p-Nitrobenzaldehyd in Form von Benzylidenverbindungen aus den wässerigen Lösungen der Salze von o- und p-Nitrobenzylidenanilinsulfosäuren.* Nach dem Verf. des Patentes 93539 (vergl. C. **97**. II. 1063) werden o- und p-Nitrobenzylanilinsulfoss. und deren Homologen zu den entsprechenden o- u. p-Nitrobenzylidenanilinsulfoss. oxydiert und diese durch verd. Mineralss. gespalten, worauf der so frei werdende o-, bezw. p-Nitrobenzaldehyd mit Ä. oder Bzl. extrahiert wird. Gemäfs vorliegender Erfindung lassen sich die beiden Aldehyde in einfacherer Weise isolieren, wenn man die wss. Lsgg. der Salze der genannten Nitrobenzylidenanilinsulfoss. mit den äquivalenten Mengen eines Salzes einer primären aromatischen Base (Anilin und dessen Homologen) in wss. Lsg. versetzt, wodurch sich die Nitrobenzaldehyde in Form ihrer Benzylidenverbb. quantitativ abscheiden:

$$C_6H_4{<}\overset{NO_2}{CH}{:}\,NC_6H_4SO_3Na + C_6H_5NH_2\cdot HCl =$$

$$C_6H_4{<}\overset{NO_2}{CH}{:}\,NC_6H_5 + NH_2C_6H_4SO_3H + NaCl.$$

Die ausgefällten Benzylidenverbb. werden dann in bekannter Weise durch verd. Mineralss. in Aldehyd u. Base gespalten. (Patentbl. **19**. 516. DRP. 97948. 3/9. 97.)

Leonhard Lederer, Sulzbach (Oberpfalz), *Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten des Acetons.* In dem Patent 95440 ist die Einw. von Jod auf Acetondicarbons. beschrieben. Ähnlich verhält sich auch Brom gegenüber Acetondicarbons. Je nach der Konzentration der Acetondicarbonsäurelsg. erhält man Tetra- oder Pentabromaceton. Im Gegensatz zu dem Verf. des Patentes 95440 ist es bei vorliegendem Verf. nicht nötig, die bei der Rk. frei werdende Bromwasserstoffs. zu binden, da die Bromacetone gegen SS. beständig sind. Das *Tetrabromaceton* bildet ein gelblich gefärbtes Öl, welches sich beim Erhitzen unter starker Bromwasserstoffentw. zers.; da durch Alkalien keine Bromoformabscheidung hervorgerufen wird, so dürfte das symmetrische Tetrabromaceton vorliegen. Das *Pentabromaceton* bildet farblose Krystalle und schm. bei 76°; durch verdünnte Alkalien wird es rasch unter Abscheidung von Bromoform zerlegt.

Die Bromderivate des Acetons sollen als Arzneimittel Verwendung finden. (Ptbl. **19**. 516. DRP. 98009. 15/7. 97. — Zus.-Pat. zu 95440. 1/7. 96.; vgl. C. **98**. I. 811.)

Société chimique des Usines du Rhône, anct Gilliard, P. Monnet u. Cartier, Lyon, *Darstellung von Sulfochloriden des Toluols.* Die bekannte Darstellung von Toluolsulfochloriden durch Einwirkenlassen von Chlorsulfons. auf Toluol bei niederer Temperatur soll nach vorliegender Erfindung quantitative Ausbeuten ergeben, wenn man das Toluol bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur in die mindestens vierfache Gewichtsmenge Chlorsulfons. einfliefsen läfst. Durch Innehaltung dieser Bedingungen wird vermieden, dafs die bei der direkten B. der Sulfochloride nach folgenden Gleichungen:

$C_7H_8 + SO_2(OH)Cl = C_7H_7SO_2Cl + H_2O$, $H_2O + SO_2(OH)Cl = HCl + H_2SO_4$

entstehende Schwefels. sulfurierend auf das Toluol einwirkt; die kleine Menge bei dem Prozefs gebildeter Schwefels. findet sich nämlich immer einer so grofsen Menge von Chlorsulfons. gegenüber, dafs sie praktisch verschwindet. (Patentbl. **19**. 516. DRP. 98030. 4/8. 94.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N., *Verfahren zur Darstellung von Piperazin.* In dem Patent Nr. 60547, bezw. dessen Zusatzpatenten Nr. 83524 und 79121 war gezeigt worden, dafs man Piperazin durch Spaltung von Dinitrosodiphenylpiperazin, bezw. Dinaphtylpiperazin mittels Alkalien oder SS. erhalten kann. In weiterer Ausbildung dieses Verfahrens wurde nun gefunden, dafs auch Dibenzylpiperazin bei der hydrolytischen Spaltung Piperazin in guter Ausbeute ergiebt. Erhitzt man z. B. Dibenzylpiperazin mit verd. Salzs. im Autoklaven auf etwa 200°, so entsteht salzsaures Piperazin neben Benzylchlorid, bezw. Benzylalkohol. Das *Dibenzylpiperazin* (F. 90—91°) kann man in der Weise gewinnen, dafs man 2 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Äthylendiamin einwirken läfst, das erhaltene Dibenzylidenäthylendiamin (I.) zu Dibenzyläthylendiamin (II.) reduziert und dieses

I. $\begin{matrix} CH_2\cdot N : CHC_6H_5 \\ | \\ CH_2\cdot N : CHC_6H_5 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH_2\cdot NH\cdot CH_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2\cdot NH\cdot CH_2C_6H_5 \end{matrix}$

mit Äthylenbromid unter Zusatz von Natriumcarbonat auf 130—140° erhitzt. — Das *Dibenzyläthylendiamin* ist ein leicht flüssiges, basisch reagierendes, in W. unlösl. Öl vom Kp. 175—182°; das Chlorhydrat ist in W. swl. (Patentbl. **19**. 516. DRP. 98031. 2/6. 97. — VII. Zus.-Pat. zu 60547. 14/9. 90.; vergl. VI. Zus. 83524. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. S. 951 u. C. **95**. II. 1103.)

Wm. J. Matheson & Co., Ltd., New-York, *Verfahren zur Darstellung von Acetanilid oder der Acettoluide.* Bisher hat man bei der Acetylierung des Anilins und der Toluidine die Essigsäure immer in der konzentriertesten Form als Eg. angewendet, indem man der Ansicht war, dafs, da die Rk. von der Ausscheidung von W. abhängig sei gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH = C_6H_5NH\cdot COCH_3 + H_2O,$$

die Gw. von W. möglichst zu vermeiden sei. Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, dafs die Acetylierung des Anilins u. der Toluidine auch mit verd. Essigs. in gewinnbringender Weise bewirkt werden kann, wenn man in einem geschlossenen Gefäfse unter Druck arbeitet. Hierdurch werden die Herstellungskosten der betr. Anilide erheblich herabgesetzt. (Patentbl. **19**. 516. DRP. 98070. 10/3. 97.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von (6)-Oxypurin (Hypoxanthin) und dessen Alkylderivaten.* In dem Verf. des Patents Nr. 97673 wird das Zwischenprod. (6)-Oxy-(2,8)-dichlorpurin in der Weise gewonnen, dafs man Trichlorpurin mit alkoh. Alkali in (6-)Äthoxy-(2,8)-dichlorpurin überführt u. dieses zu Oxydichlorpurin verseift. Es wurde nun gefunden, dafs man vom Trichlorpurin direkt zum Oxydichlorpurin gelangen kann, wenn man statt des alkoh. wss. Alkali anwendet. Das Chloratom (6) des Trichlorpurins wird hierbei glatt durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Die Weiterverarbeitung des Oxydichlorpurins geschieht dann wie nach genanntem Patent. (Patentbl. **19**. 517. DRP. 98199. 17/10. 97. — Zus.-Pat. zu 97673. 27/7. 97.; vgl. C. **98**. II. 693.)

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, *Verfahren zur Abscheidung von reinem p-Chlorbenzaldehyd aus Gemischen von o- und p-Chlorbenzaldehyd unter gleichzeitiger Gewinnung von o-Chlorbenzaldehyd-m-sulfosäure.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, dafs o-Chlorbenzaldehyd unter Bedingungen quantitativ in eine

wasserlösliche Sulfosäure übergeführt wird, unter denen p-Chlorbenzaldehyd absolut unverändert bleibt. Hiernach wird das technische Gemisch von o- und p-Chlorbenzaldehyd mit rauchender Schwefelsäure längere Zeit auf etwa 85° erhitzt, bis aller o-Chlorbenzaldehyd verschwunden ist. Das Sulforierungsgemisch wird auf Eis gegossen und der in fester krystallinischer Form ausgeschiedene p-Chlorbenzaldehyd durch Filtration, Extraktion oder Abtreiben mit Wasserdampf von der die o-Chlorbenzaldehyd-m-sulfos. enthaltenden Mutterlauge getrennt. Durch einmalige Krystallisation aus A. erhält man den *p-Chlorbenzaldehyd* in chemisch reiner Form vom F. 47,5°. — Die freie *o-Chlorbenzaldehyd-m-sulfosäure*, aus dem Bariumsalz gewonnen, ist in W. äufserst ll.; die hochkonzentrierte Lsg. erstarrt im Vakuum über Schwefels. zu einer blätterigen krystallinischen Masse. Die Salze sind sämtlich l. Das Ca-Salz krystallisiert in schön ausgebildeten langen Prismen, welche 8 Mol. Krystallw. enthalten, die bei Wasserbadtemperatur entweichen. Das schwerer lösliche Ba-Salz krystallisiert in feinen wasserhaltigen Nadeln, welche sich zu strahligen Warzen vereinigen. Die Alkalisalze krystallisieren aus ihren konz. Lsgg. ebenfalls wasserhaltig, das Na-Salz in spitzwinkligen rhombischen Tafeln, das Ka-Salz in derben, eckigen Kryställchen, darunter schiefe Pyramiden. Die Benzylidenverbb. der S. sind in reinem W. ll. und werden durch NaCl krystallinisch gefällt. Die meist gelblich gefärbten Hydrazone sind ebenfalls ll. Mit tertiären aromat. Aminen liefert die S. in wss. saurer Lsg. leicht Leukokörper der Triphenylmethanreihe. (Patentbl. **19**. 517. DRP. 98229. 6/4. 97.)

Ad. Claus, Freiburg in B., *Verfahren zur Darstellung von o-Brommethylchinolin und o-Brommethylbromchinolin.* Während das p-Methylchinolin nach Untersa. des Erfinders überhaupt nicht direkt zu bromieren ist, sondern auch bei der beschränktesten Einw. von Brom immer in dem Sinne Veränderung erleidet, dafs ein entsprechend kleiner Teil tieferer Zersetzung unter Bromwasserstoffbildung anheimfällt, gelingt es, für das o-Methylchinolin den Verlauf der Claus-Collischonn'schen Rk. so zu leiten, dafs ein im Methylrest bromiertes Prod. mit einer Ausbeute von über 50% gewonnen wird. Es ist dazu in der Hauptsache nur nötig, dafs das reine Hydrobromatdibromid des o-Methylchinolins auf etwa 150—200° mit der Mafsgabe erhitzt wird, dafs noch ein Teil des in Arbeit genommenen Präparates unzers. bleibt. Das so erhältliche *o-Brommethylchinolin* bildet, aus A. umkrystallisiert, farblose Krystalle vom F. 53°, die beim Aufbewahren im warmen Zimmer, namentlich am Licht zu einer gelblichen Krystallm. zusammensintern; beim Erhitzen gegen 200° erleidet es unter Entw. von Bromwasserstoff Zersetzung. Wie mittels des Benzylbromids sich der Benzylrest: $C_6H_5 \cdot CH_2$ teils durch doppelten Umtausch, teils durch Addition in die verschiedensten Moleküle überführen läfst, so gelingt das Gleiche mittels des o-Brommethylchinolins für den Rest Chinolylmethyl: $C_9H_6N \cdot CH_2$, den Erfinder dementsprechend kurz mit dem Namen „o-Chinozyl" bezeichnet. — Bei obiger Rk. entsteht neben dem o-Brommethylchinolin (o-Chinozylbromid) noch ein zweites Bromderivat, das als *o-Brommethylbromchinolin* (Bromchinozylbromid) anzusehen ist; es bildet prachtvoll glänzende, fast farblose Krystallblättchen vom F. 110°. Beide Bromverbb. sollen bei der Herstellung von Farbstoffen u. Heilmitteln Verwendung finden. — Das genannte *Hydrobromatdibromid des o-Methylchinolins*, durch Sättigen der Auflsg. des o-Methylchinolins in Chlf. mit trockenem HBr-Gas und Zugeben von einem Mol. entsprechender Menge Br gewonnen, ist eine orangefarbige krystallinische, bröcklige M.; entwickelt schwachen Bromgeruch, schm. bei 124° und beginnt gegen 140° sich zu zersetzen. (Patentbl. **19**. 517. DRP. 98272. 14/8. 97.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Tannin und Chloral.* Wenn man Chloralhydrat u. Tannin in Ggw. starker S. bei gelinder Wärme zusammenbringt, so findet eine Kondensation statt. Das Reaktionsprod. bildet ein graubraunes, amorphes, feines Pulver, das sich in k. W. schlecht, in warmem leichter löst und aus den w. Lsgg. beim Erkalten wieder amorph ausfällt. Die wss. Lsg. giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine olivengrüne Färbung, während sie durch Cyankali nicht verändert wird. In A. ist der Körper l., dagegen unl. in Ä., Chlf., Bzl. und Essigäther; ll. in Alkalien mit intensiv gelbbrauner Farbe; zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schm. Das Prod. hat sich als ein wertvolles Mittel für die dermatologische Praxis erwiesen. (Patentbl. **19**. 535. DRP. 98273. 28/8. 97.)

Schlufs der Redaktion: den 12. Sept. 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 14. 5. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. C. Mac Kay, *Über die Berechnung der Leitungsfähigkeit wässeriger Lösungen, welche die Chloride vom Natrium und Barium enthalten.* (Elektrochem. Ztschr. **5**. 113—19. — C. **98**. II. 244.) BODLÄNDER.

J. G. Mac Gregor und **E. H. Archibald**, *Berechnung der Leitungsfähigkeit wässeriger Lösungen, welche zwei Elektrolyte ohne gemeinschaftliches Ion enthalten.* (Elektrochem. Ztschr. **5**. 119—23. — C. **98**. I. 547.) BODLÄNDER.

F. A. H. Schreinemakers, *Über das Gleichgewicht in den Systemen aus drei Bestandteilen mit zwei möglichen flüssigen Phasen. II. Experimentelle Beispiele.* Über den Inhalt dieser Arbeit ist schon früher (Z. physik. Ch. **23**. 417. 648; **25**. 305; C. **97**. II. 465. 693; **98**. I. 823) berichtet worden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **2**. 21—67. Leyden.) BODLÄNDER.

W. J. Busnikoff, *Über die Absorption von Wasserdampf durch chemisch individuelle Körper und Verteilung des Wassers zwischen zwei gleich- und zwei verschiedenartige Substanzen* (Fortsetzung von **98**. I. 649.). Eine abgewogene Menge NaCl (5,0202 g) wurde im Gläschen in einen Exsikkator gestellt, auf dessen Boden W. sich befand. In dem Zeitraum von 55—61,9 Tagen geht das NaCl bei einer Temperatur von 21—23° vollständig in Lsg. Dabei bildete es mit dem W. eine Verb., die zwischen $NaCl + 8{,}61H_2O$ u. $NaCl + 9{,}85H_2O$ schwankt (s. Tabelle im Original). Um den genauen Übergangspunkt des NaCl in Lsg. zu bestimmen, wurde die gewonnene Salzlsg. mit 7,1364 g Schwefels. (93,82% Monohydrat enthaltend) in den Exsikkator gestellt und der Moment des Ausfallens von Krystallen zu beobachten gesucht. Das fand bei $NaCl + 9{,}16H_2O$ statt. Auf Grund dieses Vers. wurden Proben von NaCl mit $9{,}91H_2O$, $9{,}34H_2O$ u. $9{,}495H_2O$ der freiwilligen Auflsg. (ohne Schütteln) überlassen. Die letzte Probe gab eine Lsg., aus der im Schwefelsäureexsikkator sofort Krystalle ausfielen. Das kritische Hydrat für Chlornatrium ist also $NaCl + 9{,}5H_2O$ (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 488; C. **98**. I. 492 u. 649.). Es wurde die Lsg. $2NaCl + 19H_2O$ (1,8564 g NaCl) mit 8,6004 g obiger Schwefels. in den Exsikkator gestellt. Nach 29,1 Tagen waren 2 Systeme gebildet: 1. NaCl u. 2. $H_2SO_4 + 4H_2O$. Besondere Verss. bewiesen, daſs die Hygroskopizität der letzteren Verb. gröſser ist als die der ersteren. Die Kurve der Absorptionsfähigkeit des NaCl für Wasserdämpfe zeigt dieselbe Regelmäſsigkeit wie die für Schwefels. und Chlorcalcium.

Absorptionsfähigkeit des Chlorbariums. Das kritische Hydrat wurde nach 49,5 Tagen zu $BaCl_2 + 32H_2O$ gefunden, denn 1,9532 g $BaCl_2$ hatten 5,4036 g W. absorbiert. Die Kurve der Absorptionsfähigkeit ist fast eine Gerade. Ihre Abweichung von der Geraden liegt merkwürdigerweise wie beim NaCl nach der Seite der Abscissenaxe. — Die Verteilung des W. zwischen dem wässerigen Bariumchlorid und Schwefels. wurde folgendermaſsen ermittelt. 1,4724 g $BaCl_2$ wurden in 4,0080 g W. gelöst, also $BaCl_2 + 31{,}86H_2O$ erhalten, und in einen Exsikkator mit 3,5358 g Schwefels. (3,3293 g Monohydrat) gestellt. Nach 36 Tagen

verwandelt sich die Schwefels. in $H_2SO_4 + 5{,}031\,H_2O$ und das Bariumchlorid in $BaCl_2 + 2{,}08\,H_2O$ (s. Tabelle im Original). Es entstehen also im gegebenen Fall zwei wss. Systeme, die einander in der Affinität zum Hydratw. äquivalent sind: $BaCl_2 + 2H_2O$ und $H_2SO_4 + 5H_2O$. — Um die weitere Abnahme des Hydratw. beim Bariumchlorid zu studieren, wurde dieselbe Probe mit 7,0570 g Schwefels., enthaltend 6,6449 g H_2SO_4, in den Exsikkator gestellt und wiederum von Zeit zu Zeit Wägungen ausgeführt (s. Tabelle im Original). Nach 58,9 Tagen herrschte Gleichgewicht zwischen den zwei sich bildenden Systemen $BaCl_2 + 0{,}958\,H_2O$ und $H_2SO_4 + 1{,}026\,H_2O$. Ferner zeigten Verss., daſs $BaCl_2 + H_2O$ weniger hygroskopisch ist als $H_2SO_4 + H_2O$.

Die Absorptionsfähigkeit des Magnesiumchlorids. 2,1848 g $MgCl_2$ + 1,8818 g W., entsprechend $MgCl_2 + 4{,}56\,H_2O$, wurden in den Exsikkator über W. gestellt. Die Wägungen wurden bis zum Hydrat $MgCl_2 + 17{,}37\,H_2O$ am 166. Tage fortgeführt. Die Kurve der Absorptionsfähigkeit ist bis zu $MgCl_2 + 9{,}33$ fast eine Gerade. — Verteilung des W. zwischen dem wässerigen Magnesiumchlorid und Schwefelsäure. Die obige Magnesiumchloridlsg. wurde mit 14,1988 g Schwefels., 13,1988 g Monohydrat enthaltend, in den Exsikkator gestellt. Bei $MgCl_2 + 7{,}13\,H_2O$ verwandelt sich die ganze Fl. in eine eisartige Masse, die allmählich weiſs wird. Nach 34,9 Tagen waren $MgCl_2 + 6{,}944\,H_2O$ und $H_2SO_4 + 2{,}185\,H_2O$ entstanden. Das Magnesiumchlorid wurde mit einer neuen Menge Schwefels. zusammengebracht, die 13,2675 g H_2SO_4 enthielt. Das Gleichgewicht stellt sich bei $MgCl_2 + 3{,}5\,H_2O$ u. $H_2SO_4 + H_2O$ ein. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 418—429. 4/8.) Lutz.

F. Emich, *Über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge.* (II. Mitteilung.) Vf. hat früher (Monatshefte f. Chemie **18**. 6; C. **97**. I. 843) gezeigt, wie die Dicke derjenigen Schicht eines Wasserstoff-Sauerstoffgemisches, in welcher sich die Entzündung eben noch fortpflanzen kann, von Druck, Temperatur u. chemischer Zus. abhängt. Die Unters. wird nun auf andere Gasgemische, nämlich auf Chlor und Wasserstoff, Sumpfgas und Sauerstoff und Kohlenoxyd und Sauerstoff ausgedehnt. Die Einzelheiten der Verss., sowie die verwendeten Apparate sind im Original ausführlich beschrieben und die Resultate graphisch dargestellt. Für das Wasserstoff-Chlorgemisch ergab sich, daſs die gröſste Entzündlichkeit nicht dem vollkommen verbrennenden Chlorknallgas, sondern einem Gemenge von ziemlich genau 1 Vol. Wasserstoff mit 2 Vol. Chlor zukommt. Es bestehen also ganz analoge Verhältnisse, wie beim gewöhnlichen Knallgas. Da beim Chlorknallgas die intermediäre B. anderer Verbrennungsprodd. (auſser Chlorwasserstoff) ausgeschlossen erscheint, so ist die früher aufgestellte Hypothese, welche die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd als primäres Prod. annimmt, nicht mehr wahrscheinlich. Auch eine zweite, früher mit Vorbehalt erwähnte Theorie muſs verlassen werden, weil beim Chlorknallgas das Maximum der Entzündlichkeit nicht derjenigen Mischung zukommt, in welcher die Chlor- und Wasserstoffteilchen am häufigsten zusammenstoſsen. Die früher gefundene Proportionalität zwischen Gasdruck und Entzündlichkeit dünner Schichten bestätigt sich auch hier und scheint daher allgemein gültig zu sein. Auch bei Mischungen von Sumpfgas mit Sauerstoff kommt das Maximum der Entzündlichkeit nicht dem vollkommen verbrennenden Gemisch (1 : 2), sondern einem solchen von etwa 1 Vol. Sumpfgas mit 3 Vol. Sauerstoff zu. Im Gegensatz hierzu zeigt das vollkommen verbrennende Kohlenoxyd-Sauerstoffgemenge auch annähernd die gröſste Entzündlichkeit. Bei letzterem Gasgemenge ist die Ggw. von Feuchtigkeit von bedeutendem Einfluſs auf die Entzündlichkeit. (Monatshefte f. Chemie **19**. 299—320. 27/8. [10/6.*] Graz. Lab. der k. k. Techn. Hochsch.) Posner.

G. Bodländer, *Über feste Lösungen.* Als feste Lagg. sind homogene feste Mischungen von zwei oder mehr Körpern in kontinuierlich wechselnden Verhältnissen

zu bezeichnen. Es gehören hierher die Gläser, die Systeme, die bei der Absorption von Gasen durch Metalle entstehen, so wie diejenigen, die bei der Absorption von Gasen oder gelösten Stoffen durch Holzkohle oder ähnliche Körper gebildet werden, ferner die dilut gefärbten Krystalle, die Zeolithe und andere Hydrate, deren Wassergehalt kontinuierlich mit der Dampfspannung sich ändert, und endlich die isomorphen Mischungen. VAN'T HOFF hat die Ansicht aufgestellt (Z. physik. Ch. 5. 332; C. 90. I. 1046), daſs feste Lgg. sich analog den flüssigen Lgg. verhalten, und daſs auch an ihnen Molekulargewichtsbestimmungen der gelösten Stoffe ausgeführt werden können. Im Anschluſs an diese Anregung sind von KÜSTER, FOCK, ROTHMUND und anderen Molekulargewichtsbestimmungen namentlich an isomorphen Mischungen ausgeführt worden, als deren Resultat meist angegeben wurde, daſs die festen Körper einfaches Molekulargewicht besitzen. Der Vf. prüft die Berechtigung dieser Schlüsse.

Ein osmotischer Druck läſst sich in festen Lgg. wegen der ungeheuren Langsamkeit der Diffusion zwar nicht direkt nachweisen, aber indirekt aus der Veränderung des Gasdrucks mit der Zus. der festen Lsg. berechnen. Man kann den osmotischen Druck in festen Lgg. bequemer aus der Löslichkeitserniedrigung bestimmen, welche ein fester Stoff erleidet, wenn in ihm ein anderer Stoff gelöst ist. Es muſs aber hierbei ebenso wie bei fl. Lgg. bei groſsen Verdünnungen gearbeitet werden, bei denen allein eine Geltung der Gasgesetze erwartet werden kann. Auch ist es nötig, daſs die Bestandteile der festen Lsg. namentlich aber einer von ihnen in der Fl. wl. sind. Ebenso wie man aus der Gefrierpunktserniedrigung einer fl. Lsg. den osmotischen Druck und damit das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bestimmen kann, kann man auch aus dem F. einer festen Lsg. den osmotischen Druck in ihr ermitteln. Es werden die Änderungen des F. diskutiert, die eintreten müssen, wenn der gelöste Stoff in der festen Lsg. ebenso l. ist, wie in der fl., oder wenn er in ihr leichter oder schwerer l. ist, so wie der Einfluſs, den Gleichheit oder Verschiedenheit des Molekulargewichts in der festen oder fl. Phase auf den F. ausüben. Der Gefrierpunktserniedrigung noch näher vergleichbar ist die Veränderung des Umwandlungspunktes, den eine in zwei dimorphen Modifikationen auftretende Substanz erfährt, wenn sie mit einer anderen Substanz gemischt ist, die nur in der einen festen Modifikation l. ist oder in ihr leichter l. ist als in der anderen.

Auch wenn man den osmotischen Druck in einer isomorphen Mischung kennt, kann man daraus noch nicht das wahre Molekulargewicht der gelösten Substanz sicher ermitteln. Die Gefrierpunktserniedrigung einer wss. Lsg. von Ammoniak würde dieselbe sein, wenn die in ihr enthaltenen Moleküle die Formel NH_3 oder NH_4OH oder $NH_4OH + nH_2O$ besitzen. Nur wenn Moleküle $(NH_3)m$ mit oder ohne W. in der fl. Lsg. vorhanden wären, würde die Gefrierpunktserniedrigung eine andere sein. Ganz ebenso könnten in einer isomorphen Mischung Molekülverbb. von je einem Molekül der einen mit einem oder mehreren Molekülen der anderen Komponente auftreten, ohne daſs die Löslichkeitserniedrigung oder die Änderung des Schmelzpunktes oder Umwandlungspunktes eine andere würde, als wenn nur einfache Moleküle vorhanden wären. Wenn man gleiche Molekülassociation für beide Bestandteile der isomorphen Mischung annimmt und daraus auf die Association der Moleküle des reinen festen Stoffes schlieſsen will, muſs man die Möglichkeit berücksichtigen, daſs die gleiche Änderung der Löslichkeit von Molekülen A wie von Molekülen $A + nB$ verursacht sein kann. Es können demnach die Moleküle des reinen festen Stoffes B ebenso gut einfach wie $(n + 1)$fach sein. Daſs Molekülverbb. zwischen den beiden Bestandteilen einer isomorphen Mischung in der fl. Lsg. beider auftreten, folgt aus der in vielen Fällen z. B. bei Bleidithionat und Strontiumdithionat beobachteten Erhöhung der Löslichkeit in gemeinsamen Lgg. der beiden isomorphen Salze. Es läſst sich daraus a fortiori schlieſsen, daſs auch in den isomorphen Mischungen selbst Mischmoleküle vorhanden sind.

Von den homogenen festen Mischungen zeigen nur einige ein Verhalten, welches darauf schliefsen läfst, dafs auch im festen Zustande die Gesetze des osmotischen Druckes gelten. Es sind dies die festen Mischungen, z. B. von Jod und Bzl., die die abnormen Gefrierpunktserniedrigungen flüssiger Lsgg. bedingen. (Vgl. BECKMANN und STOCK, Z. physik. Ch. **17**. 106; **95**. II. 145.) Aber gerade in diesen Fällen kann man meist keine isomorphe Mischung der Bestandteile annehmen, weil sie im reinen Zustande keine Formanalogie zeigen, und weil die chemische Analogie häufig fehlt. Es läfst sich aber zeigen, dafs genau dieselben Erscheinungen auftreten müssen, wenn die Bestandteile der Mischung sich nicht molekular durchdringen, sondern nur durch Oberflächenanziehung aneinander haften. Wie feste Lsgg. verhalten sich in bezug auf Löslichkeit des Adsorptionsmittels und des adsorbierten Stoffes auch die Systeme, die bei der Aufnahme von Gasen oder gelösten Stoffen durch Holzkohle oder andere poröse Körper entstehen. Dafs hier nur Oberflächenanziehung wirkt, geht daraus hervor, dafs das Verteilungsverhältnis des adsorbierten Stoffes zwischen Gas oder fl. Lsg. einerseits und fester Lsg. andererseits bei hohen Konzentrationen der Adsorption zu Molekulargewichten für den adsorbierten Stoff führt, die kleiner sind, als die kleinsten möglichen Werte, selbst bei Annahme einer vollkommenen Dissociation in die Einzelatome. Auch die gefärbte Faser darf nicht als eine eigentliche Lsg. aufgefafst werden, sondern als eine Adsorption.

Dagegen zeigen die Schmelzpunkte isomorpher Mischungen nach den Unterss. von KÜSTER (Z. physik. Ch. **5**. 601; **8**. 577; C. **90**. II. 198; **92**. I. 265) einen solchen Verlauf, dafs man die eigentlichen isomorphen Mischungen nicht als feste Lsgg. ansprechen darf. Es gelten für sie nicht die Gesetze des osmotischen Druckes, woraus folgt, dafs man an ihnen keine Bestimmungen des Molekulargewichtes fester Stoffe ausführen kann. Die bisher vorliegenden Versuche zur Bestimmung des osmotischen Drucks in isomorphen Mischungen aus der Änderung des Umwandlungspunktes und der Löslichkeit sind unter Bedingungen angestellt worden, die auch dann keinen Schlufs auf das Molekulargewicht gestatten würden, wenn die Lösungsgesetze für isomorphe Mischungen Geltung besäfsen. Die hierher gehörigen Unterss. von ROTHMUND (Z. physik. Ch. **24**. 705; C. **98**. I. 306), FOCK (Z. Krystall **28**. 337; C. **97**. II. 710; Z. physik. Ch. **25**. 74; C. **98**. I. 653), KÜSTER (Z. physik. Ch. **17**. 357; C. **98**. II. 341), ROOZEBOOM (Z. physik. Ch. **8**. 507; C. **92**. I. 6) und WÜRPEL (Inaug.-Diss. Marburg 1896), die einzeln besprochen werden, haben also noch keine einwandsfreie Bestimmung der Molekulargewichte fester Stoffe in Gemischen und im reinen Zustande ergeben. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **12**. 52—114. Clausthal und Göttingen.) BODLÄNDER.

A. Ladenburg, *Vorlesungsversuche mit flüssiger Luft.* Beim Einleiten in eine mit filtrierter fl. Luft teilweise gefüllte DEWAR'sche Flasche fällt das *Kohlendioxyd* als Schnee herab. — *Quecksilber* erhärtet sofort. — *Alkohol*, der sich in fl. Luft nicht l., bildet grofse Tropfen, die bald hart und krystallinisch werden, aber ohne scharf begrenzte Flächen zu zeigen. — *Oxon* wird zu einem schwarzblauen Öl kondensiert. — *Acetylen* erstarrt sofort krystallinisch und kann dann wie eine Kerze angezündet werden, weil bei ihm, wie beim CO_2, der F. über dem Kp. bei Atmosphärendruck liegt. — Bei der Temperatur der fl. Luft reagiert K nicht mehr auf Salzs. — Der *Leidenfrost'sche Versuch* gestaltet sich beim Aufgiefsen von fl. Luft auf W. zu einem lebhaften Auf- u. Niederwirbeln der hellblauen Luftblasen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1968—69. 26/9. [25/7.] Breslau.) STELZNER.

Anorganische Chemie.

E. Paternò und **U. Alvisi**, *Über einige Reaktionen von Metallfluoriden.* (Gaz. chim. ital. **28**. II. 18. — C. **98**. II. 468.) FROMM.

E. Paternò und **U. Alvisi**, *Über einige Reaktionen von Fluorsalzen und Fluoroxysalzen.* (Gaz. chim. ital. **28**. II. 24. — C. **98**. II. 468.) FROMM.

de Forcrand, *Über die Oxyde des Natriums.* 20 g Na werden in einer tubulierten Glasretorte in einem von CO_2 befreiten Luftstrome erhitzt, dabei bedeckt sich das Na, ohne sich zu entzünden, mit einer grauen Schicht. Bei längerer Einw. entzündet sich die graue Substanz, es entstehen dabei weiße Dämpfe, welche in der Vorlage kondensiert werden, und eine gelbliche poröse M., welche beim Abkühlen weiß wird. Das im ersten Stadium der Rk. entstehende graue Prod. ist *Natriumsuboxyd*, Na_2O, welches an der Luft schnell O, aber nicht leicht H_2O absorbiert. Bei der Einw. desselben auf W. entsteht eine heftige und reichliche H-Entw. — Das bei weiterer Einw. der Luft entstehende Produkt ist das sehr hygroskopische *Natriumdioxyd*, Na_2O_2, die im Kolben verbleibende M. ist ein Gemisch von Natriumdioxyd und *Natriumoxydul*, Na_2O. Das Gemenge absorbiert beim weiteren Erhitzen im Luftstrom noch weitere Mengen O unter B. von Na_2O_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 364—66. [22/8*.].) HESSE.

J. Bonnefoi, *Über die ammoniakalischen Lithiumchloride.* Die *Verbindung* $LiCl \cdot NH_3$, entsteht, wenn trockenes, reines LiCl bei Temperaturen über 85° NH_3 absorbiert, oder wenn man die Verbb. mit mehreren Mol. NH_3 (s. unten) auf 85° erhitzt, und das NH_3 sich entwickeln läßt. Lösungswärme: +5,385, Bildungswärme +11,842 Cal. — Die *Verbindung* $LiCl \cdot 2NH_3$ bildet sich, wenn NH_3 von LiCl bei 60—85° absorbiert wird. Lösungswärme: +2,668 Cal. (8 l), Bildungswärme: +23,359. Die Fixierung von NH_3 durch $LiCl \cdot NH_3$ bewirkt also eine Entwickelung von +11,517 Cal. — Zwischen +20 und 60° entsteht die *Verbindung* $LiCl \cdot 3NH_3$, Bildungswärme: +34,456 Cal., die Fixierung des 3. Mol. NH_3 bewirkt also eine Entw. von 11,097 Cal. — Die *gesättigte Verbindung*, $LiCl \cdot 4NH_3$ wird unterhalb 13° gegewonnen. Aus der Lösungswärme 0,292 Cal. lassen sich folgende Gleichungen berechnen:

$$LiCl + 4NH_3 = LiCl \cdot 4NH_3 \cdots +43{,}335$$
$$LiCl \cdot 3NH_3 + NH_3 = LiCl \cdot 4NH_3 \cdots +8{,}879.$$

Es ergiebt sich also, daß die beim Fixieren der vier Mol. NH_3 entwickelte Wärmemenge sich vermindert, im Maße wie ein neues Mol. NH_3 gebunden wird. Gleichzeitig vermindert sich die Beständigkeit der Verbb., und die Dampftensionen werden für eine und dieselbe Temperatur immer größer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 367—69. [22/8*.].) HESSE.

J. R. Mourelo, *Über die Zusammensetzung der phosphoreszierenden Strontiumsulfide.* Vf. setzt seine Mitteilungen über diesen Gegenstand fort und bespricht besonders die Verunreinigungen des phosphoreszierenden Strontiumsulfids. In relativ großen Mengen Strontiumsulfid sind geringe Mengen Strontiumsulfat, Natriumsulfid, Chlornatrium und Wismutoxyd enthalten. Unter diesen Bedingungen ist die Phosphoreszenz sehr glänzend, und zwar nach 2 Jahren noch ebenso stark wie am ersten Tage. In diesem Falle ist die eigentlich wirksame Substanz das Wismut. Aber dessen Aktivität wird nur in Ggw. der alkal. Verbb. entwickelt. Die besten Resultate wurden bei Anwendung von 2 g Wismutsubnitrat, 100 g Strontiumcarbonat, 2 g Natriumcarbonat und 0,12 g NaCl erhalten. Mit geringeren Mengen erhält man eine weniger intensive Phosphoreszenz. Mit der dreifachen Menge entsteht ein

graues, nicht mehr phosphoreszierendes Prod., welches nach längerer Einw. des Lichts phosphoreszierend wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 372—74. [22/8*.].) HESSE.

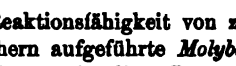
Paul Lebeau, *Gewinnung von Beryllium durch Elektrolyse. Berylliumlegierungen.* (Elektrochem. Ztschr. **5**. 111—13. — C. **98**. I. 310. 879.) BODLÄNDER.

H Dufet, *Optische Eigenschaften des Quecksilberchlorürs.* Nach den von DES CLOIZEAUX im Annuaire du Bureau des Longitudes zitierten Angaben SENARMONT's ist das Quecksilberchlorür der am stärksten doppelbrechende Körper. Vf. prüfte diese Angaben und fand als Mittel an mehreren Prismen für

die Li-Linie $\omega = 1{,}95560$ $\varepsilon = 2{,}6006$
die Na-Linie $\omega = 1{,}97325$ $\varepsilon = 2{,}6559$
die Tl-Linie $\omega = 1{,}99085$ $\varepsilon = 2{,}7129$

(Bull. Soc. franç. Minéral **21**. 90—94.) HAZARD.

W. Muthmann u. W. Nagel, *Zur Kenntnis der niedrigsten Oxydationsstufe des Molybdäns.* Die beim Erhitzen von $MoCl_3$ oder $MoBr_3$ im CO_2-Strome neben den Tetrahalogeniden entstehenden Verbb. sind nicht, wie LIECHTE u. KEMPE (LIEBIG's Ann. **169**. 344) annehmen, $MoCl_2$ bezw. $MoBr_2$ zusammengesetzt; die Molekulargewichtsbestimmung in sd. A. ergab vielmehr die schon von BLOMSTRAND (J. pr. Chem. **71**. 449; **77**. 88; **82**. 433) und ATTERBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 1464) vermutete Zus. Mo_2Cl_6, bezw. Mo_2Br_6. Durch das Verhalten gegen Reagenzien und bei der Elektrolyse wird das Vorliegen eines zweiwertigen Komplexes, MoX_4^{II}, nachgewiesen, sodaſs man dem Chlorid mit BLOMSTRAND die Formel



geben darf, welche die gröſsere Reaktionsfähigkeit von zwei Cl-Atomen genügend erklärt. — Das in vielen Handbüchern aufgeführte *Molybdänmonoxyd*, MoO, existiert nicht; erwärmt man zu seiner Darst. die alkal. Lsgg. von Mo_2Cl_6 oder Mo_2Br_6, so fällt ein schwarzer Nd. aus, der nichts anderes als das Sesquioxydhydrat, $Mo(OH)_3$, ist. — *Analyse der Halogenmolybdänverbindungen.* Die Halogenbestimmung führt man am leichtesten so aus, daſs man mit reiner KOH kocht, den schwarzen Nd. abfiltriert u. im Filtrat das Halogen mit $AgNO_3$ fällt; zur Molybdänbestimmung kocht man mit KOH + Br, bis Oxydation zu Molybdat eingetreten ist, leitet $^1/_2$ Stde. H_2S ein, gieſst die Sulfomolybdatlsg. in überschüssige 20%ige Salzs., filtriert das Sulfid in einen Goochtiegel u. führt es durch Rösten in Trioxyd über. — Die so mit dem Bromomolybdänhydroxyd ausgeführte Analyse ergab auf die BLOMSTRAND'sche Formel $Mo_2Br_4(OH)_2 + 8H_2O$ gut stimmende Werte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2009—14. 26/9. [1/8.] Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Richard Zsigmondy, *Die chemische Natur des Cassius'schen Goldpurpurs.* Über die chemische Natur des CASSIUS'schen Goldpurpurs sind die Ansichten trotz vieler Unterss. über diesen Körper geteilt, nach der einen ist dasselbe ein Gemenge von Zinns. mit metallischem Gold, nach der anderen im wesentlichen eine chemische Verb. von purpurnem Goldoxyd mit den Oxyden des Zinns, der auch überschüssige Zinns. beigemengt sein kann. Zu Gunsten der letzteren Ansicht wurde besonders die Löslichkeit des Goldpurpurs in NH_3 angeführt, doch machte SCHNEIDER auf den kolloidalen Charakter des Goldpurpurs besonders aufmerksam u. sah die ammoniakal. Lsg. desselben als ein Gemenge der Hydrosole des Goldes und der Zinns. an. Vf. ging bei seinen Verss. von der Ansicht aus, daſs die Löslichkeit des Purpurs in NH_3 auf Salzbildung beruhe, kam aber zu demselben Resultate wie SCHNEIDER, daſs nämlich die Löslichkeit des Purpurs in NH_3 auf einer Verflüssigung des kolloidalen Goldpurpurs beruhe. Ferner fand Vf., daſs auch Zinnchlorür bei seiner Oxydation und stark verd. Zinnchloridlsg. unter gleichen Verhältnissen, wie bei der Darst. von Goldpurpur, das Hydrogel der Zinns. abscheiden und durch wenige Tropfen NH_4

verflüssigt und wasserlöslich gemacht werden können. Weiter gelang es Vf., im Anschluſs an seine Unterss. über die wss. Lagg. metallischen Goldes (vgl. S. 471) durch Mischen von kolloidaler Zinns. mit kolloidalem Golde u. durch Fällen der Mischung mit SS. einen Körper zu erhalten, der sich in jeder Hinsicht identisch mit dem Cassius'schen Purpur erwies.

Erster Teil. (In Gemeinschaft mit **Robitschek**.) Vff. stellten nach den Vorschriften von Golfier Besseyre (Ann. Chim. Phys. **54**. 40) den Goldpurpur zunächst aus Goldchlorid- und Zinnchlorürlsgg. ohne Zinnchlorid dar. Es zeigte sich, daſs der getrocknete Goldpurpur weder in NH_3, noch auch in KOH l. war, daſs der feuchte dagegen nach dem Befeuchten mit HCl in W. ll. ist. Die Löslichkeit von Goldpurpur in NH_3 oder KOH beruht nicht auf Salzbildung, sondern auf der verflüssigenden Eigenschaft der Alkalien. Der Goldpurpur verhält sich in jeder Beziehung als Kolloid, wandert bei der Elektrolyse, wie die meisten anderen Kolloide, mit der negativen Elektrizität und wird selbst bei Einw. des galvanischen Stromes nicht durch die Membran geführt. Bei Verss., ob Zinnchlorür bei seiner Oxydation durch Leiten eines kräftigen Luftstromes durch seine Lagg. auch ohne Ggw. von Gold einen ähnlichen Nd. wie Goldpurpur geben würde, erhielt Vf. kolloidale Zinns. und auch stark verd. Zinnchloridlsgg. schieden beim Stehen das Hydrogel der Zinns. ab. Vff. sehen diese kolloidale Zinns. als kolloidales Gemenge von Ortho- u. Metazinnsäure an.

II. Teil. Durch Mischen von Lagg. kolloidalen Goldes mit Lagg. kolloidaler Zinns. u. Fällen des Gemisches mit verd. SS. oder Salzlsgg. kann man Goldpurpur von beliebiger Zus. und Farbenintensität, auch von verschiedenartigsten Farbennuancen erhalten. Statt kolloidaler Zinns. kann man auch eine frisch bereitete verd. Lag. von Zinntetrachlorid benutzen, denn diese ist als eine Lag. des Hydrosols der α-Zinns. in verd. HCl anzusehen. Hinsichtlich der einzelnen Verss. muſs auf die Originalarbeit verwiesen werden.

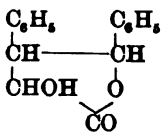
III. Teil. Nach einigen Bemerkungen zur Litteratur über den Goldpurpur geht Vf. auf die Vorgänge bei der Herstellung des Cassius'schen Goldpurpurs ein. Versetzt man genügend verd. Lagg. von Goldchlorid mit Zinnchlorür, so wird zunächst das Goldchlorid unter B. von Zinnchlorid zu metallischem Golde reduziert. Meist erhält man schon nach wenigen Sekunden rot gefärbte Fll., die ihren Purpurgehalt aber erst nach mehrtägigem Stehen fallen lassen. Die Eigenschaften des Goldpurpurs beruhen auf den Eigenschaften der in ihm enthaltenen Zinns., das Gold spielt im Verhalten des Purpurs gegen die Reagenzien eine ganz passive Rolle. Als das wichtigste Ergebnis seiner Unters. bezeichnet Vf. die Erkenntnis, daſs ein Gemenge von kolloidalen Körpern sich unter Umständen wie eine chemische Verb. verhalten kann, und daſs die Eigenschaften des einen Körpers in solchen Gemengen durch diejenigen des anderen verdeckt werden können. Vf. ist der Ansicht, daſs vielleicht noch manche Körper, die man bisher für chemische Verbb. gehalten hat, aber nicht krystallisieren konnte, in ähnlicher Weise wie der Goldpurpur werden aufgefaſst werden. (Liebig's Ann. **301**. 361—87. 13/8.) Roth.

Organische Chemie.

W. Bruhns, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen.* Die untersuchten Körper wurden von Prof. Erlenmeyer jun. dargestellt und sind durchweg Abkömmlinge des Diphenyläthans. 1. *Stereoisomere Diphenyloxäthylaminbasen.* Bei der Kondensation von Benzaldehyd und Glykokoll wird (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2522. 1895) vorzugsweise die Base mit F. 129—130° in Form ihrer in W. unl. in A. swl. Benzylidenverb. abgeschieden:

$$C_6H_5—CHOH$$
$$C_6H_5—CHN{=}CH—C_6H_5$$

Lebhaft glänzende farblose Nadeln, monoklin, 2,229 05 : 1 : 2,1187, ac = 82° 8′. Nach der b-Axe gestreckte, positiv doppelbrechende Krystalle. Durch Zers. mit HCl entsteht aus diesem Körper unter Abscheidung von Benzaldehyd das salzsaure Salz. Dasselbe krystallisiert aus W. oder HCl in dünnen, anscheinend rektangulären Blättchen. Triklin, 0,601 51 : 1 : 1,1631, bc = 88° 42′, ac = 119° 40′, ab = 90° 25′. Nach 0 P (001) dünntafelige und oft verzwillingte Krystalle mit wenig vollkommener Spaltbarkeit nach (010). — Die isomere Base mit F. 163° wurde durch Reduktion von Benzoinoxim dargestellt u. krystallisiert aus A. in farblosen glänzenden Nadeln. Monoklin, 2,1370 : 1 : 2,8933, ac = 74° 23′. Nach der b-Axe gestreckte und nach (100) tafelförmige Krystalle. Das salzsaure Salz dieser Base zeigt eine merkwürdige Polymorphie. Die h. Lsg. erstarrt gelatinös, und nach einiger Zeit scheiden sich

I. 

II. $C_6H_5—CO—CH(C_6H_5)—CH_2—COOH$

z. Tl. hexagonale, z. Tl. monokline Kryställchen aus, erstere nehmen beim Umkrystallisieren zu Gunsten der letzteren, welche dünne, längliche, nicht meßbare Blättchen darstellen, ab. Die labile hexagonale Form hat a : c = 1 : 1,732 u. negative Doppelbrechung. — *Hydroxylakton* (Formel I.) mit F. 170° entsteht neben einem nicht meßbaren stereoisomeren Hydroxylakton in schönen monoklinen Krystallen durch Reduktion von dem durch Kondensation von Benzaldehyd mit Phenylbrenztraubens. entstehenden Oxylakton. 5,0936 : 1 : 4,8253, ac = 74° 8′. Kleine, nadelförmige, nach der b-Axe gestreckte, farblos durchsichtige, negativ doppelbrechende, nach 0 P ziemlich vollkommen spaltbare Krystalle. — *Desylessigsäure* entsteht aus den eben erwähnten Laktonen durch Erhitzen mit verd. Salzs. Formel II. F. 162—163°. Aus A. oktaederähnliche, tetragonale Krystalle, a : c = 1 : 0,937 42. Durchsichtig, farblos bis schwach bräunlich. Positive Doppelbrechung. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (100). (N. Jahrb. f. Mineral **1898**. II. 53—59.) HAZARD.

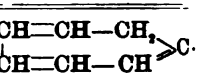
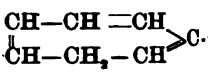
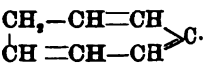
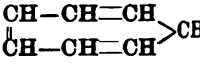
Eduard Buchner und **Andreas Jacobi**, *Über Derivate des Cycloheptans* (III. Mitteilung; Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 399; C. **98**. I. 839; vergl. auch die folgenden Reff.) *Chlorsuberancarbonsäure (1-Chlorcycloheptanmethylsäure-1)*, $C_7H_{12}Cl·COOH$, wird am besten dargestellt durch Erwärmen von Oxysuberancarbons. mit 3 Tln. PCl_5 und mehrmaliges kurzes Aufkochen des erhaltenen Chlorids mit W.: Blättchen aus 15%igem Sprit; F. unscharf 42—44°. — *Suberencarbonsäureamid (1-Cycloheptenmethylamid)*, $C_7H_{11}·CONH_2$, wird erhalten, wenn man Chlorsuberancarbons. durch Kochen mit NaOH in Suberencarbons. umwandelt und das mittels PCl_5 erhaltene Chlorid in konz. wss. Ammoniak einträgt; Blättchen aus W., F. 125 bis 126°; zl. in Ä.; wird von $KMnO_4$ in Sodalsg. momentan oxydiert. — *Suberencarbonsäuredibromid (1,2-Dibromcycloheptanmethylsäure)*, $C_7H_{11}Br_2·COOH$, bildet sich beim Eintragen von Br in die Lsg. der S. in Eg. + Ameisens.; Krystalle aus Ameisens.; F. 135° unter geringer Braunfärbung; Soda spaltet allmählich HBr ab. — *Suberancarbonsäure (Cycloheptanmethylsäure)*, $C_7H_{13}·COOH$, wird als fettsäureähnlich und zugleich stechend riechendes Öl durch Reduktion von Suberencarbons. mit sd. Amylalkohol + Na erhalten. — *Amid*, $C_7H_{13}·CONH_2$, flache Nadeln aus viel W.; F. 194—195°; beständig gegen $KMnO_4$. — *Bromsuberancarbonsäure (1-Bromcycloheptanmethylsäure)*, $C_7H_{12}Br·COOH$, aus der Suberancarbons. nach VOLHARD mittels Br + P gewonnen; Nädelchen aus Ameisens.; F. unscharf 89—91°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2004—9. 26/9. [11/7.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

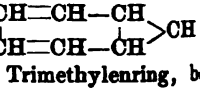
Eduard Buchner und **Ferdinand Lingg**, *Über β-Isophenylessigsäure (β-Cycloheptatriënmethylsäure).* (II. Mitteilung; Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 402; C. **98**. I. 839; vgl. auch das folgende Ref.) *Dihydrobromid aus β-Isophenylessigsäure (Dibromcycloheptencarbonsäure)*, $C_7H_9Br_2 \cdot COOH$, bildet sich beim mehrtägigen Stehen der β-S. mit dem achtfachen Gewicht gesättigtem HBr-Eg.; krystallinische Krusten aus Ä.; F. 164° unter geringer Zers.; identisch mit dem α-Isophenylessigsäuredihydrobromid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 636; C. **97**. I. 919). — *Tetrabromid der Isophenylessigsäuren (Tetrabromcycloheptencarbonsäure)*, $C_7H_7Br_4 \cdot COOH$, entsteht beim Zutropfen der berechneten Menge Br zur gekühlten Eg.-Lsg. von α- oder besser β-Isophenylessigs.; Prismen aus Eg., die bei 190° gelblich werden u. bei 194° unter Zers. schmelzen; $KMnO_4$ entfärbt die Sodalösung momentan. — Ein *zweites Tetrabromid*, $C_8H_8O_2Br_4$, wird bei Anwendung der α-S. erhalten; es krystallisiert aus Eg., schm. bei 176—178° unter völliger Zers. und ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem Tetrabromid der sogen. p-Methylendihydrobenzoës. von Einhorn und Willstätter (Liebig's Ann. **280**. 125; C. **94**. II. 366), dessen F. zu 174—175° angegeben ist. — *γ-Isophenylessigsäure (γ-Cycloheptatriëncarbonsäure)*, $C_7H_9 \cdot COOH$, läfst sich aus der β-S. durch 48-stündiges Kochen mit alkoh. KOH gewinnen; hellgelbes Öl; identisch mit der fl. p-Methylendihydrobenzoës. von Einhorn und Willstätter (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2827; C. **94**. II. 973). — Amid, $C_7H_9 \cdot CONH_2$. Schimmernde Blättchen aus Ä.; F. 94—97°; färbt sich an der Luft nach einiger Zeit gelb; in konz. Schwefels. mit hellgelber Farbe l. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2249—50. 26/9. [15/8.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) Stelzner.

Eduard Buchner, *Über Pseudophenylessigsäure.* Das aus α- oder β-*Isophenylessigsäure* entstehende *Dihydrobromid* (s. o. Buchner und Lingg) wird von Na-Amalgam + W. in ein bromfreies Öl übergeführt, welches wahrscheinlich eine *Cycloheptencarbonsäure*, $C_7H_{11} \cdot COOH$, ist; es liefs sich aus ihm mit geringer Ausbeute ein krystallisiertes *Amid* vom F. 158—160° gewinnen, das mit dem sogen. *Γα-Δ³-1,4-Äthylcyklopentencarbonsäureamid* von Einhorn u. Willstätter (Liebig's Ann. **280**. 131; C. **94**. II. 366) identisch sein dürfte. Durch weitere Einw. von Na + Amylalkohol ging die Cycloheptencarbons. in eine gleichfalls flüssige *Cycloheptancarbonsäure*, $C_7H_{13} \cdot COOH$, über, die mit *Suberancarbonsäure* identisch ist, da die Amide aus beiden SS. die gleichen Eigenschaften zeigen. Nebenprod. der letzteren Reduktion ist eine aus Ä. in Prismen vom F. 125—126° krystallisierende *Verbindung* $C_8H_{12}O_2$, der früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 633; C. **97**. I. 919) die Formel $C_8H_{10}O_2$ zuerteilt worden ist. — Trägt man in die Lsg. des obigen Dihydrobromids in alkoh. Salzsäure Zn-Staub ein, so bildet sich eine *Bromcycloheptencarbonsäure*, $C_7H_{10}Br \cdot COOH$, die aus 25%ig. Sprit krystallisiert, bei 150—151° schm. und von alkal. $KMnO_4$-Lsg. momentan oxydiert wird; ihr Ca- und Ba-Salz sind ll., die Ag-, Hg^I-, Pb- und Cu-Salze wl. — Amid, $C_7H_{10}Br \cdot CONH_2$. Nadeln aus Ä. oder W.; F. 134—135°. — Erhitzt man α-Isophenylessigs. mit HBr-gesättigtem Eg. auf 100°, so scheidet sich *p-Toluylsäuredihydrobromid*, $CH_3 \cdot C_6H_8Br_2 \cdot COOH$ (F. 153°; vergl. Einhorn, Willstätter, l. c.) ab, während das gesättigte *Trihydrobromid der Isophenylessigsäure (Tribromcycloheptanmethylsäure)*, $C_7H_{10}Br_3 \cdot COOH$, in Lsg. bleibt; letzteres kommt aus Ä. in Rhomben heraus, die bei 199° unter geringer Zers. schm.

Die vom Vf. u. seinen Mitarbeitern (vgl. die voranstehenden Reff.) gesammelten Erfahrungen machen es sicher, dafs die Isophenylessigss. *Cycloheptatriëncarbonsäuren* sind, und dafs sie zu den *p-Methylendihydrobenzoësäuren* von Einhorn mit Tahara, Friedländer und Willstätter (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 324; **27**. 2823; Liebig's Ann. **280**. 96; C. **93**. I. 609; **94**. II. 366. 973) in naher Beziehung stehen. Diese Beziehungen, sowie die vom Vf. für die einzelnen SS. als wahrscheinlich angesehenen Formeln sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Cykloheptatriëncarbonsäuren, $C_7H_7 \cdot COOH$.

	Frühere Bezeichnung	Darsteller	F. der Säure. Grade	F. des Amids. Grade	Konstitution
α-S.	α-Isophenyl-essigsäure	BUCHNER	71	129	
β-S.	p-Methylendi-hydrobenzoës.	EINHORN, FRIEDLÄNDER.	55	101	
	β-Isophenyl-essigsäure	BUCHNER, LINGG.	55	98	
γ-S.	p-Methylendi-hydrobenzoës.	EINHORN, WILLSTÄTTER.	Flüssig	90	
	γ-Phenylessigs.	BUCHNER.	Flüssig	94—96	
δ-S.	p-Methylendi-hydrobenzoës.	EINHORN, TAHARA.	32	125,5	

Von *Cykloheptadiëncarbonsäuren*, $C_7H_9 \cdot COOH$, sind acht Isomere möglich; die $\Delta^{1,6}$-S. liegt wahrscheinlich in der von BUCHNER und JACOBI (s. o.) aus 1,2-Dibromsuberoncarbons. durch KOH erhaltenen Verb. vor. — Von den vier möglichen *Cykloheptencarbonsäuren*, $C_7H_{11} \cdot COOH$, ist die Δ^1-S. mit der Suberencarbons. bezw. der sogen. Δ^1-1,4-Äthylcyklopentencarbons. identisch. — Für die *Pseudophenylessigsäure* lassen die bisher bekannten Thatsachen auf die Formel  also auf die Kombination eines Secharinges mit einem Trimethylenring, bezw. auf einen Siebenring mit einer m-Bindung schliefsen (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 108; C. 96. I. 481). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2241—47. 26/9. [15/8.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

D. Darmstädter und **J. Lifschütz**, *Über den Stickstoffgehalt des Wollfettes*. Vff. unterziehen die Behauptung von LIDOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 308; C. 97. II. 445), dafs im Wollfett 1,5—3% N u. in einer daraus durch Verseifung etc. isolierbaren Substanz gar 11,8% N enthalten sein sollen, einer Kritik. Sie beweisen auf Grund früherer Arbeiten und besonderer Verss., dafs im Wollfett kein Stickstoff enthalten ist, und dafs das von LIDOFF bei der Verbrennung nach DUMAS erhaltene Gas kein Stickstoff, sondern verbrennbare KW-stoffe gewesen sei. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30. 401—2. 4/8. [Februar.] Chem. Labor. der Lanolinfabrik Jaffé & Darmstädter. Berlin.) LUTZ.

Sigmund Holzmann, *Beiträge zur Trennung und Bestimmung der Glieder der gesättigten Fettsäurereihe*. Die u. a. von CHEVREUL, HEINTZ und BENEDICT ausgearbeiteten Methoden zur Unters. und Charakterisierung der Fettkörper befriedigten niemals vollkommen, da die wissenschaftlichen Grundlagen (verschiedene Flüchtigkeit der einzelnen Glieder, verschiedene Löslichkeit der Barium- u. Magnesiumsalze) nicht absolut zuverlässig erscheinen. Zur Klärung und zum weiteren Ausbau der Frage unternahm Vf. auf Veranlassung des Herrn Hofrat Prof. Dr. HILGER Versuchsreihen zur Charakteristik der Barytsalze und deren Darst., zur Feststellung der Löslichkeitsverhältnisse der Alkalisalze der betreffenden SS. in verschiedenen Lösungsmitteln, zur Konstatierung, ob die fraktionierte Dest. für die Bestimmung

und Trennung der flüchtigen Fettss. geeignet erscheint, schliefslich zum Studium einiger Äthylester höherer Glieder.

Bariumsalze: 1. Bariumformiat, ohne Krystallw. entgegen den Angaben von KRASNICKI, Monatshefte f. Chemie **8**. 597; C. **88**. 92; rhombische Krystalle; B. aus der S. mittels Carbonat bei 4° und 10°. — 2. Bariumacetat, bei ca. 10° monokline Krystalle mit $3H_2O$ und bei 15—20° mit $1H_2O$; bei 105° fast völliger Wasserverlust; zwischen 100 und 120° ohne Zers. zu trocknen. — 3. Bariumpropionat mit $1H_2O$ unter gewöhnlichen Bedingungen (ca. 10°), schön ausgebildete Krystalle, sehr beständig, bis zu 200° unbedeutende Gewichtsabnahmen des entwässerten Salzes; bei 250° Bräunung; nach KRASNICKI auch mit $6H_2O$ in glänzenden Nadeln krystallisierend. — 4. Normales Bariumbutyrat, entgegen den Angaben in der Litteratur krystallwasserfrei; B. aus S. und Carbonat; oberhalb 200° Bräunung. — 5. Bariumisobutyrat, mit $^1/_2H_2O$, übereinstimmend mit den Angaben; unvergleichlich ll. monokline Krystalle; bei ca. 180° unter Gelbfärbung zers. — 6. Bariumisovalerianat mit ca. $^1/_2H_2O$, dicke, extraktähnliche M., mkr. undeutlich krystallinisch; die Lsg. geht durch die tierische Membran; nach EMIL ERLENMEYER und CARL HELL (LIEBIG's Ann. **160**. 257) Krystalle ohne W. bei Anwendung einer aus Isobutylcyanür, Baldrianwurzel oder inaktivem Amylalkohol hergestellten S.; ferner nicht krystallisierbar bei Herstellung aus einer S. aus aktivem Amylalkohol. — 7. Bariumcapronat, $3Ba(Capr.)_2 + H_2O$(?), schöne, aus feinen Fasern zusammengesetzte Blättchen, die sich am Boden des Gefäfses absetzten; B. nach LIEBEN und ROSSI (LIEBIG's Ann. **165**. 124.) aus der normalen S. mittels überschüssigem Barytw., Ausfällen des Bariumüberschusses mit Schwefels. und Abdunsten der Lsg. im Vakuum. — Nach LIEBEN und JAHNECEK (LIEBIG's Ann. **187**. 128) auch etwa $5Ba(Capr.)_2 + 9H_2O$. — Nach KOTTAL (LIEBIG's Ann. **170**. 95) $Ba(Capr.)_2 + 3H_2O$. — 8. Bariumcaprylat; wasserfreie, dünne, perlmutterglänzende Blättchen; B. nach RENESSE mittels $Ba(OH)_2$. — 9. Bariumcaprinat, Blättchen ohne Krystallw.; B. nach FISCHER (LIEBIG's Ann. **118**. 312) und ROWNEY (LIEBIG's Ann. **79**. 240) durch Fällung der Alkalisalze mittels $BaCl_2$. — 10. Bariumlaurinat, wasserfrei; swl. in W.; B. als Nd. mittels etwas überschüssigen Bariumacetats (h., konz. wss. Lsg.) und der S. (h. alkoh. Lsg.) nach Verf. von HEINTZ. — 11. Bariummyristat; wasserfreie, weifse, perlmutterglänzende, mkr. Blättchen; fast unl. in W.; B. nach HEINTZ (LIEBIG's Ann. **92**. 293), noch besser als Nd. aus S. und Bariumacetat in 70%ig. A. (Auswaschen mit letzterem). — 12. Bariumpalmitat, wasserfrei; B. analog dem Stearat. — 13. Bariumstearat; weifses, perlmutterglänzendes, mkr. krystallinisches Pulver; B. entweder nach CHEVREUL (1823) durch Kochen der S. mit Barytw. (vollkommen frei von Bariumcarbonat) am Rückflufskühler, rasches Befreien des Stearats vom überschüssigen $Ba(OH)_2$ und Waschen mit W. und schliefslich mit A. oder durch Fällen der S. mit Bariumacetat, beide in 70%ig. alkoh. Lsg., und zwar unter Anwendung eines geringen Überschusses der Säure, da sich ein Acetatüberschufs nicht auswaschen läfst. — 14. Bariumcerotat, wasserfreie, beinahe glasig aussehende, kaum mehr mkr. krystallinische M.; durch W. zers.; B. als Nd. aus Bariumacetat und einer Spur überschüssiger Cerotins. in 70%ig. alkoh. Lsgg. unter Zusatz von etwa 2 Tropfen alkoh. Ammon, da sich nach HEINTZ diese Salze hoher Fettss. in der frei gewordenen Essigs. wieder auflösen.

II. Studien über die Bestimmung, bezw. quantitative Trennung der ersten Glieder der Fettsäurereihe. Die von A. GÖRGEY (LIEBIG's Ann. **66**. 219), LERCH (LIEBIG's Ann. **49**. 212) und v. GORUP zur Trennung der Glieder der Fettsäurereihe angegebenen Methoden ergeben meist negative oder wenigstens ungünstige Befunde. Die Verss. des Vf.'s gründen sich auf die Annahme, dafs beim Versetzen eines Gemisches von Salzen flüchtiger Fettss. mit nur wenig Schwefels. diejenige S. mit dem höchsten Molekulargewichte zuerst, und darauf folgend

bei weiterem Schwefelsäurezusatz die nächst niederen von ihrer Base getrennt würden. Bei einem Gemenge von Ameisens. und Essigs. war auf diesem Wege nichts zu erreichen, so daſs dieses Verhalten mit den von OSTWALD in seinem Kapitel über chemische Verwandtschaft aufgestellten Affinitätskonstanten nicht in Einklang zu bringen ist. Bei den nächst höheren Gliedern der Fettreihe, bei welchen wegen der leichteren Löslichkeit statt der Bariumsalze Alkalisalze verwendet wurden, waren die Resultate schon besser, jedoch konnte kein Schluſs auf die quantitative Zus. des Säuregemisches gezogen werden. Noch besser gestalteten sich die Dinge, als man die Zahl der Fraktionen so wählte, daſs immer nur ein Teil des jeweils höchst molekularen Gliedes zersetzt wurde, und so die Dest. in noch mehr Fraktionen teilte.

Versuch: Ein Gemenge von ca. 0,8 g Propions., ca. 1,0 g Butters. und ca. 0,8 g Isovalerians. wurde durch 29,0 ccm Norm.-KOH (Indikator: Phenolphtaleïn) neutralisiert, hierauf etwas Normal-H_2SO_4 zugegeben und nun das hierdurch frei gewordene Säurequantum aus einem Rundkolben mittels Wasserdampf bis zur neutralen Rk. des Destillates übergetrieben. Letzteres wurde durch Normal-KOH neutralisiert, die Lsg. zunächst in einer Porzellan- dann in einer gewogenen Platinschale abgedampft und der bei 110° getrocknete Rückstand gewogen. Das Gleiche geschah bei einem weiteren Zusatz von Normal-H_2SO_4, und wurden diese Zusätze so geregelt, daſs ca. 10 Fraktionen entstanden. Die zuerst ausgeschiedene Valerians. gab bei der 2. Fraktion bei Anwendung von 2,95 ccm Normal-KOH zur Neutralisation: 0,4112 g Salz statt 0,413 g. Die 3. Fraktion bestand aus einem Gemisch von Valerians. und Butters., welch' letztere die 4. und 5. Fraktion (erhalten 0,2648 g und 0,2650 g Salz gegen 0,2644 g Kaliumbutyrat) ausmachte. Die 6., 7. und 8. Fraktion bestanden aus Gemengen von Butters. und Propions., die 9. und 10. schlieſslich aus fast reiner Propions. (erhalten: 0,2326 g Salz statt 0,2352 g Kaliumpropionat und 0,5579 g statt 0,5602 g). — Auf diesem Wege lassen sich nach Vf. die Glieder C_4 und C_6 im flüchtigen Anteil der Butterfetts. identifizieren.

Bei dem Studium der Löslichkeitsverhältnisse der Alkalisalze der flüchtigen Fettsäuren kamen als Lösungsmittel: Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol und Aceton in Betracht.

Resultate: Beim Methyl- und Äthylalkohol nimmt die Löslichkeit der Salze mit steigendem Molekulargewicht zu. Amylalkohol löst von Natriumpropionat (0,7%) bedeutend mehr als von Natriumbutyrat (0,1%), und zeigte erstere Lsg. beim Abkühlen sofort eine starke Abscheidung, während dies bei der Natriumbutyratlsg. nach einer Stunde noch nicht eingetreten war. Von Aceton werden die niedrigsten Glieder sehr wenig gelöst, dagegen ist die Löslichkeit des Natriumisovalerianats (1,8% bei Kp.) hierin auffallend groſs. Das letztere scheidet sich aus Aceton zum Unterschied der anderen Salze (milchige Trübung) in langen, charakteristisch glänzenden, prismatischen Nadeln aus. Es läſst sich daher die Isovalerians. von z. B. Propions. (Löslichkeit des Natriumpropionats bei Kp.: 0,05%), oder Butters. (Löslichkeit des Natriumbutyrats bei Kp.: 0,04%), oder auch von Butters. und Caprons. (Löslichkeit von Natriumcapronat in der Wärme ca. 0,06%) mittels Aceton trennen, wie noch durch besondere Verss. nachgewiesen wurde.

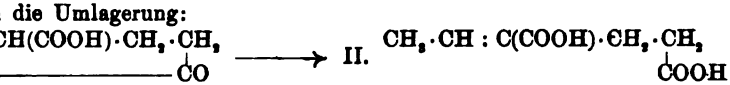
Indem Vf. die bei der fraktionierten Dampfdest. und die bei der Isolierung von Isovalerians. hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse der Salze gemachten Erfahrungen vereinigte, gelang es, nicht nur eine bestimmte Menge der der Butter beigemischten Isovalerians. als Natriumisovalerianat zu isolieren, sondern auch das Verhältnis der in der Tafelbutter vorhandenen Ester der Caprons. und der Butters. festzustellen. Da nämlich an Natriumcapronat = 0,4839 g und an Butyrat 1,0363 g erhalten wurden, so stellt sich das Verhältnis $C_6 : C_4$ = ungefähr 1 : 2.

III. Über die Äthylester der Palmitin- und Stearinsäure. Die Esterbildung geschah mit sehr guten Ausbeuten (bis zu 80% der Theorie) durch Erhitzen

der SS. in 3%iger alkoh. Salzs. — 1. *Palmitinsäureäthylester* (F. 24,0°, nach HEINTZ 24,2°; Kp_{10}. 184,5°—185,5° ohne Zers.; flache Nadeln). — 2. *Stearinsäureäthylester* (F. 33,5°; nach HEINTZ 33,7°; Kp_{10}. 199°—201° ohne Zers.; nach DUFFY Kp. 224° unter teilweiser Zers.; Nadeln). — Zum Schlufs giebt Vf. FF. und Kp.Kp. von Gemengen der beiden Ester an. (Arch. der Pharm. **236**. 409—41. 19/8. [20/6.] München. Pharm. Univ.-Inst. u. Lab. f. angew. Chem.) WACHTER.

Karl Schaum, *Zur Tautomerie des Acetessigesters*. Wie R. SCHIFF kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 601; C. **98**. I. 1097) mitgeteilt hat, vermögen Spuren von Na-Äthylat Ketoformen zu enolisieren, Spuren von Piperidin Enolformen zu ketisieren; ferner sollen diese Reagenzien durch eine „fermentartige" Wirkung Mischformen in beliebiger Weise nach der einen oder anderen Richtung transformieren können. — Vf. macht nun dieser Theorie SCHIFF's gegenüber vom energetischen Standpunkt aus Bedenken geltend, die sich im wesentlichen darauf stützen, dafs der *Acetessigester* nach Zufügung von geringen Mengen Na-Äthylat, bezw. Piperidin eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes auf physikalischem Wege (Bestimmung der Dichte und Lichtbrechung) nicht erkennen liefs. — Die von anderen Autoren bei dem in Rede stehenden Ester beobachteten thermischen Nachwirkungen hat Vf. bei der Bestimmung der D. ebenfalls wahrgenommen. — Er kommt deshalb zu dem Schlufs, dafs eine Verschiebung des Gleichgewichtes durch eine katalytische Wirkung des Na-Äthylats oder Piperidins nicht stattfindet, und dafs, wenn diese Reagenzien überhaupt auf eine tautomere Form einwirken, dies nur in der Weise geschehen kann, dafs sie die Geschwindigkeit der Herstellung des Gleichgewichtes beeinflussen, und zwar in gleicher Weise bei beiden Formen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1964 bis 1967. 26/9. [20/7.] Chem. Inst. Marburg.) STELZNER.

Fr. Fichter und **August Eggert**, *Über α-Äthylidenglutarsäure*. Die bei der trockenen Dest. von *δ-Caprolakton-γ-carbonsäure* (I.) neben *γ-δ*-Hexens. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2369; C. **96**. II. 1021) entstehende, zweibasische, ungesättigte S. hat sich als durch die Umlagerung:



hervorgegangene *α-Äthylidenglutarsäure* (II.) erwiesen, die bei 152° schm., in k. W., Ä. ll., in Bzl., $CHCl_3$, CS_2, PAe. swl. ist. — *Salze*. $C_7H_8O_4Ca + H_2O$. Glänzende Nädelchen. — $(C_7H_9O_4)_2Ca + 2H_2O$. Äufserst feine, verwachsene Nädelchen. — $C_7H_8O_4Ba$. Glänzende Blättchen. — $C_7H_8O_4Ag_2$. Weifs, amorph. — Die gleiche S. entsteht, wenn man *δ-Caprolakton-γ-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_4$, ein Öl vom Kp_{13-14}. 165—166°, mit Na-Äthylat erwärmt; von Essigsäureanhydrid wird sie in ihr *Anhydrid*, $C_7H_6O_3$, Nadeln aus Ä.-PAe. vom F. 87°, von Na-Amalgam in die von AUWERS und TITHERLEY (LIEBIG's Ann. **292**. 213; C. **96**. II. 584) bereits beschriebene *α-Äthylglutarsäure*, $HOOC{\cdot}CH(C_2H_5){\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$, vom F. 60—61° übergeführt; mit HBr in Eg.-Lsg. vereinigt sie sich zur *δ-Brom-α-äthylglutarsäure*, $CH_3{\cdot}CHBr{\cdot}CH(COOH){\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$, die aus PAe. in halbkugeligen Aggregaten vom F. 88—89° herauskommt u. beim Kochen mit W., unter Abspaltung von HBr u. CO_2, *γ-δ-Hexensäure*, $CH_3{\cdot}CH:CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$, liefert. Mit Br verbindet sich die *α*-Äthylidenglutars. in CS_2-Lsg. zur *γ-δ-Dibrom-α-äthylglutarsäure*, $CH_3{\cdot}CHBr{\cdot}BrC(COOH){\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$, glänzende Nadeln aus $CHCl_3$; F. 157—160°; spaltet beim Kochen mit W. CO_2 und HBr ab und liefert eine *γ-Brom-γ-δ-hexensäure*, $CH_3{\cdot}CH:CBr{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$. — Durch Kochen mit NaOH wird die Äthylidenglutars. umgelagert in eine aus Bzl. oder $CHCl_3$ in kleinen Nadeln vom F. 97—98° krystallisierende S., die vermutlich *α-Vinylglutarsäure*, $CH_2:CH{\cdot}CH(COOH){\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$, ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1998—2001. 26/9. [Aug.] Univ.-Lab. Basel.) STELZNER.

K. Auwers, *Notiz über die Anhydridbildung aliphatischer Dicarbonsäuren.* Bei der Diskussion der Frage, ob die *Camphersäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, in die Reihe der Bernsteins. oder der Glutars. gehöre, führt G. Blanc (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **19**. 285; C. **98**. I. 1056) zu Gunsten der ersteren Auffassung unter anderem an, daſs diese S. nach Oddo und Manuelli (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **5**. II. 264; C. **97**. I. 40) in schwach alkal. Lsg. durch Essigsäureanhydrid sofort in ihr Anhydrid verwandelt wird, was für 1,4-Dicarbonsäuren charakteristisch sein, bei Glutars. aber nicht eintreten soll. — Demgegenüber konstatiert Vf., daſs alkylierte Glutars. sich nach diesem Verf. leicht anhydrisieren lassen; so gaben *α-α-α'-Trimethylglutarsäure* und die *malenoïde symm. α-α'-Dimethylglutarsäure* mit Essigsäureanhydrid in Na_2CO_3-Lsg. sofort die Anhydride, während die *fumaroïde α-α'-Dimethylglutarsäure* nach dieser Methode — ebensowenig wie durch Acetylchlorid — nicht anhydrisierbar ist. — Da ferner die *Isocamphersäure*, wie die mal. Dimethylglutars., weder durch CH_3COCl noch nach dem Verf. von Oddo-Manuelli anhydrisiert wird, so glaubt Vf., hieraus eher den Schluſs ziehen zu sollen, daſs die Campherss., seiner früheren Auffassung gemäſs, in die Glutarsäurereihe gehören. — In der Gruppe der Bernsteins. und ihrer Methylsubstitutionsprodd. vollzog sich die Anhydridb. nach Oddo-Manuelli um so leichter, je mehr Alkylgruppen vorhanden waren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2112—13. 26/9. [8/8.] Univ.-Lab. Heidelberg.) Stelzner.

K. G. Hans Derlon, *Über Azelaon und Azelaol.* Das von Mager bereits früher (Liebig's Ann. **275**. 356; C. **93**. II. 422) in geringer Menge durch trockne Dest. von azelaïns. Ca erhaltene und als Öl vom Kp_{22}. 90—91° beschriebene *Azelaon* (I.) sollte vom Vf. in gröſserer Menge dargestellt werden, besonders um die Frage, ob in dieser Substanz das *normale Cyclooctanon* vorliegt oder nicht, mit Sicherheit entscheiden zu können. — Die *Azelaïnsäure*, $HOOC\cdot[CH_2]_7\cdot COOH$, wurde nach den Verss. von Mager oder Markownikoff durch Oxydation von Ricinusöl mit Salpeters. dargestellt und von der gleichzeitig entstehenden *Korksäure*, $HOOC\cdot[CH_2]_6\cdot COOH$, durch Krystallisation aus Ä. (100 Tle. Ä. l. 2,68 Tle. Azelaïns. und nur 0,86 Tle. Korks.) oder besser durch Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Mg-Salze beider SS. in W. (100 Tle. W. von 18° l. 3,63 Tle. azelaïns., jedoch 13,54 Tle. korks. Mg) getrennt. Die reine Azelaïns. schm. bei 106,5° und erstarrt beim Abkühlen zu groſsen, quadratischen, mosaïkartig aneinander gelagerten Blättchen.

I. $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO$ II. $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH$

— Obwohl die Dest. des Kalksalzes unter Anwendung von fast 1 kg der S. in Portionen von je 10 g durchgeführt wurde, gelang es doch nur geringe Mengen, und zwar noch nicht einmal völlig reinen Azelaons aus dem Destillationsprod. zu isolieren; von Derivaten des Cyclooctanons wurde nur das *Semicarbazon*, $C_8H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, krystallisiert erhalten (sll. glänzende Prismen aus 60%ig. A.; F. 85°). — Auch die Oxydation des Ketons mit Salpeters. oder besser mit $KMnO_4$ ergab die zu erwartende Korks. mit nur geringer Ausbeute. — Die Reduktion des Azelaons mit Na + A. lieferte das *Azelaol* oder *normale Cyclooctanol* (II.) als Öl vom Kp_{748}. 187 bis 188°. — Die Thatsache, daſs aus Adipins. das Cyclopentanon noch nahezu quantitativ erhalten wird, während die Ausbeute bei den höheren Homologen dann rapid abnimmt, führt Vf. auf den Einfluſs geometrischer Verhältnisse zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1957—64. 26/9. [1897; aus der Dissert. des Vf.'s mitgeteilt von J. Wislicenus.] I. chem. Univ.-Lab. Leipzig.) Stelzner.

Adolf Franke und **Leopold Kohn**, *Die Kondensationsprodukte des Isobutyraldehyds (Experimentelle Revision der Litteratur).* Die Vff. haben — teilweise in Gemeinschaft mit Brauchbar — die Kondensationsprodd. des Isobutyraldehyds ein-

gehend studiert, aber bei diesen Unterss. nur einen Teil der von früheren Autoren bei der gleichen Rk. gefundenen Verbb. erhalten können. Sie haben es daher unternommen, alle früheren Arbeiten genau nach den Angaben der Autoren nachzuarbeiten. Es zeigte sich dabei die merkwürdige Thatsache, daſs das früher von PFEIFFER, URECH und namentlich von PERKIN erhaltene Prod. vom Kp. 154—157°, dem die Zus. $C_{13}H_{22}O_2$ zuerteilt wurde, nur bei Anwendung von Rohaldehyd, nicht dagegen aus dem von den Vff. gebrauchten, sorgfältig gereinigten Aldehyd entsteht. Das hierbei in Betracht kommende Verunreinigungsmittel ist, wie sicher nachgewiesen wird, Aceton. Der erhaltene Körper giebt Analysenresultate, die etwa auf die Formel $C_{13}H_{22}O_2$ passen, doch sind diese von nicht zu entfernenden Beimischungen beeinfluſst. Mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Soda in weingeistiger Lsg. giebt die Verb. ein wasserhelles, dickflüssiges *Oxim* vom Kp_{15}. 103°, das leicht rein zu erhalten ist und die Zus. $C_7H_{12}NOH$ hat. Der zu Grunde liegende Körper hat demnach die Formel $C_7H_{12}O$. Er ist identisch mit dem von BARBIER und BOUVEAULT erhaltenen Isobutylidenaceton (2-Methylhexen-3-on-5), $(CH_3)_2{=}CH\cdot CH{=}CH\cdot CO\cdot CH_3$.

Die von PERKIN erhaltenen höheren Kondensationsprodd. sind nicht einheitlich u. entstehen ebenfalls nur bei Ggw. von Aceton, so daſs alle anderen, als die früher von den Vff. beschriebenen Kondensationsprodd. des Isobutyraldehyds aus der Litteratur desselben zu streichen sind. (Monatshefte f. Chemie **19**. 354—75. 27/8. [14/7.*] Wien. Lab. v. AD. LIEBEN a. d. Univ.) POSNER.

J. Bougault, *Über die Zersetzung des Jodoforms in Lösung.* Bisher nahm man an, daſs das Licht allein bei der Zers. des Chlf. in Lsg. eine Rolle spielt. Vf. zeigt durch einige Verss., daſs die Zers. nur in Ggw. von Sauerstoff erfolgt, und daſs bei dieser Oxydationserscheinung Ameisens. gebildet wird. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 213—14. 1/9.) HESSE.

A. Pinner, *Über Verbindungen von Chloral mit Formaldehyd.* Bei Verss., Chloral, $CCl_3\cdot CHO$, mit Formaldehyd, CH_2O, zum Trichlormilchsäurealdehyd, $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CHO$, zu kondensieren, ergab sich, daſs sich Chloral in 40%ig. Formaldehydlsg. zwar leicht löst, daſs eine Rk. jedoch anscheinend nicht eintritt; fügt man der Fl. etwas K_2CO_3 hinzu, so spaltet dies lediglich die entsprechende Menge Chloral in $CHCl_3$ und Ameisens.; HCl-Gas ist ohne Einw.; beim Einleiten von CH_2O-Gas in wasserfreies Chloral scheidet sich Metaformaldehyd ab. Fügt man zu einer Lsg. von 2 Tln. Chloralhydrat in 1 Tl. 40%ig. Formaldehydlsg. konz. Schwefels., so tritt durch Einstellen des Gefäſses in k. W. zu mildernde, starke Erwärmung ein, und scheidet sich als dickes, zähes, in W. unl. Öl eine allmählich wieder in die Komponenten zerfallende Verb. von Chloral und Formaldehyd ab; wendet man jedoch auf 100 g Chloralhydrat etwa 350 g konz. Schwefels. an, so verdickt sich die M. innerhalb 2—3 Tagen zu einem Krystallbrei, indem die Rk. folgenden Verlauf nimmt: Der Formaldehyd reagiert als *Methylenglykol*, $CH_2(OH)_2$; dieses wirkt auf

I. $Cl_3C\cdot HC\langle{}^{O\cdot CH_2\cdot O}_{O\cdot CH_2\cdot O}\rangle CH\cdot CCl_3$ II. $CCl_3\cdot HC\langle{}^{O\cdot CH_2\cdot O}_{\quad\quad O\quad\quad}\rangle CH\cdot CCl_3$

das Chloral zunächst unter B. von *Chloralmethylenglykolat*, $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot OH$, ein, welches sich alsbald mit einem zweiten Molekül Chloral zu dem Acetal, $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ vereinigt; letzteres bildet dann mit einem zweiten Molekül CH_2O das ringförmige Acetal I., während es gleichzeitig zum kleineren Teil durch die konz. Schwefels. zur Verb. II. anhydrisiert wird. — Für die Benennung der von ihm erhaltenen Verbb. schlägt Vf. vor, den achtgliedrigen Ring III. als *„Tetroxan“*, den sechsgliedrigen Ring IV. als *„Trioxin“* zu bezeichnen. Die Verb. I. ist demnach: *Hexachlordimethyltetroxan*; man erhält sie rein, indem man aus den der konz. Schwefels. abgeschiedenen Krystallbrei absaugt, mit W. wäscht, oberflächlich trocknet und 2—3mal mit seinem halben Gewicht Ä. auszieht. Aus

Eg. umkrystallisiert, wird die Substanz in stark lichtbrechenden, durchsichtigen glänzenden Prismen vom F. 189° erhalten, die unl. in W., wl. in sd. A., Aceton leichter in Bzl., Lg. l. sind; oberhalb des F. verflüchtigt sich der Körper, unter Entw. von etwas CH_2O, fast unzers.; CrO_3 verbrennt ihn in Eg.-Lsg. zu CO_2; Zn-Staub reduziert ihn in Eg.-Lsg. zu *Tetrachlordimethyltetroxan* (V.), das sich aus Essigs. in Nadeln abscheidet, die bei 87° schm. und in W. unl., sonst aber ll. sind. — *Dioxäthyl-*

III. $H_2C<\frac{O\cdot CH_2\cdot O}{O\cdot CH_2\cdot O}>CH_2$ IV. $H_2C<\frac{O\cdot CH_2}{O\cdot CH_2}>O$ V. $CHCl_2\cdot HC<\frac{O\cdot CH_2\cdot O}{O\cdot CH_2\cdot O}>CH\cdot CHCl_2$

tetrachlordimethyltetroxan (VI.) wird durch 10stündiges Erhitzen der Verb. I. mit starker Na-Alkoholat-Lsg. im Rohr auf 100° gewonnen; kurze, dicke, glasglänzende Prismen aus A. vom F. 114°. — Das bei letzterer Rk. nebenher in geringerer Menge entstehende *Tetrachlordimethentetroxan* (VII.) wird am besten erhalten, wenn man 3 Tle. Hexachlordimethyltetroxan mit 2 Tln. festem KOH und 10—15 Tln. Anilin

VI. $CCl_2(OC_2H_5)\cdot HC<\frac{O\cdot CH_2\cdot O}{O\cdot CH_2\cdot O}>CH\cdot C(OC_2H_5)Cl_2$ VII. $Cl_2C:C<\frac{O\cdot CH_2\cdot O}{O\cdot CH_2\cdot O}>C:CCl_2$

bis zum Eintritt der Rk. und dann noch einige Minuten auf 150—160° erhitzt. Nadeln oder dicke Prismen aus A. oder PAe.; F. 106°; zll. — Wendet man auf 1 Tl. der Verb. I. 2 Tle. KOH an, so entsteht *oxalsaures Anilin*; kleine Warzen, bezw. dicke Nadeln; F. 174—175° unter Aufschäumen; wl. in k. A., W. — *Chloralmethylenglykolat*, $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot OH$, wurde — nicht völlig rein — erhalten durch Erhitzen von I. mit alkoh. NH_3 auf 200°; dicke Prismen; F. 130°; schwer flüchtig mit Wasserdampf.

Hexachlordimethyltrioxin (II.) geht bei der Behandlung des rohen Hexachlordimethyltetroxans mit Ä. in letzteren, zugleich mit anderen Prodd., über; dicke, rhombische Platten aus A.; F. 129°; zwl. in k. A., leichter in k. Aceton; zll. in *Lg.*:

VIII. $Cl_2HC\cdot HC<\frac{O\cdot CH_2\cdot O}{\quad O\quad}>CH\cdot CHCl_2$ IX. $Cl_2C:C<\frac{O\cdot CH_2\cdot O}{\quad O\quad}>C:CCl_2$

sll. in Ä., Bzl. Durch energische Reduktion mit Zn-Staub in Eg.-Lsg. lassen sich diesem Körper (analog wie der Verb. I.) nicht mehr als 2 Atome Cl entziehen; das so erhältliche *Tetrachlordimethyltrioxin* (VIII.) kommt aus verd. Essigs. in glänzenden Nadeln vom F. 67—68° heraus; es ist, außer in W., ll. und verflüchtigt sich langsam unter Zerfall in $CHCl_2\cdot CHO$ und CH_2O. — Höchst konz. alkoh. KOH wandelt die Verb. II. beim Kochen in *Tetrachlordimethentrioxin* (IX.) um; gezackte Blätter aus A.; F. 75—79°; ll. in k. Weingeist, Aceton, Bzl.; ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf; zerfließt beim Aufbewahren langsam unter Entw. von $COCl_2$. — Beim 10- bis

X. $Cl_2C\cdot HC<\frac{O\cdot CH_2\cdot O}{\quad O\quad}>C:CCl_2$ XI. $Cl_2C\cdot HC<\frac{O\cdot CH_2\cdot O}{\quad O\quad}>CH\cdot CHCl_2$

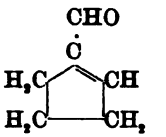
12stündigen Erhitzen von Hexachlordimethyltrioxin mit alkoh. NH_3 auf 150—160° entsteht eine in W. unl., sonst ll., bei 67—69° schm. Verb., die in Form von Blättchen oder breiten Nadeln mit Wasserdampf leichtflüchtig ist; ob in ihr das *Pentachlordimethyltrioxin* (X.) oder, worauf die H-Bestimmung hindeutet, die Verb. XI. vorliegt, ist noch nicht ganz sicher. — In einem harzigen Nebenprodd. der Darst. der Verbb. I. und II. scheint das *Dichloralmethylenglykolat*, $CCl_2\cdot CH(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$, vorzuliegen; h. konz. Schwefels. ist ohne Einw.; beim Kochen mit KOH und A. tritt Spaltung in Oxals. und *Glykolsäure*, $HO\cdot CH_2\cdot COOH$, ein.

Am Schluß seiner Arbeit weist Vf. darauf hin, daß durch O zusammengehaltene Ringe mit weniger als 5 Gliedern wenig existenzfähig zu sein scheinen, woraus zu schließen wäre, daß der Winkel, den die Valenzrichtungen beim O bilden, nahezu

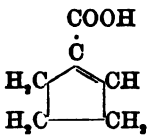
gleich demjenigen sein muſs, welcher für die Valenzrichtungen beim N und C anzunehmen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1926—38. 26/9. [11/7.*] Berlin.) STELZNER.

Adolf Baeyer u. **Hans von Liebig**, *Über den Doppelaldehyd der Adipinsäure.* Wie BAEYER gezeigt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1962; C. **97**. II. 729), läſst sich die Dioxysebacins. durch PbO_2 in den Doppelaldehyd der Korks. überführen; bei der Übertragung der gleichen Rk. auf die *Dioxykorksäure*, $C_8H_{14}O_6$ (undeutliche Krystalle aus wenig W.; F. 168°; ll. in W., A.; swl. in Ä.; vergl. GANTER, HELL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 150), ergab sich, daſs der *Doppelaldehyd der Adipinsäure*, $HOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, wohl primär als mit Wasserdampf schwer flüchtiges, önantholartig riechendes Öl in geringer Menge entsteht, daſs derselbe sich aber sofort zum *Aldehyd des Cyklopentens* (I.) kondensiert. Dieser Aldehyd, eine farblose Fl. von stechendem, benzaldehydähnlichem Geruch, ist in W. zll. und rasch veränderlich; sein Semicarbazon, $C_7H_{11}N_3O$, scheidet sich aus W. in glänzenden, ungleichseitigen, sechseckigen Blättchen ab, die bei 208° unter Zers. schm.; das Phenylhydrazon krystallisiert aus A. in Blättchen, die rasch gelb werden und sich in ein rotes Harz verwandeln. — Die *Cyklopentencarbonsäure* (II.), durch 24-stündiges Er-

I.



II.



wärmen des Aldehyds mit der zehnfachen Menge Ag_2O dargestellt, kommt aus h. W. in ungleichseitigen, sechseckigen Blättchen vom F. 120° heraus, die mit Wasserdampf flüchtig sind (vgl. J. WISLICENUS, GÄRTNER, LIEBIG's Ann. **275**. 333; C. **93**. II. 323; PERKIN jun., HAWORTH, J. Chem. Soc. London, **65**. 86; C. **94**. I. 374). — Cu-Salz. Blaue, prismatische Täfelchen, die sich beim Erwärmen der Fl. in ein weiſsliches, amorphes Pulver verwandeln. — Ag-Salz. Sechseckige Blättchen aus W. — Beim Kochen von *α-Oxyisovaleriansäure*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot COOH$, mit PbO_2 und Phosphors. wurde *Isobutyraldehyd*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHO$, in sehr guter Ausbeute erhalten (F. des Semicarbazons, $C_5H_{11}N_3O$, 124°). — Die Methode scheint sich also auch auf die einbasischen α-Oxyss. übertragen zu lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2106—10. 26/9. [6/8.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

H. v. Pechmann, *Diacetyl aus Acetaldehyd.* Wie Vf. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2459; C. **97**. II. 1176) gezeigt hat, entsteht bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Formaldehyd in stark essigs. Lsg. Glyoxalosazon; die Ausdehnung dieser Rk. auf die Homologen des Formaldehyds ergab jedoch leider mit wachsendem Molekulargewicht der Aldehyde immer geringere Ausbeuten, sodaſs sich die Hoffnung, hierdurch die Osazone und aus diesen die betreffenden Diketone leichter zugänglich zu machen, nicht hat realisieren lassen. — Der Prozeſs besteht wahrscheinlich in einer Oxydation der zunächst entstandenen Hydrazone:

$$2CH_3 \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot C_6H_5 + O = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3 + H_2O.$$

Schon beim *Acetaldehydphenylhydrazon* war die Ausbeute an *Diacetylosazon* (siehe Gleichung) eine geringe und lieſs sich auch durch Anwendung von Oxydationsmitteln — am besten wirkte noch HgO in $CHCl_3$ — nicht wesentlich verbessern. Das Osazon krystallisierte aus Eg., schmolz bei 243° und gab beim Kochen mit konz. Salzs. *Diacetyl*, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. — Bei der Einw. von $KMnO_4$ auf in Essigs. gel. Acetaldehydphenylhydrazon entstand ein Öl, aus welchem glänzende Blättchen vom F. 71°, ferner ein gelbes, N-haltiges Öl und *Acetophenon* isoliert werden konnten. Die Entstehung des letzteren ist vielleicht wie folgt zu erklären:

$CH_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot C_6H_5 \longrightarrow$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2123—25. 26/9. [9/8.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

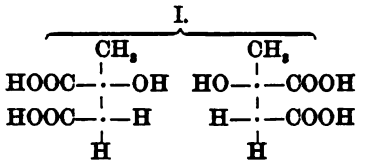
A. Hantzsch und **W. Hilland**, *Über die Alkylierung des Hydroxylamins.* Gegen Jodalkyle verhält sich das Hydroxylamin verschieden; während die Einw. von C_2H_5J bei der B. von *β*-Äthylhydroxylamin stehen bleibt, liefert CH_3J das quaternäre *Trimethyloxyammoniumjodid*, $(CH_3)_3(HO)N \cdot J$ (vgl. DUNSTAN, GOULDING, J. Chem. Soc. London **69**. 839; C. **96**. I. 1221). Zur Darst. dieses Salzes verwandte LOBRY DE BRUYN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**. 46; **15**. 185; C. **94**. II. 29; **96**. II. 628) eine wss. $NH_2 \cdot OH$-Lsg.; man verfährt jedoch besser wie folgt: 10 g salzs. Hydroxylamin werden in abs. A. gel., die berechnete Menge $NaOCH_3$ wird hinzugefügt, das ausgefallene NaCl abfiltriert und das Filtrat mit 20 g CH_3J etwa $^1/_2$ Stunde gekocht, bis sich die Fl. durch J zu bräunen beginnt; beim Eindampfen scheidet sich zunächst noch Kochsalz ab, dann folgen Blättchen basisch jodwasserstoffs. Hydroxylaminsalze, und schließlich krystallisiert das Jodid in Prismen aus; letztere enthalten $^1/_2$ Mol. H_2O, sind ll. in W., A. und unl. in Ä.; F. 130° unter Zers.; bräunt sich allmählich unter Jodabscheidung, ist in alkoh. Lsg. jedoch vollkommen beständig. — *Trimethyloxyammoniumchlorid*, $(CH_3)_3(HO)N \cdot Cl$, durch Digerieren der wss. Lsg. des Jodids mit AgCl erhalten; Nadeln aus A.; schm. bei 218° und zers. bei etwas höherer Temperatur; völlig haltbar. — Pt-Salz, $[(CH_3)_3(HO)N \cdot Cl]_2PtCl_4 + 2H_2O$. Rhomboëderähnliche Krystalle; F. 215—216° unter Zers.; luftbeständig. — Pikrat. Gelbe Nadeln; zers. bei 197—198°. — Carbonat. Durchsichtige, etwas zerfließliche Tafeln. — Durch Schütteln der wss. Lsg. des Jodids mit frisch gefälltem Ag_2O im Kältegemisch, läßt sich eine stark alkal. reagierende, begierig CO_2 anziehende Lsg. des freien *Trimethyloxyammoniumhydroxyds*, $(CH_3)_3(HO)N \cdot OH$, bereiten, die stark reduzierend wirkt, wobei *Trimethylamin*, $(CH_3)_3N$ und anscheinend auch H_2O_2 gebildet werden; treibt man durch die Lsg. des Hydroxyds einen Dampfstrom, so geht in den ersten Augenblicken eine reduzierende Base über, die vermutlich das Anhydrid, *Trimethylaminoxyd*, $(CH_3)_3N : O$, ist, da quaternäre Basen nicht flüchtig sind, später tritt in reichlicher Menge $N(CH_3)_3$ auf. Letzteres wird aus dem Trimethylhydroxylamin am leichtesten erhalten, wenn man eine alkal. Lsg. derselben mit Zn-Staub behandelt. — Verss. zur Darst. des Trimethylaminoxyds aus Nitromethan und Zinkmethyl blieben erfolglos, obwohl BEWAD (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**. I. 125; Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. Ref. 479) analog aus Nitroäthan und Zinkäthyl das *Triäthylaminoxyd*, $(C_2H_5)_3N : O$, wenn auch in geringer Menge, erhalten hat. — Bei der Einw. von C_2H_5J auf Hydroxylamin entsteht, wie oben erwähnt, nur das *Jodhydrat des β-Äthylhydroxylamins*, $C_2H_5 \cdot NH(OH) \cdot HJ$ (vgl. BEHREND, LEUCHS, LIEBIG's Ann. **257**. 239; C. **90**. II. 7); sehr hygroskopische und nur in alkoh. Lsg. haltbare Prismen vom F. 75°. — Das Chlorhydrat und dessen Doppelsalze sind ölig. — Das freie *β-Äthylhydroxylamin*, das man auf diesem Wege mit 30—40% der theoretischen Ausbeute gewinnt, ist leicht zers.; sein Nachweis geschieht am besten durch Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd zum *p-Nitrobenzaldoxim-N-äthyläther*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH{-}N \cdot C_2H_5$ (hellgelbe Nadeln; F. 123°; ll. in A.; schwieriger in Ä.; unl. in PAe.; vgl. BEHREND). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2058—67. 26/9. [3/8.] Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

Arnoldo Piutti, *Über Methylasparagin.* Analog, wie man durch Einw. von alkoh. NH_3 auf Maleïnsäureanhydrid bei 105—110° die beiden optisch-aktiven *β*-Asparagine erhält (Gaz. chim. ital. **27**. I. 143; C. **96**. II. 826), gewinnt man durch Destillation von aus Citronens. bereitetem *Citraconsäureanhydrid* (*Methylmaleïnsäure-*

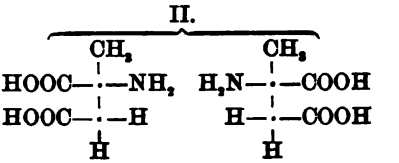
anhydrid), $\begin{matrix}CH_3\cdot C-CO\\ \vdots\\ HC-CO\end{matrix}>O$, ein *Methylasparagin* (*Glutamin*), $C_5H_{10}N_2O_3$. Das nach dem Verdampfen des A. hinterbliebene Reaktionsprod. führt man mittels PELIGOT'schem Kupferoxyd zunächst in das Cu-Salz, $(C_5H_9N_2O_3)_2Cu + 2H_2O$, über; dieses Salz, welches wie die folgenden Verbb. von E. SCACCHI krystallographisch untersucht wurde, scheidet sich aus W. in blauen, durchsichtigen, hexagonalen Lamellen ab; um bei seiner Zers. durch H_2S die B. von kolloidalem CuS zu vermeiden, fügt man der h. Lsg. Bleicarbonat hinzu. Die freie S. krystallisiert aus W. in rhombischen, glasglänzenden Täfelchen mit 1 Mol. H_2O, aus A. dagegen wasserfrei; die wasserhaltigen Krystalle verwittern leicht, färben sich bei 240° gelb und schm. bei 254—256° unter Zers.; die wss. Lsg. ist optisch inaktiv, reagiert schwach sauer u. schmeckt süfslich; sie löst einige Metalloxyde und -carbonate, wird von NESSLER'schem Reagens nicht gefällt, ebensowenig von Pb-Acetat, $AgNO_3$, $BaCl_2$, $CaCl_2$; die Salze mit Mineralss. sind ll. Durch Kochen mit Salzs. wird das Methylasparagin zur *Methylasparaginsäure* (*Glutaminsäure*), $C_5H_9NO_4$, verseift; krystallinische Krusten oder zu Büscheln vereinigte, prismatische Nadeln aus W., die 1 Mol. H_2O enthalten, welches sie bei 180° abgeben; fast unl. in absol. A.; unl. in Ä.; optisch inaktiv; giebt mit Basen u. SS. Salze. — Cu-Salz, $C_5H_7NO_4Cu + 4H_2O$. Hexagonale Lamellen mit glasartigem Schimmer; zers. sich oberhalb 150° unter Hinterlassung eines Rückstandes, der bei höherer Temperatur verpufft,

Zur Bestimmung der Konstitution wurde die Methylasparagins. durch N_2O_3 in eine *Methyläpfelsäure*, $C_5H_8O_4$, übergeführt; die so erhaltene S. kam aus Essigester in durchscheinenden, glasglänzenden, abgestumpften Rhomboëdern vom F. 118—119° heraus; sie war optisch inaktiv u. erwies sich durch direkten Vergleich als identisch

I.

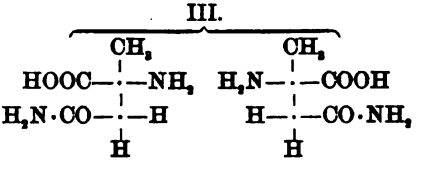


II.

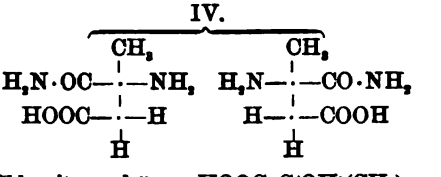


mit der *α-Methyläpfelsäure* (*Citramalsäure*), $HOOC\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot COOH$. — Bei der Bereitung der letzteren nach CARIUS (LIEBIG's Ann. **129**. 160) wurde einmal eine aus Essigester sich in grofsen, rhombischen Krystallen abscheidende, dreibasische S. vom F. 119—120° beobachtet; gute Resultate gab bei der Darst. folgendes Verf.: In eine Lsg. von citrakons. Na in der 40-fachen Menge W. wird Cl eingeleitet, bis Trübung auftritt, dann wird Bariumacetat hinzugefügt, das ausgeschiedene, im Vakuum getrocknete Salz mit der berechneten Menge verd. Salzs. zerlegt, wiederum

III.



IV.



eingetrocknet und aus dem Rückstand die *Chlorcitramalsäure*, $HOOC\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CHCl\cdot COOH$, durch Ä. ausgezogen; die in schönen Krystallen vom F. 138—140° erhaltene S. blieb mit granuliertem Zn und verd. Salzs. 3—4 Tage stehen, wobei sie in α-Methyläpfelsäurezinkat überging, welches durch H_2S zersetzt wurde. — Die *β-Methyläpfelsäure* von WISLICENUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 199; C. **92**. I. 430), $HOOC\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot COOH$, scheidet sich aus Essigester in monoklinen Krystallen vom F. 121—122° ab, die an der Luft etwas zerfliefslich sind. — Der α-

Methyläpfels. ist die Konfiguration I., u. mithin der Methylasparagins. die Formel I. zu geben; beim Methylasparagin liefs sich zwischen den Formeln III. und IV. noch nicht sicher entscheiden, doch spricht für erstere die Analogie der Bildung mit dem Asparagin, von welchem Vf. früher (Gaz. chim. ital. **18**. 457; C. **88**. 1459) nachgewiesen hat, dafs die beiden Amidogruppen durch ein Kohlenstoffatom getrennt sind. Bei der Einw. von Natriumhypobromit wurde, wie beim Asparagin selbst, *Dibromacetamid*, $CHBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$, erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2039—53. 26/9 [Mai.] Univ. Neapel.) STELZNER.

A. Sabanejeff, *Über strukturisomere anorganische Verbindungen.* I. *Isomere der Salze des Ammoniums, Hydroxylamins und Hydrazins.* Unter den anorganischen Verbb. ist die Isomerie selten. Zweck gegenwärtiger Arbeit ist die Auffindung zweifelloser anorganischer, strukturisomerer Verbb. Manche der hier in Betracht kommenden Verbb. existieren unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht, wie das der salzsauren Hydroxylamin, $NH_2O \cdot HCl$, isomere unterchlorigsaure Ammon, NH_4ClO; andere nur in wss. Lsg., wie das thioschwefelsaure Hydroxylamin, das dem pyroschwefels. Ammon isomer ist. Folgende Isomere sind bisher endgültig erhalten:

1.	Das unterphosphorigsaure Hydroxylamin . .	$NH_2O \cdot H_2PO_2$*.
	Das saure phosphorigsaure Ammon	$NH_4 \cdot H_2PO_3$.
2.	Dithionsaures Hydroxylamin	$(NH_2O)_2 \cdot H_2S_2O_6$*.
	Perschwefelsaures Ammon	$(NH_4)_2 \cdot H_2S_2O_8$.
3.	Phosphorigsaures Hydrazin	$N_2H_4 \cdot H_2PO_3$*.
	Saures amidophosphorsaures Ammon . . .	$NH_2PO(OH)_2 \cdot NH_3$†.
4.	Saures phosphorigsaures Hydrazin	$N_2H_4 \cdot (H_2PO_3)_2$*.
	Unterphosphorsaures Ammon	$(NH_4)_2 \cdot H_4P_2O_6$.
5.	Phosphorsaures Hydrazin	$N_2H_4 \cdot H_2PO_4$*.
	Amidophosphorsaures Hydroxylamin . . .	$NH_2PO(OH)_2 \cdot NH_2O$†.
6.	Saures phosphorsaures Hydrazin	$N_2H_4(H_2PO_4)_2$*.
	Unterphosphorsaures Hydroxylamin. . . .	$(NH_2O)_2 \cdot H_4P_2O_6$*.
7.	Unterphosphorsaures Hydrazin	$N_2H_4 \cdot H_4P_2O_6$*.
	Dimetaphosphorsaures Ammon	$(NH_4 \cdot HPO_3)_2$.
8.	Oxyamidosulfonsaures Ammon	$NH(OH)SO_2H \cdot NH_3$†.
	Amidosulfonsaures Hydroxylamin	$NH_2SO_2H \cdot NH_2O$*.
	Schwefelsaures Hydrazin	$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$.

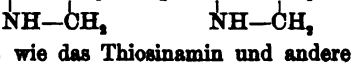
Die mit * bezeichneten Verbb. sind neu dargestellt, die mit † bezeichneten sind schon beschrieben, aber nicht analysiert worden. Alle Salze sind recht beständig mit Ausnahme des amidophosphorsauren Hydroxylamins u. des oxyamidosulfonsauren Ammons, die sich allmählich zerlegen. Alle Verbb. sind analysiert. In bezug auf die kryoskopischen Daten wird auf das Original verwiesen.

1. Das unterphosphorigsaure Hydroxylamin wurde aus dem Bariumsalz und schwefelsauren Hydroxylamin in einer Kohlensäureatmosphäre hergestellt; eingedampft wurde im Vakuum über H_2SO_4. Nadeln; zersetzbar bei 60°; F. 92°; explodiert bei weiterem Erwärmen. — Saures phosphorigsaures Ammon wurde von AMAT (C. r. d. l'Acad. des sciences **105**. 809; C. **87**. 1483) durch Neutralisation von H_2PO_3 mit NH_3 erhalten. Indikator war Methylorange. F. 120° unter Zers. Eigenschaften der beiden Verbb. sind recht verschieden. — 2. Dithionsaures Hydroxylamin. Aus dem Bariumsalz und schwefelsaurem Hydroxylamin. Grofse Krystalle. Zerfällt bei 120° in SO_2 u. schwefelsaures Hydroxylamin. — Perschwefelsaures Ammon (H. MARSHALL, J. Chem. Soc. London **59**. 711; C. **91**. II. 840); zerfällt bei 120°. Dieses Isomerenpaar zeigt ausgeprägt verschiedene Rkk.; während das erstere Salz reduzierend wirkt, zeigt das zweite oxydierende Eigenschaften. — 3. Phosphorigsaures Hydrazin wird hergestellt aus dem Bariumsalz u. schwefel-

saurem Hydrazin oder aus den Komponenten mit Lackmus als Indikator. Krystallinische, hygroskopische M., F. 36°. — Saures amidophosphors. Ammon (STOKES, Amer. Chem. J. **15**. 205; C. **93**. I. 815); feinkrystallinisches Salz; zers. sich unter 100°. — 4. Saures phosphorigs. Hydrazin; aus dem Bariumsalz oder den Komponenten erhalten; weniger l. als das neutrale Salz, F. 82° ohne Zers. — Unterphosphorsaures Ammon, aus dem Bariumsalz von SALZER erhalten (LIEBIG's Ann. **194**. 31; C. **78**. 738; LIEBIG's Ann. **211**. 30; C. **82**. 148); krystallisiert gut; F. 170°. — 5. Phosphorsaures Hydrazin, aus $BaHPO_4$ u. schwefelsaurem Hydrazin. Sehr hygroskopisch; 82° ohne Zers. — Amidophosphors. Hydroxylamin (STOKES, l. c.), aus amidophosphorsaurem Kalium und salzsaurem Hydroxylamin als kryst. Nd. Zersetzungspunkt 95°. — 6. Saures phosphorsaures Hydrazin, aus $Ba(H_2PO_4)_2$ u. schwefelsaurem Hydrazin oder durch Neutralisation mit Methylorange als Indikator. Krystallisiert gut. — Unterphosphorsaures Hydroxylamin, nach der gewöhnlichen Methode dargestellt; ll. in W.; F. 139° unter Zersetzung. — 7. Unterphosphorsaures Hydrazin; aus der S. durch Neutralisation bis zur Hälfte mit Hydrazinhydrat; Indikator dabei Methylorange. Wl. Krystalle (100 Tle. W. lösen 1,5 Tle.) vom F. 152°. — Dimetaphosphorsaures Ammon. Von den trimetaphosphorsauren Salzen von FLEITMANN und HENNEBERG (LIEBIG's Ann. **72**. 236) zeigte TAMMANN (Z. physik. Ch. **6**. 122; C. **90**. II. 641) auf Grund kryoskop. Unterss. und Bestimmung der Leitfähigkeit, daſs es Dimetaphosphorss. sind. Zur Darst. schmilzt man Na_2HPO_4 und läſst langsam erkalten, krystallisiert um, verwandelt in das Bariumsalz u. dann mit $(NH_4)_2SO_4$ in das Ammonsalz. — 8. Oxyamidosulfonsaures Ammon, nach RASCHIG aus hydroxylamindisulfonsaurem Kalium, $N(OH)(SO_3K)_2$, gewonnen (LIEBIG's Ann. **241**. 166; C. **87**. 1367). Feinkryst. M., zers. sich beim Aufbewahren. — Amidosulfonsaures Hydroxylamin. Die S. wurde nach RASCHIG (l. c.) aus salzsaurem Hydroxylamin u. SO_3 gewonnen und in das Hydrazinsalz durch das Bariumsalz übergeführt. — Isomer mit beiden ist das schwefelsaure Hydrazin. Vf. weist auf viele isomere Salze des NH_3, $NH_3 \cdot NH_3$, NH_3O und organischer SS. hin, die er untersuchen will. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 403—15. 4/8. [9/4.] Anorg. Univ.-Lab. Moskau.) LUTZ.

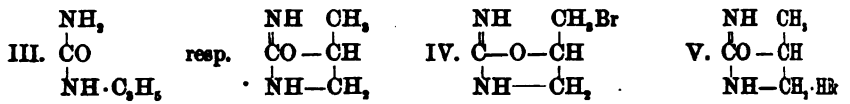
Ernst Schmidt, 102. *Über Pseudoharnstoffe.* Die auf Veranlassung des Vf.'s von F. FALKE (Diss. Marburg 1893), J. GADAMER (Arch. der Pharm. **233**. 646; C. **96**. I. 303. — Arch. der Pharm. **234**. 1; C. **96**. I. 473) und W. SCHACHT (Arch. der Pharm. **235**. 441; C. **97**. II. 194. 736) ausgeführten Unterss. haben gezeigt, daſs der Thioharnstoff, $NH_2—CS—NH_2$, resp. $NH{=}CSH—NH_2$, das Thiosinamin (Allylthioharnstoff), $NH_2—CS—NH \cdot C_3H_5$, resp. $NH{=}CSH—NH \cdot C_3H_5$, der Äthylenthioharnstoff (I.) und der Trimethylenthioharnstoff (II.) in zwei tautomeren Formen auftreten können.

I. resp.

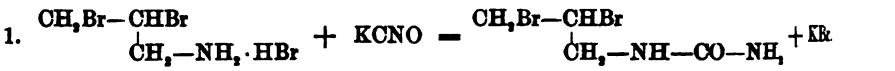
II.  resp.

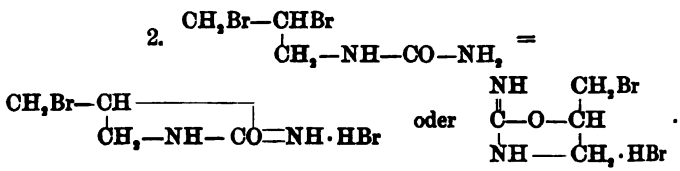
Die beiden letzteren Harnstoffe können nicht wie das Thiosinamin und andere alkylierte Thioharnstoffe mit offener Bindung direkt in Pseudothioharnstoffe umgelagert werden. Andererseits kommt diese Fähigkeit auch dem dem Thiosinamin analog gebauten Allylharnstoff (III.) (s. GABRIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2990; C. **90**. I. 258), und zwar, wie die Verss. von GABRIEL, J. GADAMER u. RUNDQVIST (s. folgende Abhandlung) lehrten, unter den gleichen Bedingungen (mittels rauchender Bromwasserstoffs., resp. rauchender Chlorwasserstoffs. bei 100°, mittels Brom u. Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur) zu. Das von ANDREASCH (Monatshefte f. Chemie **5**. 33) durch Einw. von Brom auf Allylharnstoff neben dem Dibrompropylharnstoff gewonnene Umlagerungsprod. des letzteren, welches ANDREASCH für das

Hydrobromid eines Brompropylenharnstoffs hielt, erwies sich nach C. RUNDQVIST nur als ein Bromsubstitutionsprod. (IV.) des GABRIEL'schen Pseudoallylharnstoffs. Dieses geht auch weiter aus der Synthese jener Verb. hervor. Wie nämlich nach PH. HIRSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 966; C. **90**. I. 858) durch Einw. von Brompropylamin auf Kaliumcyanat Propylenpseudoharnstoffhydrobromid (V.) gebildet wird.



so resultiert durch Einw. von Dibrompropylamin auf Kaliumcyanat ein mit obigem Umwandlungsprod. identischer Brompropylenpseudoharnstoff (IV.). Letzterer steht in seinen Eigenschaften vollständig dem Propylenpseudoharnstoff zur Seite, so daß wohl in beiden Fällen dasselbe Bromatom zur Ringschließung Verwendung findet. Die Bildungsgleichungen des Brompropylenpseudoharnstoffes dürften sonach die folgenden sein:

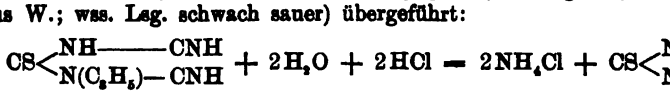




Auch der Diallylharnstoff (Sinapolin) und der Diallylthioharnstoff zeigten nach RUNDQVIST bei Einw. von Brom u. Jod unter B. von halogensubstituierten Pseudoharnstoffen, resp. Pseudothioharnstoffen Ringschließung. (Arch. der Pharm. 236 441—45. 19/8. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) WACHTER.

Carl Rundqvist, *103. Über allylsubstituierte Harnstoffe und Thioharnstoffe.* Indem hinsichtlich der Gesichtspunkte, unter welchen die Unters. der betreffenden Harnstoffe unternommen wurde, auf vorstehende Abhandlung verwiesen wird, folgen hier die einzelnen Resultate.

I. Thiosinamindicyanid. Die Unters. dieses von MALY (J. pr. Chem. 1868 413) dargestellten Körpers, der sich nach den Angaben in seinem Verhalten wesentlich von den Brom- und Jodadditionsprodd. des Thiosinamins unterscheidet, erschien besonders deshalb angezeigt, da MALY für den aus demselben durch Abbau gewonnenen Allylharnstoff, F. 141° statt 85°, angiebt, was sich jedoch als Irrtum herausstellte. — *Thiosinamindicyanid*, sehr wahrscheinlich $HN{=}C{-}NH{-}CS{-}N(C_3H_5){-}C{=}NH$ (Zers. 193°; lockeres Haufwerk glänzender, goldgelber, bronzeähnlicher, mkr. Tafeln aus sd. Essigäther; unl. in W., PAe.; wl. in k. A., Ä.; ll. in sd. Essigäther, h. A.; alkoh. Lsg. entgegen MALY ohne grünliche Fluoreszenz); B. am zweckmäßigsten durch Leiten von Cyan in eine wss. Lsg. von Thiosinamin und sofortiges Absaugen des ausgeschiedenen Cyanids mittels der Wasserstrahlluftpumpe; giebt mit den Salzen der Schwermetalle Ndd.; wird durch gelindes Erwärmen in verd. Schwefels oder Salzs. in *Allylthioparabansäure*, $C_6H_3N_2SO_2$ (F. 89°, glatte, citronengelbe Nadeln aus W.; wss. Lsg. schwach sauer) übergeführt:



Letztere liefert mit Platin-, Quecksilber-Kupfer-, Silbersalzen zunächst anscheinend wirkliche Metallsalze, die jedoch infolge ihrer geringen Beständigkeit als-

bald sich unter B. von Sulfiden zers. So erfolgt mit Silbernitrat zunächst ein eigelber, jedenfalls aus allylthioparabans. Silber bestehender Nd.; der bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit, beim Erwärmen sofort sich in Silbersulfid und allylparabans. Silber (F. 188°; Bräunung bei 160°, weiße, seidenglzde. Nadeln) zers.:

$$C_6H_8N_2SO_2 + 3AgNO_3 + H_2O = C_6H_5AgN_2O_2 + Ag_2S + 3HNO_3.$$

Aus letzterem Salze wurde mittels H_2S die freie *Allylparabansäure* (F. 140°, durchsichtige, glänzende Nadeln aus Ä.) isoliert. Durch Kalilauge wird die Allylthioparabans., entsprechend der Wirkung von Barytw., quantitativ in Thiosinamin u. Kaliumoxalat zers. Analog kann auch unter Umständen Silbernitrat auf die Allylthioparabans. einwirken, indem die zunächst gebildete Allylparabans. weiter in Allylharnstoff und Oxals. zerlegt wird:

$$C_6H_8N_2SO_2 + 4AgNO_3 + 3H_2O = C_4H_8N_2O + Ag_2C_2O_4 + Ag_2S + 4HNO_3.$$

Wird hierbei die Rk. so geleitet, daß durch Zugabe von Natriumcarbonat die Fl. stets nur schwach sauer reagiert, so entgeht der Allylharnstoff der zers. Wirkung der frei gewordenen Salpeters. und wird nach Vf. vom F. 85° erhalten. Der von MALY hierbei als Allylharnstoff angesehene, bei 141° schm. Körper war entweder Silberoxalat (F. 140°) oder ein Gemenge.

II. Allylharnstoff. Die Darst. des *Allylharnstoffes*, $C_4H_8N_2O$ (F. 85°; zunächst gelbliches Öl, dann konzentrische Nadeln; sll. in W., A., Essigäther, Aceton; fast unl. in Ä., Chlf.; unl. in PAe.) geschieht nach ANDREASCH scheinbar am zweckmäßigsten durch Umsetzung von Allylaminsulfat mit Kaliumisocyanat (Vermischen der wss. Lsgg. u. Abdampfen):

$$(C_3H_5NH_2)_2H_2SO_4 + 2KOCN = 2C_4H_8N_2O + K_2SO_4.$$

Derselbe ähnelt in seinem Verhalten gegen SS. dem gewöhnlichen Harnstoff, ist aber geringer befähigt, beständige Salze und Doppelsalze zu bilden.

Verbindungen. 1. Dibrompropylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (F. 109°, blendend weißes, krystallinisches Pulver; unl. in W., Ä., Chlf.; ll. in A., w. W.), B. und Eigenschaften übereinstimmend mit ANDREASCH (Monatshefte f. Chemie 5. 39). — 2. *Brompseudoallylharnstoff* (IV. vorst. Abhandlung) $C_4H_7BrN_2O$ (F. 118°; nach ANDREASCH 120°), resp. dessen Bromhydrat, $C_4H_7BrN_2O \cdot HBr$ (F. 158°, rhombische Säulen, resp. Nadelrosetten aus W.), B. nach ANDREASCH durch Umwandlung des Dibrompropylharnstoffes beim Einengen der wss. Lsg. (Wasserbad); von ANDREASCH Brompropylenharnstoffbromhydrat genannt; giebt das Goldsalz $C_4H_7BrN_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (F. 120,5°; glänzende, dunkel orangerote Krystalle), das Pikrat $C_4H_7N_2OBr \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$ (F. 175°; gelbe Nadeln aus w. W.), ferner flockige Ndd. mit Silbernitrat (l. in Ammoniak u. Salpeters.), Quecksilberchlorid. — 3. *Jodpseudoallylharnstoff*, $C_4H_7JN_2O$ (F. 104—106° unter Jodabscheidung; glänzende Tafeln; wl. in k. W., Ä.; ll. in h. W. mit stark alkal. Rk., A., Chlf.); B. aus dem Jodhydrat, $C_4H_8N_2OJ_2$ (F. 105—108° unter Zers.; harte, schwach gelbliche, durchsichtige Krystalle; ll. in W.; unl. in Chlf., Ä.) mittels der berechneten Menge KOH in konz. wss. Lsg. Letzteres Jodpseudoallylharnstoffjodid bildet sich aus Allylharnstoff (10 g in verd. A.) u. Jod (26 g in A. mit etwas KJ). Derivate: Hydrochlorid, $C_4H_7JN_2O \cdot HCl$ (F. 111°, dünne, außerordentlich ll. Nadeln), B. aus dem Hydrojodid mittels AgCl. — Platinsalz, $(C_4H_7JN_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ (gelbe Krystalle). — Goldsalz, $C_4H_7JN_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (F. 140°; gelbrote Krystalle). — Pikrat, $C_4H_7JN_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 159°, gelbgrüne, durchsichtige Nadeln aus w. W.). — Hydrobromid (Jodobromid), $C_4H_7JN_2O \cdot HBr$ (F. 115°), B. aus der freien Base mittels HBr. — 4. *Oxypseudoallylharnstoff*, resp. dessen Platindoppelsalz $[C_4H_7(OH)N_2O \cdot HCl]_2PtCl_4$ (gelbrote Krystalle) und Goldsalz, $C_4H_7(OH)N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (zunächst ölige, rotbraune Fl.; durch Einimpfen zu gelblicher Krystallm. von Nädelchen erstarrend); B. aus dem Jodpseudo-

allylharnstoff (1 Mol.) mittels Silbernitrat (etwas mehr als 1 Mol.) (Kochen). — 5. *Jodmethyladditionsprodukt des Brompseudoallylharnstoffes*, $C_4H_7BrN_2O \cdot CH_2J$ (glänzende Krystalle), B. in methylalkoh. Lsg. mittels CH_2J; giebt, in das Chlorid übergeführt, das Platinsalz, $[C_4H_7BrN_2O \cdot CH_2Cl]_2PtCl_4$ (orangefarbige Krystalle). — 6. *Jodmethyladditionsprodukt des Jodpseudoallylharnstoffes*, $C_4H_7J \cdot N_2O \cdot CH_2J$ (F. 119°; durchsichtige, schwach gelbliche Krystalle aus Methylalkohol); giebt, in das Chlorid mittels AgCl übergeführt, das Platinsalz, $C_4H_7JN_2O \cdot CH_2Cl]_2PtCl_4$ (gelbrote, glänzende Krystalle). Beide letztere Verbb. entsprechen den Jodiden der quaternären Ammoniumbasen. — Verhalten des Brompseudoallylharnstoffbromids (I.), resp. Jodpseudoallylharnstoffjodids (II.) gegen Reduktionsmittel. Die Reduktion der ersteren Verb. geschah mittels Natriumamalgam (kleine Stückchen; vor neuem Zusatz stets mit Salzs. neutralisieren), jene der zweiten Verb. mit Zinkstaub und starker Essigsäure. In beiden Fällen resultiert hierbei, wenn auch nicht quantitativ, Allylharnstoff, so daſs diese Verbb. dem Thiosinaminbromid, resp. -jodid analog zusammengesetzt sind.

Hiermit steht die Synthese des Brompseudoallylharnstoffbromids (Brompropylenpseudoharnstoffs) aus sd. Dibromallylaminbromhydratlsg. (Dibrompropylamin) (15 g u. Kaliumisocyanat (s. E. Schmidt, vorst. Abhandlung) im Einklang.

III. Sinapolin. Die Darst. des *Sinapolins* (Diallylharnstoffs) $C_3H_5NH \cdot CO \cdot NHC_3H_5$ (F. 100°, in Übereinstimmung mit Will; glänzende Blättchen aus w. W. geschieht am besten nach dem Verf. von Will (Liebig's Ann. **52**. 26) durch Erhitzen von Allylsenföl (2 Mol.) mit überschüssigem, gesättigtem Barytwasser, indem unter B. von Diallylthioharnstoff, $C_3H_5NH \cdot CS \cdot NHC_3H_5$ (F. 50°, glänzende Blättchen aus verd. A.) als Zwischenprod. im ganzen 3 Mol. Ba(OH)$_2$ zur Einw. kommen:

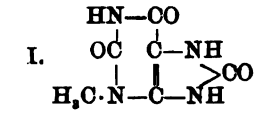
$$CSNC_3H_5 + 2Ba(OH)_2 = BaCO_3 + BaS + H_2O + NH_2C_3H_5.$$
$$NH_2C_3H_5 + CSNC_3H_5 = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5.$$
$$2C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5 + Ba(OH)_2 = 2C_3H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_3H_5 + Ba(SH)_2.$$

Mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid giebt Sinapolin amorphe Ndd. Brom wird in alkoh. Lsg. von Sinapolin energisch aufgenommen, und liefert dann das aus dem resultierenden Bromid mittels AgCl gewonnene Bromchlorid mit $AuCl_3$ ein amorphes, braungelbes Goldsalz (plastische, klebrige M.), ferner ein Pikrat $C_7H_{11}Br_2N_2OC_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 121°; fein krystallinisches Pulver aus verd. A.), dessen B. beweist, daſs auch bei dem Sinapolin durch Einw. von Halogen Aufhebung der doppelten Bindungen in den Allylgruppen und durch Umlagerung einer derselben Ringschlieſsung stattfindet. Es lieferten nämlich nur jene Derivate des Thiosinamins und Allylharnstoffs mit Pikrins. einen Nd., bei welchen die CS-, resp. CO-Gruppe durch Ringschlieſsung eine Veränderung erfahren hat. Mit Jod verbindet sich das Sinapolin leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Eine dem Dibrompropylharnstoff entsprechende Halogenadditionsverb. bildet das Sinapolin nicht, indem sofort unter Ringschlieſsung eine Umlagerung zu halogensubstituierten Dipropylen-ψ-harnstoffen eintritt.

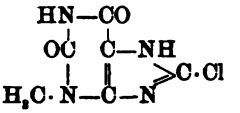
IV. Diallylthioharnstoff. Der bei der Darst. des Sinapolins als Zwischenprod. auftretende Diallylthioharnstoff wurde vom Vf. in gröſseren Mengen nach dem Verf. von Hecht (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 287; C. **90**. I. 584) aus Allylsenföl und Allylamin (alkoh. Lsg.) gewonnen. Derselbe (F. 49,5°, groſse luftbeständige Blätter; sll. in Ä., Chlf., A., Essigäther, Aceton; unl. in PAe.; s. a. Hecht) verhält sich gegen SS. und Schwermetallsalze völlig wie Diallylharnstoff; giebt die Queck-

silberverb. $C_7H_{12}N_2S \cdot 2HgCl_2$ (weiße, undeutlich krystallinische M.), mit Brom und A. ein dunkelgefärbtes, sirupöses, anscheinend nicht krystallisierbares Bromid, dessen Zus. nicht ermittelt wurde, da auch das betreffende Chlorid amorphe Gold- u. Platinsalze lieferte. Auch in dem Verhalten gegen Jod gleicht der Diallylthioharnstoff völlig dem Sinapolin. Die Halogenverbb. geben mit wss. Pikrins. halogenhaltige Ndd., so daſs Ringschlieſsung eingetreten sein muſs. Mit Cyan scheint der Diallylthioharnstoff keine Verb. einzugehen und weicht daher darin von den symmetrisch substituierten Thioharnstoffen ab, welche nach ANDREASCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 138; C. **98**. I. 613) durch Cyan im allgemeinen in disubstituierte Thioparabanss. verwandelt werden. (Arch. der Pharm. **236**. 445—77. 19/8. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Institut.) WACHTER.

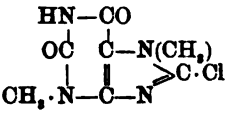
Emil Fischer u. Friedrich Ach, *Weitere Synthesen von Xanthinderivaten aus methylierten Harnsäuren.* Bei der gemeinsamen Einw. von $POCl_3$ u. PCl_5 auf Mono- und Dimethylharnss. werden nicht Derivate des Xanthins (2,6-Dioxypurins), sondern solche des 2,8-Dioxypurins erhalten, während gleichzeitig das O-Atom in 6 durch Cl ersetzt wird (vgl. E. FISCHER, L. ACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2208; C. **97**. II. 1002; E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1839. 2228; C. **97**. II. 737. 1005); der Verlauf der Rk. in ersterer Richtung lieſs sich erzwingen durch ausschlieſsliche Verwendung von $POCl_3$. — So lieferte die *α- oder 3-Methylharnsäure* (I.) beim Erhitzen mit 8,5 Tln. $POCl_3$ auf 130—140° bis zur Lsg. *3-Methyl-8-chlorxanthin* (II.); glänzende, flache, prismatische Krystalle mit 1 Mol. H_2O aus W., die bei 115° wasserfrei werden und sich bei 340—345° unter Aufschäumen zers.; l. in ca. 250 Tln. sd. W.; wl. in A., noch schwerer in Aceton, Essigester, Bzl.; die wasserfreie Verb. kommt aus A. in häufig konzentrisch verwachsenen Blättchen heraus. — Na-Salz. Sehr feine, in konz. NaOH unl. Nädelchen. — NH_4-Salz. Sehr feine Nadeln; wird durch längeres Kochen mit W. zerlegt. — Ba-Salz. Nädelchen; auch in sd. W. wl. — Ag-Salz. Farbloser, gallertartiger Nd., der beim Kochen beständig ist. — In konz. Mineralss., besonders Schwefels., ist das Methylchlorxanthin ll.; W. fällt es aus diesen Lsgg. wieder unverändert aus; warme Salpeters. oder Chlorwasser oxydieren es leicht; die Murexidrk. tritt sehr deutlich auf. Die Methylierung ergiebt in alkal. Lsg. unter Anwendung von Jodmethyl oder methylschwefelsaurem K bei 90°, bezw. 140—150° *Chlortheobromin* (III.); häufig büschelförmig verwachsene Nädelchen, bezw. glänzende,



I.

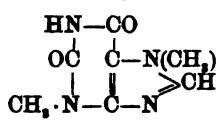


II.

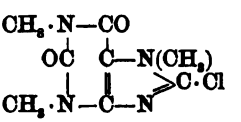


III.

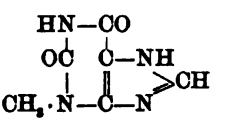
kurze Prismen aus ca. 250 Tln. sd. W.; F. 304° (korr.); wl. in sd. A.; ll. in verd. Alkalien. — K- und Na-Salz. Feine Nädelchen. — Ba-Salz. Biegsame, in W. wl. Nädelchen. — $AgNO_3$ fällt aus der ammoniakal. Lsg. einen amorphen, in überschüssigem NH_3 l. Nd. — Verd. Mineralss. l. die Verb. nur schwer, konz. leichter;



IV.



V.



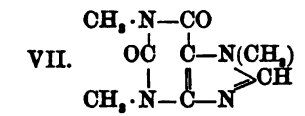
VI.

bei der Reduktion mit HJ + PH_4J entsteht nahezu quantitativ *Theobromin* (IV.); bei der Einw. von CH_3J wird *Chlorcaffein* (V.) erhalten. — Das Chlortheobromin lieſs sich auch aus dem Theobromin, und zwar durch Erhitzen mit Chlorjod auf dem Wasserbad gewinnen. — Bei der Reduktion mit HJ + PH_4J liefert das 3-Methyl-8-chlorxanthin *3-Methylxanthin* (VI.) Glänzende Nädelchen oder kleine, schief abgeschnittene Prismen aus W.; färbt sich gegen 360° gelb und zers. sich bei höherer

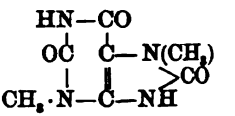
Temperatur allmählich, ohne zu schm.; l. in ca. 350 Tln. sd. W., noch schwerer in A., $CHCl_3$, Essigester; sll. in Alkalien. — Na-Salz. Biegsame Nädelchen. — Das NH_4-Salz wird beim Kochen zerlegt. — Ba-Salz. Täfelchen aus sehr viel W. — Chlorhydrat. Nädelchen aus viel konz. Salzs. — Jodhydrat. Ziemlich derbe Prismen. — Nitrat. Derbe, doch nicht sehr regelmäfsig ausgebildete Krystalle; kann zur Reinigung der Base dienen. — $AgNO_3$ fällt aus der salpetersauren Lsg. des 3-Methylxanthins Nadeln, die sich beim Erwärmen der Fl. l. und beim langsamen Erkalten als dünne Prismen wieder erscheinen; in der ammoniakal. Lsg. der Base bewirkt $AgNO_3$ dagegen einen amorphen, in der Hitze beständigen Nd. — Mit Chlorwasser oder $KClO_3$ + HCl wird die Murexidrk. sehr schön erhalten. — Das vorliegende Methylxanthin ist von dem von M. Krüger und Salomon (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 384; C. **98**. I. 624) aus Harn isolierten verschieden; bei der Methylierung in alkal. Lsg. liefert es, je nach den Bedingungen, Theobromin (IV.) oder *Caffeïn* (VII.).

Behandelt man die *3,7-Dimethylharnsäure* (VIII.) mit sd. $POCl_3$ bis zur Lsg., so bildet sich anscheinend zunächst ein Zwischenprod., welches aber bei mehrstündigem Kochen mit A. in sehr guter Ausbeute in Chlortheobromin (III.) übergeht.

VII.



VIII.



Die von E. Fischer und Clemm kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3093; C. **98**. I. 326) ausgesprochene Vermutung, dafs v. Loeben's *δ-Methylharnsäure* (Liebig's Ann. **298**. 181; C. **98**. I. 205) ein Gemisch von 1- u. 3-Methylharns. sein möchte, hat sich bei der Nachprüfung als nicht zutreffend erwiesen; diese S. ist eine einheitliche Substanz. Damit sind fünf am N methylierte Harnss. bekannt, deren Existenz auf strukturchemischem Wege mit Hilfe der nur vier substituierbare H-Atome enthaltenden Harnsäureformel nicht mehr erklärlich ist; Vff. halten es für möglich, dafs die doppelte Bindung in der Kohlenstoffkette vielleicht zu einer Isomerie im Sinne von Fumars. und Maleïns. Anlafs geben kann, falls die Ursache der Verschiedenheit nicht beim N zu suchen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1980—88. 26/9. [30/7.] Berlin und Waldhof bei Mannheim.) Stelzner.

J. Kondokoff, *Bemerkung*. Jn Anlafs des Berichtes von Simonowitsch (Protokoll der Dezembersitzung 1897 der physiko-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg) über *Zinkmethyl-* und *-äthyljodid* und *Gewinnung von Trimethylpropan* und der Mitteilung von N. A. Menschutkin (l. c.) über die den Praktikanten des St. Petersburger Universitäts-Labor. gegebenen Arbeiten, welche die Gewinnung von zinkorganischen Verbb. und Einwirkungsprodd. von Zinkmonoalkylen, $C_nH_{2n+1}ZnJ$, auf halogen- und sauerstoffhaltige Verbb. bezwecken, sagt Vf., dafs er mit seinen Schülern seit 1894 die Halogenzinkmonoalkyle und deren Einwirkungsprodd. auf die verschiedensten organischen Körper studiere. Daran knüpft er Erörterungen, die von ihm ausführlich in den Warschauer Universitätsberichten für 1894 gegeben sind. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 415—18. 4/8. [18/1.] Jurjew.) Lutz.

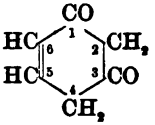
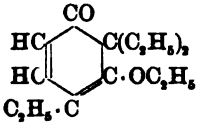
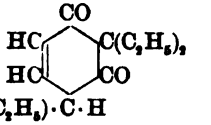
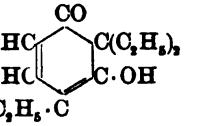
Karl Theodor Pospischill, *Über die beiden stereoisomeren 1,3-Pentamethendicarbonsäuren*. Zur *Cyklopentan-1,1,3,3-tetracarbonsäure* (I.) gelangte Vf. durch zehnstündiges Erhitzen im Wasserbad von nach Perkin jun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2243; C. **93**. II. 916) dargestelltem *Butantetracarbonsäureester*, $(C_2H_5O_2C)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, mit Methylenjodid und Na-Alkoholat in alkoh. Lsg. und Verseifung des resultierenden, nicht destillierbaren Esters mit 15%ig. Kalilauge. Die über das Pb-Salz gereinigte S. bildet eine sehr hygroskopische Krystallmasse, die bei 186—188° unter Entw. von CO_2 schm. und auch schon beim Kochen ihrer wss. Lsg.

Kohlendioxyd abgiebt; erhitzt man sie auf 160°, bis die Gasentw. aufgehört hat, und kocht den in PAe. unl., sonst jedoch all. Rückstand mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid, so erhält man das *Anhydrid der cis-cis-Cyklopentan-1,3-dicarbonsäure*, $C_5H_6(CO)_2O$. Glasglänzende, monokline Tafeln aus Essigester; F. 160—161,5°; Kp_{20}. 215—218°; wird von 50° warmem W. in *Cyklopentan-1,3-cis-cis-dicarbonsäure* (II.)

I. $\begin{matrix} CH_2-C(COOH)_2 \\ | \\ CH_2-C(COOH)_2 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$ II. $\begin{matrix} CH_2-CH(COOH) \\ | \\ CH_2-CH(COOH) \end{matrix}\!\!>\!CH_2$

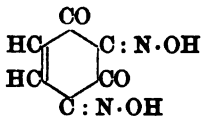
übergeführt. Glänzende, flache Prismen; F. 120—121,5°; all. in Aceton, Ä., A., h. W.; zl. in sd. Bzl., $CHCl_3$; unl. in PAe.; zers. sich oberhalb 300° unter Verkohlung; wandelt sich beim vierstündigen Erhitzen auf 180° für sich, mit W. oder am besten mit Salzs. zu etwa 50% in die isomere *Cyklopentan-1,3-cis-trans-dicarbonsäure* um. Letztere läßt sich dem Gemisch durch Tetrachlorkohlenstoff entziehen, aus welchem sie in flach prismatischen Kryställchen vom F. 87—88,5° anschießt, die in allen Solvenzien leichter l. sind, als die cis-cis-S. und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das obige Anhydrid vom F. 160—161,5° übergehen. — Von den *Salzen* beider SS. sind die sauren Alkali- und Ammoniumsalze undeutlich krystallinische, sehr hygroskopische, in W. und A. sll. MM.; die Ag-Salze bilden amorphe, sehr wärme- und lichtbeständige Ndd.; die in W. äußerst ll. Ba-Salze krystallisieren aus 40%ig. A. in feinen Nadeln; die Ca-Salze enthalten $2^1/_2$ Mol. W.; das der cis-cis-S. kam aus W. in monoklinen Tafeln heraus, die sich in 5 Tln. W. von 30° lösen, das der cis-trans-S. wurde in körnigen Aggregaten erhalten, die bereits vom gleichen Gew. W. von 20° aufgenommen werden. — Von Derivaten der cis-cis-S. wurden noch erhalten: *Methylester*, $C_5H_6(COOCH_3)_2$, Öl; Kp_{25}. 138—138,5°. — *Diamid*, $C_5H_6(CO\cdot NH_2)_2$. Feine Nädelchen aus W.; F. 224—226°. — *Imid*, $C_5H_6(CO)_2NH$. Sechsseitige Tafeln und Blättchen aus W.; F. 154—155°. — *Dianilid*, $C_5H_6(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. Blättchen aus Methylalkohol; F. 222—224°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1950—57. 26/9. [1896; aus der Dissert. des Vf.'s mitgeteilt von J. Wislicenus.] I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) Stelzner.

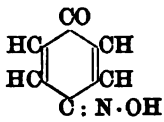
Ferdinand Henrich, *Notiz über die negative Natur ungesättigter organischer Radikale.* Ungesättigte Radikale beeinflussen den Charakter organischer Verbb. im gleichen Sinne wie die negative Acetyl- oder Benzoylgruppe. Die von dem Vf. aufgefundene Thatsache, daß sich der *Glutakonsäureester*, $C_2H_5O_2C\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, mittels CH_2J und Na-Alkoholat mit Leichtigkeit in die Körper $C_2H_5O_2C\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2C_2H_5$ und $C_2H_5O_2C\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2C_2H_5$ überführen läßt, wird leicht erklärlich, wenn man diesen Ester als einen Acetessigester, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, ansieht, in welchem die $CH_3\cdot CO$-Gruppe durch den ungesättigten

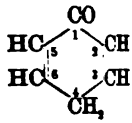
I.  II.  III.  IV. 

Komplex $C_2H_5O_2C\cdot CH:CH$— ersetzt ist. — Betrachtet man von diesem Gesichtspunkte aus die (tautomere) Formel des Resorcins (I.), so ergiebt sich, daß die beiden C-Atome 2 u. 4 alkylierbar sein müßten; dies ist in der That der Fall, wenn auch dem *Tetraäthylresorcin* die Formel II. (Herzig, Zeisel, Monatshefte f. Chemie **11**. 298; C. **90**. II. 622) wegen seines Verhaltens gegen HJ zu geben ist. Die B. dieser Substanz ist leicht so zu erklären, daß das intermediär entstehende Triäthylresorcin sich aus der Ketoform III. in die Enolform IV. umlagert, welch' letztere dann in

ihren Athyläther II. übergeht. Die B. des *Diisonitrosoresorcins* (V.) (Vf. Monatshefte f. Chemie **18**. 155; C. **97**. I. 1093) ist in Parallele mit der leichten Entstehung von Isonitrosoacetessigester zu setzen, und das Entstehen von *Chinonoxim* (VI.) bei der Einw. von N_2O_3 auf Phenol so zu deuten, dafs das Phenol, in seiner tautomeren

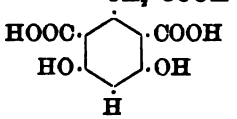
V. 

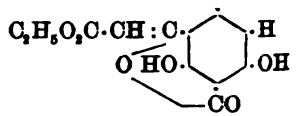
VI. 

VII. 

Nebenform VII. in 4 eine zwischen 2 negativen Komplexen stehende CH_2-Gruppe besitzt, die deshalb leicht nitrosierbar sein mufs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2103 bis 2105. 26/9. [5/8.] Chem. Inst. d. Univ. Graz.) STELZNER.

H. von Pechmann und **L. Wolman**, *Neue Bildungsweise des Orcintricarbonsäureesters aus Acetondicarbonsäure*. Das bei der Esterifizierung der *Acetondicarbonsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, mit alkoh. Salzs. (LIEBIG's Ann. **261**. 159; C. **91**. I. 528) entstehende Nebenprod. ist *Orcintricarbonsäureester*, dem wahrscheinlich die symmetrische Formel I. zukommt; die gleiche, als *Dioxyphenylessigdicarbonsäureester* bezeichnete Substanz erhielten v. PECHMANN u. CORNELIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1448) bei der Einw. von Na auf Acetondicarbonester. Zur Darst. des Orcintricarbonesters läfst man das mit HCl gesättigte Gemisch von Acetondicarbons. mit A. einige Wochen stehen u. fraktioniert im Vakuum; unter 50 mm Druck gehen bei 176—180° 40—50% Acetondicarbonester über (die man der erneuten Behandlung mit A. + HCl unterwirft) und hinterbleiben 25—30% bald erstarrenden Orcintricarbonesters, den man aus verd. A. oder Lg. umkrystallisiert. Verfilzte Nädelchen; F. 98°, geht beim zweitägigen Stehen mit der achtfachen Menge 10%ig. NaOH in *Dioxyphenylessigdicarbonestersäure*, $(HO)_2C_6H(CH_2 \cdot COOH)(COOC_2H_5)_2$, über. Rhomboëder aus A.; F. 183—184°; l. in sd. W., A., Aceton, $CHCl_3$; wl. in Ä., Bzl., Lg.; $FeCl_3$ färbt rot; $CHCl_3$ + NaOH geben die Homofluoresceïnrk. — Bei der Verseifung des Tricarbonesters in der Wärme, entsteht zunächst eine Tricarbons., die aber alsbald CO_2 abspaltet und in *Dioxyphenylessigsäure*, $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, übergeht. Diese S. krystallisiert aus W. in glänzenden, bei 54° schm. Nadeln; der F. der schon einmal geschm. Substanz liegt bei 74—75°; durch Abdampfen der wss. Lsg. erhält man bei 127—128° schm. Nadeln, die beim Auflösen in W. und freiwilligen Verdunsten der Lsg. wieder in solche vom F. 54° übergehen; anscheinend liegen hier Verbb. von verschiedenem Krystallwassergehalt vor. — *Dioxyphenylacet-*

I. 

II. 

amiddicarbonsäureester, $(HO)_2C_6H(COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, bildet sich durch 48-stündiges Stehen des Tricarbonsäureesters mit alkoh. NH_3; verfilzte Nadeln aus A.; F. 186°; zl. in $CHCl_3$, Aceton, sonst wl.; $FeCl_3$ färbt rot. — Na-Salz, $C_{14}H_{16}NO_7 \cdot Na$. Prismen aus A.; wird von W. zerlegt. — *Dioxyphenylacetamiddicarbonsäure*, $(HO)_2C_6H(COOH)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, erhält man durch 24-stündiges Stehenlassen des Esters mit 20—30%ig. NaOH; Prismen aus A.; F. 221—222°; wird von $FeCl_3$ rot gefärbt. — Während er gegen Dimethylamin und Anilin beständig ist, wird der Orcintricarbonester von Methylamin mit Leichtigkeit in ein Gemenge verschiedener Amide übergeführt, aus welchem durch Verseifen in der Kälte eine S. vom F. 199° isoliert wurde. — Verwendet man bei dem Verf. von v. PECHMANN und CORNELIUS

(s. o.) mit etwas A. verd. Acetondicarbonester, so erhält man bei der Einw. von Na statt des Orcintricarbonesters das von JERDAN (J. Chem. Soc. London **71**. 1106; C. **97**. II. 741) beschriebene, von Phloroglucin derivierende *Lakton* $C_{13}H_{10}O_7$ der Formel II. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2014—17. 26/9. [6/8.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

J. Herzig, *Über Kondensationsprodukte des Phloroglucins und Phloroglucids.* Bei der Bestimmung der Essigs. im Acetylphloroglucin durch Verseifen mit Schwefels. erleidet man je nach den Bedingungen eine wechselnde Einbuße an Essigs., wobei sich entsprechende Mengen eines gelben Kondensationsprod. bilden. Nur bei Anwendung einer S. von 1 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O erhält man bei einstündigem Erhitzen im Wasserbad die theoretische Menge Essigs. und kein Kondensationsprod. Mit stärkerer S. u. bei höherem Erhitzen dagegen entsteht weniger Essigs. u. mehr des gelben Körpers, und zwar wird die Grenze bei einer Konzentration von 2 Vol. H_2SO_4 u. 1 Vol. H_2O u. bei einstündigem Erhitzen auf 130—140° erreicht. Quantitative Verss. zeigen, daß das gelbe Prod. auf 2 Mol. Acetylphloroglucin 1 Mol. Essigs. beansprucht.

Diese Rk. studiert Vf. auch an den Acetylderivaten des Äthyl- und Diäthylphloroglucins, und zwar mit demselben Resultat. Das hierbei neu dargestellte *Acetyldiäthylphloroglucin*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2(OC_2H_3O)$, krystallisiert aus h. A. in schönen, langen, weißen Nadeln, F. 54—55°.

Bei der Kondensation der Phloroglucinderivate mit Essigs. scheint außerdem noch eine Anhydridbildung zwischen beiden Phloroglucinresten vor sich zu gehen. Da nun im Phlorglucid eine Anhydrisierung bereits stattgefunden hat, war in diesem Falle zu erwarten, daß nur 1 Mol. mit 1 Mol. Essigs. reagiert, was auch in der That der Fall ist. Bei dieser Gelegenheit zeigte sich, daß das Phloroglucid keineswegs ein einfaches Anhydrid des Phloroglucins ist, indem es nämlich noch fünf acetylierbare Hydroxylgruppen besitzt. Es muß also zwischen den beiden Phloroglucinresten Kohlenstoffbindung angenommen werden. Das *Acetylphloroglucid*, $C_{13}H_5(OC_2H_3O)_5$, krystallisiert aus h. A., F. 105—107°. Die Kondensationsvorgänge sollen näher untersucht werden. (Monatshefte f. Chemie **19**. 376—83. 27/8. [14/7.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Ch. Moureu, *Direkte Synthese des Anisols und Phenetols.* (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 211—13. 1/9. — C. **98**. I. 1231.) HESSE.

Walther Löb, *Die Elektrosynthese des Anhydro-p-amidobenzylalkohols.* Die Fortführung der Verss. des Vf.'s über die elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol bei Ggw. von Formaldehyd (Z. f. Elektrochemie **4**. 428; C. **98**. I. 986) hat ergeben, daß man hierbei zum *Anhydro-p-amidobenzylalkohol*, $\left(C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CH_2\end{matrix}\right)_x$, — der auch aus Anilin u. Formaldehyd in stark saurer Lsg. erhältlich ist (vgl. KALLE & Co., DRP. 95184. 95600. 96851; C. **98**. I. 541. 812; II. 159) — gelangen kann, wenn man 1 Tl. Nitrobenzol in 40 Tln. A. löst, hierzu 1 Tl. 40%ige Formaldehydlsg und 25 Tle. rauchende Salzs. giebt u. unter Verwendung einer Pt-Kathode bei ca. 12° mit einem Strom von 0,5 Amp. Dichte an der Kathode reduziert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2037—38. 26/9. [5/8.].) STELZNER.

Emil Fischer u. **Erwin Hoffa**, *Über einige aromatische Acetale und Aldehyde.* Aromatische Aldehyde, deren CHO-Gruppe nicht unmittelbar am Benzolkern sitzt, lassen sich mittels verd. alkoh. Salzs. ebensogut acetalisieren, wie rein aliphatische Aldehyde (vergl. E. FISCHER, G. GIEBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3053; **31**. 545; C. **98**. I. 323. 937). Läßt man z. B. *Phenylacetaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$, mit dem vierfachen Gewicht 1%ig. methylalkoh. HCl zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen,

so erhält man 95% der Theorie an *Phenylacetaldehyddimethylacetal*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$. Öl von aromatischem, wenig charakteristischem Geruch; D^{18}. 1,0042; Kp_{14}. 219—221° (korr.). — *Zimmtaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO$, der sechstägigen Einw. der vierfachen Menge 1%ig. methylalkoh. HCl überlassen, gab 70% *Zimmtaldehyddimethylacetal*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OCH_3)_2$; farbloses, fruchtätherähnlich riechendes Öl; D^{17}. 1,021; Kp_{14}. 127—129° (vergl. CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1017; C. **98**. I. 1225); wird von Na + A. zu *Hydroxymmtaldehyddimethylacetal*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$, reduziert, einem ebenfalls fruchtätherartig riechenden Öl vom Kp_{15}. 137° (korr.) und Kp_{760}. 240—241° (korr.). — Der durch $1^1/_2$-stündiges Kochen mit 3%igem Schwefels. aus dem Acetal erhältliche *Hydroxymmtaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, ist von W. von MILLER u. G. ROHDE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1080; C. **90**. I. 955) bereits durch Dest. von hydrozimmtsaurem mit ameisensaurem Kalk in geringer Ausbeute gewonnen worden; er siedet unter 13 mm bei 104—105° (korr.) und unter 744 mm von 221—224° (korr.); den F. des Oxims fanden Vff. wie DOLLFUSS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1971; C. **93**. II. 816) bei 93—94°; die Bisulfitverb. ist ein farbloses Krystallpulver. Mit Acetaldehyd bei Ggw. von Alkali vereinigt sich der Hydrozimmtaldehyd zum *1-Phen-Δ^3-pentenal*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CHO$; Öl vom Kp_{12}. 138—139°; färbt fuchsinschweflige S. blauviolett; reduziert ammoniak. Ag-Lsg. in der Wärme; liefert beim Stehen an der Luft eine in Nadeln vom F. 102,5° (korr.) krystallisierende, in W. zwl. S., die wahrscheinlich mit der *δ-Phenyl-α_γ^3-pentensäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$, von FITTIG und HOFFMANN (LIEBIGS Ann. **283**. 310; C. **95**. I. 269) identisch ist. — Phenylhydrazon, biegsame Nadeln aus PAe., F. ca. 100°. — Oxim, an den Enden gezackte, prismatische Krystalle aus Ä. + PAe., die bei 100° anfangen zu sintern und bei 109° (korr.) schm. — *Phenylglycerinaldehyddimethylacetal*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OCH_3)_2$, bildet sich durch Einw. von alkal. $KMnO_4$-Lsg. auf Zimmtaldehydacetal bei 0°; glänzende Blättchen oder rhombenähnliche Tafeln aus Ä. + PAe., F. 79—80° (korr.); unter gewöhnlichem Druck zum Teil unzers. flüchtig; sll. in k. W., A., $CHCl_3$, Bzl.; etwas schwerer l. in Ä.; zwl. in PAe. — Durch Verseifung dieses Acetals zum *Phenylglycerinaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$, dem niederen Homologen der Phenyltetrose von E. FISCHER und STEWART (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2555; C. **92**. II. 648), also einem aromatischen Zucker, zu gelangen, ist noch nicht völlig gelungen; die durch zweistündige Einw. der vierfachen Menge 1%ig. Schwefels. bei 50° erhaltene Substanz (glänzende Blättchen aus Methyl- oder Äthylalkohol + W., F. 114—125°, swl. in Ä., k. W.) ist wahrscheinlich im wesentlichen bereits ein Polymerisationsprod. des Aldehyds. — Phenylhydrazon, glänzende, zugespitzte Prismen oder Nadeln aus A.; bräunt sich gegen 166° und schm. gegen 170,5° (korr.); ll. in h. A.; schwerer l. in Ä., Bzl.; swl. in PAe. — Natriumbisulfitverb., $C_9H_{10}O_5 \cdot NaHSO_3$, Nädelchen aus W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1989—98. 26/9. [11/7.*] I. Chem. Institut der Univ. Berlin.) STELZNER.

Fr. Fichter u. **Alexander Bauer**, *Über die Phenyl-γ,δ-pentensäure*. Die Darst. einer weiteren, γ,δ-ungesättigten S. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2367; **30**. 2047. 2050; C. **96**. II. 1021; **97**. II. 838) gelang wie folgt: Natriumbenzoylessigester und β-Jodpropionsäureester wurden zum *α-Benzoylglutarsäurediäthylester*, $C_6H_5O_2C \cdot CH(COC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, einem Öl vom Kp_{12}. 200—210°, vereinigt; dieses gab bei der Säurespaltung Benzoës. und Glutars., bei der Ketonspaltung *γ-Benzoylbuttersäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (ANGER, Ann. Chim. Phys. [6] **22**. 289; C. **91**. I. 620), bei der Reduktion mit Na-Amalgam in wss.-alkoh. Lsg. *α-Benzhydrylglutars.*, die nicht rein erhältlich war und deshalb direkt durch Erhitzen auf 125° unter Durchsaugen eines Luftstromes zur *δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2$ (O———CO), anhydrisiert wurde. Letztere S. scheidet sich aus

Ä.-PAe. in kleinen Drusen vom F. 161° ab und giebt bei der trockenen Dest., neben öligen indifferenten Körpern, ein durch die Ba-Salze trennbares Gemisch von *α-Benzalglutarsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (glänzende Nadelbüschel aus W., F. 177°; vergl. FITTIG, RÖDEL, LIEBIG's Ann. **282**. 334; C. **95**. I. 23) und *δ-Phenyl-γ,δ-pentensäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Letztere gewinnt man leichter durch Kochen der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbons. mit W.; glänzende Blättchen aus PAe.; F. 90—91°; fast unl. in k. W.; ll. in Ä., CS_2, $CHCl_3$; ist gegen Na-Amalgam und NaOH beständig; wird von HJ zur *δ-Phenylvaleriansäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (BAEYER, JACKSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 122; C. **80**. 150) reduziert; vereinigt sich mit Br zur *δ-Phenyl-γ,δ-dibromvaleriansäure*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Nadeln aus PAe., F. 162°), u. mit HBr in Eg.-Lsg. zu einer *Phenylbromvaleriansäure*, $C_{11}H_{13}O_2Br$, die aus $CHCl_3$-PAe. in großen Krystallen vom F. 57—58° anschießt und beim Kochen mit W. oder Stehen mit Soda die Phenyl-γ,δ-pentens. zurückliefert, während die gleichschm. S. von PERRIN (LIEBIG's Ann. **283**. 319; C. **95**. I. 270) hierbei Phenylvalerolacton ergiebt. — *Salze* der Phenyl-γ,δ-pentensäure: $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$, blumenkohlartige Aggregate. — $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba + H_2O$, feinkrystallin. Pulver. — $C_{11}H_{11}O_2Ag$, weißer Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2001—4. 26/9. [August.] Univ.-Lab. Basel.) STELZNER.

K. Elbs und **O. Kopp**, *Über die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Azo- und Hydrazokörpern.* Es ist möglich, bei der elektrolytischen Reduktion von vielen Nitrokörpern weit höhere Stromdichten anzuwenden, als bisher üblich war, und dadurch die Elektrolyse erheblich abzukürzen. Man arbeitet am besten mit Lsgg. der Nitrokörper in wss. A. bei Siedehitze, indem man Natriumacetat statt Ätznatron benutzt, um die Lsgg. leitend zu machen. Es werden hierbei die Thondiaphragmen geschont, und die Löslichkeit der Nitrokörper wird weniger herabgedrückt. Als Elektrolysiergefäß dient ein schlankes Becherglas, in das die Thonzelle, welche einen Cylinder aus Nickeldrahtnetz als Kathode enthält, eingesetzt wird. Die Anode ist aus Platin und taucht in kalt gesättigte wss. Sodalsg. Die Lsgg. werden heiß eingefüllt und geraten durch die Stromwärme leicht ins Sieden, wobei der obere leere Teil des Becherglases als Kühler dient. Die Reduktion zur Azoverb. ist bei 8—16 Amp. auf 1 qdm Kathodenoberfläche nach 20—40 Min. beendet. Sowie die Reduktion zum Hydrazokörper eintritt, wird an der Kathode Wasserstoff frei, und man muß die Stromdichte auf 1—4 Amp. auf den Quadratdezimeter verringern, um nicht zu große Stromverluste zu erleiden, so daß die zweite Reduktion ebensoviel Zeit erfordert wie die erste. Eine weitere Wasserstoffaufnahme durch den Hydrazokörper unter Spaltung in 2 Mol. Diamin tritt nur selten ein, so daß man bei Stromdurchgang nach beendeter B. des Hydrazokörpers erkalten lassen und hierdurch verhindern kann, daß sich die Hydrazokörper durch den Luftsauerstoff oxydieren.

Zur Darst. von *Azobenzol* dient als Kathodenflüssigkeit eine Lsg. von 20 g Nitrobenzol und 5 g Natriumacetat in 200 ccm 70%ig. A. Die höchste Stromdichte, D_{100}, ist 10 Amp. auf 100 qcm, der Strom 17,4 Ampèrestunden, die Ausbeute 95% der Theorie. Nach der Reduktion zum Azobenzol reduziert man zum *Hydrazobenzol* mit 2—3 Amp. auf 100 qcm unter Aufwendung von 10% über der theoretischen Strommenge von 4,35 Ampèrestunden. Die Ausbeute ist 90%. Für *o-Azotoluol* verwendet man eine Lsg. von 18 g o-Nitrotoluol und 5 g Natriumacetat in 200 ccm 70%ig. A. und elektrolysiert mit D_{100}. 14 Amp. bei 14,2 Ampèrestunden Stromverbrauch. Die weitere Reduktion zum o-Hydrazotoluol erfolgt mit D_{100}. 2—3 Amp. u. 3,7—3,8 Ampèrestunden. Ganz analog ist die Zus. der Lsgg. von p-Nitrotoluol und p-Nitro-o-xylol. Die höchste Stromdichte, D_{100}, ist bei der Darst. des *p-Azotoluols* 16 Amp., bei der Reduktion zum *p-Hydrazotoluol* 2 Amp. und bei der Darst. von

p-Azo-o-xylol 14 Amp. auf 100 qcm. Da letztere Verb., F. 141°, wl. ist, muß man zur Darst. des p-Hydrazo-o-xylols eine Lsg. von nur 10 g p-Nitro-o-xylol mit 5 g Natriumacetat in 200 ccm 70%ig. A. als Kathodenflüssigkeit anwenden und zuerst mit D_{100}. 12 Amp., nach vollendeter Reduktion zu p-Azo-o-toluol mit D_{100}. 3 Amp. arbeiten.

Für die Darst. von *m-Diamidoazobenzol* benutzt man als Kathodenflüssigkeit eine Lsg. von 20 g m-Nitranilin und 5 g Natriumacetat in 200 ccm 70%ig. A. und eine Stromdichte D_{100}. von 12 Amp. Das *m-Diamidohydrazobenzol* wird bei D_{100}. 2—3 Amp. als Krystallpulver gewonnen, das nach dem Abkühlen fast vollständig ausfällt. m-Diamidohydrazobenzol bildet kleine, durchsichtige, rhomboederähnliche Krystalle, F. unscharf bei 152°, fast unl. in W., Ä., Lg., Bzl.; swl. in sd. A., oxydiert sich bei Ggw. von W. rasch, aber unvollständig, zu m-Diamidoazobenzol. Durch Behandlung mit SS. lagert sich die Verb. zu m-Diamidobenzidin um. Man übergießt 1 Tl. m-Hydrazoanilin mit 10 Tln. A., der mit schwefliger S. gesättigt ist, erwärmt auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und giebt langsam 4—5 Tle. konz. Salzs. zu. Nachdem nach etwa einstündigem Kochen alles in eine weiße, blätterige M. verwandelt ist, kühlt man ab, saugt ab, deckt die Krystalle mit wenigen Tropfen konz. Salzs. und scheidet das freie m-Diamidobenzidin durch konz. Natronlauge aus der Lsg. des Salzes in wenig W. ab; dicke, violettbraune Tafeln (aus A.), F. 166°.

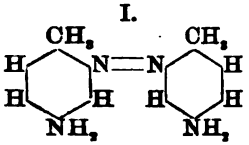
Es wurde von **Illig** geprüft, welche höchsten Stromdichten unter verschiedenen Bedingungen zur Reduktion der Nitroverbb. angewendet werden können. Die höchste zulässige Stromdichte steigt unter sonst gleichen Bedingungen mit der Temperatur und bei gleicher Temperatur mit dem Gehalt der Lsg. an der Nitroverb. (Z. f. Elektrochemie **5**. 108—13. 1/9. Gießen. Physik.-chem. Lab.) BODLÄNDER.

K. Elbs und **B. Schwarz**, *Über die elektrolytische Reduktion des m-Nitro-p-toluidins.* Man verwendet zur Darst. von m-Diamido-o-azotoluol, Formel I, aus m-Nitro-p-toluidin eine Kathodenflüssigkeit, bestehend aus 20 g m-Nitro-p-toluidin, 6 g Natriumacetat und 300 ccm A. von 60%. Die Stromdichte auf 100 qcm, D_{100}., beträgt 4—5 Amp., der theoretische Stromverbrauch 14,1 Ampèrestunden, die Ausbeute 80—90% der theoretischen. Bei höherer Stromdichte entsteht als Nebenprod. m-Toluylendiamin, das die Krystallisation verhindert. Das m-Diamido-o-azotoluol wird meist beim Ausfällen der Kathodenfl. durch W. u. Umkrystallisieren aus wss. Weingeist in orangefarbenen Nadeln, F. 142—145° erhalten. In manchen Fällen erhält man aber auch Krystalle derselben Zus. vom F. 132—133° oder 157—158°. Die beiden niedriger schm. Modifikationen gehen durch Behandlung mit konz. Schwefels. in die Krystalle vom F. 157—158° über. Die Zahl der Modifikationen wird noch dadurch vergrößert, daß der bei 132—133° schm. Azokörper in hellroten Nadeln u. in gelben Blättchen krystallisiert, und daß die Form vom F. 157—158° sowohl dunkelrote Nadeln, wie bronzefarbene Blättchen giebt. Das von NOELTING und FOURNEAUX (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2930; C. **98**. I. 239) sowie von ELBS u. KOPP (vorst. Ref.) untersuchte einfachste Homologe des m-Diamido-o-azotoluols, das m-Diamidoazobzl. scheint ein ähnliches Verhalten zu zeigen, indem es in einer labilen niedriger schm. und einer stabilen höher schm. Form auftritt.

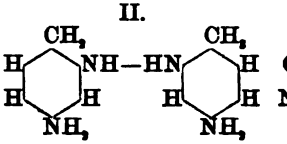
Bei weiterer Reduktion mit einer Stromdichte D_{100}. 2—3 Amp. u. 4,0 Ampèrestunden entsteht das *m-Diamido-o-hydrazotoluol*, Formel II., in 40—50% der theoretischen Ausbeute. Man muß die Elektrolyse unterbrechen, bevor die theoretische Strommenge zugeführt ist, um die B. von m-Toluylendiamin möglichst zu verhindern. Man kühlt rasch ab, saugt von den Krystallen ab und deckt zuerst mit abs. A. und darauf mit PAe. Man erhält farblose Prismen, F. 178°, wl. in A. Das m-Toluylendiamin kann man aus dem Filtrate der Krystalle durch Dest. gewinnen; F. 99°, Kp. 280°. — Zur Darst. von *Diamidotolidin*, Formel III., übergießt man 1 Teil m-Di-

amido-o-hydrazotoluol mit 6 Tln. A. und 2 Tln. alkoh. schwefliger S., erwärmt am Rückflußkühler u. kocht nach allmählicher Zugabe von 4 Tln. konz. Salzs. ¼ Stde. Es scheidet sich hierbei und noch mehr beim Abkühlen salzs. m-Diamidotoluol aus; aus dem Filtrat hiervon erhält man das salzs. Diamidotolidin anfangs in viereckigen Blättchen, später in scharfkantigen, weißen Prismen, aus deren Lsg. in wenig W.

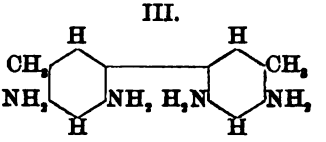
I.



II.

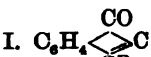


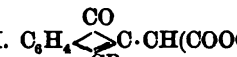
III.

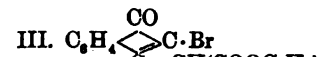


die Base durch konz. Natronlauge als käsiger Nd. gefällt wird. Das Diamidotolidin scheidet sich aus verd. A. in gelblichweißen oder rein weißen harten Kryställchen aus, F. 176° ohne Zers., beständig an Luft und Licht. Die Verb. enthält vier diazotierbare Amidogruppen. (Z. f. Elektrochemie **5**. 1/9. 113—15. Gießen.) Bodl.

C. Liebermann, *Zur Kenntnis des Cochenillefarbstoffes* (III.; vergl. C. Liebermann, Voswinckel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 688. 1731; C. **97**. I. 929; II. 496; v. Miller, Rohde, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1759; C. **97**. II. 498). Die Fortsetzung der früheren Verss. geschah hauptsächlich in der Richtung, in welcher sich Beziehungen der *Carminsäure* zur Indengruppe ergeben konnten (vgl. die folgenden Reff.); es wurde ferner eine Reihe von Derivaten, über welche noch berichtet werden soll, dargestellt, die eine Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$ für die Carmins. wahrscheinlich machen. — Eine gewisse Analogie mit Ketoindenderivaten zeigt die Carmins. in ihrer Neigung, durch Wasserabspaltung in anscheinend hochmolekulare, in W. unl. Farbstoffe überzugehen; auch ergab sich, daß — ähnlich den von Roser und Haseloff (Liebig's Ann. **247**. 138; C. **88**. 1267) beim Dichlorindon beobachteten Erscheinungen — Dibromindon (I.) mit Malonsäureester, Acetessigester etc. bei Ggw. von alkoh. $NaOC_2H_5$ leicht zu farbigen Prodd. zusammentritt, deren alkal. Lsgg. in ihrem Aussehen alkal. Carminsäurelsgg. täuschend ähnlich sind. — Hierher gehören folgende Substanzen: *Bromindonmalonsäureester*, vermutlich der Formel II. oder III.; hellgelbliche Blätt-

I. 

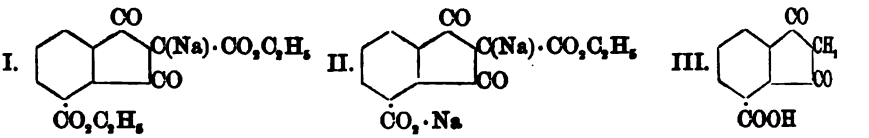
II. 

III. 

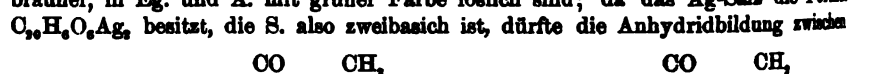
chen aus verd. A., F. 129—130°; liefert mit alkoh. KOH oder Barytw. purpurfarbene Fll., färbt jedoch Wolle nicht an. — *Bromindonacetessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{13}BrO_4$, gelbe, kugelige Krystallaggregate; F. 80—82°. — Methyl- und Benzylacetessigester gaben mit Dibromindon u. Na-Alkoholat ebenfalls Farbrkk., doch verliefen dieselben so rasch durch Blau und Grün, daß die Prodd. nicht faßbar waren. Aus α- und β-Bromcarmin, sowie aus Roser's Oxybromindon waren ähnliche Farbstoffe nicht mehr erhältlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2079—84. 26/9. [25/7.*] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) Stelzner.

Fritz Ephraim, *Über Diketohydrindencarbonsäure.* Analog wie bei der Einw. von Na auf Phtals.- + Essigsäureester der Natriumbisdiketodihydrindencarbonsäureester entsteht (Wislicenus, Koetzle, Liebig's Ann. **246**. 347; **252**. 72; C. **88**. 1158; **89**. II. 182), läßt sich der *Hemimellithsäureester*, $C_6H_3(CO_2C_2H_5)_3^{1,2,3}$, welcher durch Umsetzung des Ag-Salzes der S. (Graebe, Leonhardt, Liebig's Ann. **290**. 217; C. **96**. I. 752) mit C_2H_5J in Krystallen (aus A.) vom F. 39° erhältlich ist, mit Na und Essigester kondensieren. Die Rk. verläuft jedoch nicht ganz einheitlich, da nebeneinander die *Na-Verbindung des Diketohydrindendicarbonsäurediäthylesters* (I.) und das *Dinatriumsalz des Diketohydrindendicarbonsäuremonoäthylesters* (II.) ent-

stehen, von welchen sich das erstere aus der wss. Lsg. in gelben mkr. Krystallen allmählich abscheidet, die 1 Mol. H_2O enthalten, welches sie bei 125° abgeben, während das letztere gel. bleibt und aus A. als weifsgelbes, krystallinisches Pulver ausfällt. –



Die freien Ester bilden voluminöse, hellgelbe Nädelchen mit 1 Mol. H_2O, bezw. ein leicht zers. Öl; beim Kochen der angesäuerten Lsgg. entsteht die *Dikotohydrinden-o-carbonsäure* (III.), bezw. deren Äthylester, welche sich aber so leicht verändern, daſs sie nicht isoliert werden konnten; nur das Dioxim des Esters, $C_{12}H_{12}O_4N_2$, lieſs sich aus sehr verd. A. in Nädelchen vom F. 186° erhalten. — Setzt man zur Lsg. des Natriumdiketohydrindencarbonsäureesters Salzs. und filtriert die beim Kochen entstehende Anhydros. sofort ab, so gewinnt man die *Anhydrobisdiketohydrindencarbonsäure* (IV.) in Form dunkelgrüner Flocken, die in allen Solvenzien, auch in W., leichter l. sind, als das Anhydrobisdiketohydrinden selbst; die Alkalisalze der Säure sind rotviolett; mit Bleiessig und $AgNO_3$ liefert sie violette Ndd.; ein Beizenfarbstoff ist sie nicht, färbt jedoch Wolle violett. — Kocht man die Lsg. des Natriumdiketohydrindencarbonsäureesters statt mit Salzs. mit Schwefels., so bildet sich eine *Dianhydrobisdiketohydrindencarbonsäure*, $C_{20}H_8O_6$; grüne Flocken, die in Alkalien mit brauner, in Eg. und A. mit grüner Farbe löslich sind; da das Ag-Salz die Formel $C_{20}H_6O_6Ag_2$ besitzt, die S. also zweibasich ist, dürfte die Anhydridbildung zwischen



einer Methylen- und einer Ketogruppe vor sich gegangen sein. — Durch Einw. von Kondensationsmitteln auf das *Anhydrobisdiketohydrinden* (V.) erhielten Wislicenus und Reitzenstein (Liebig's Ann. **277**. 372; C. **94**. I. 36) das rote *Dianhydrobisdiketohydrinden*, $C_{36}H_{16}O_4$, und nebenher eine gelbe Verb. in geringerer Menge; letztere entsteht, wie Vf. gefunden hat, aus ersterer, mit welcher sie isomer ist, durch Kochen mit A. und krystallisiert aus Xylol in haarfeinen, gelben Nädelchen, die bei 320° noch nicht schm. und in allen Solvenzien fast unl. sind. — Während die gelbe Verb. auch bei mehrstündigem Kochen mit Anilin nicht reagiert, liefert der rote Körper leicht ein *Anilidodianhydrobisdiketohydrinden*, $C_{42}H_{21}NO_3$, das auf Zusatz von A. als orangegelbes Pulver ausfällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2084—90. 26/9. [3/8.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) Stelzner.

Josef Landau, *Über Dimethoxydiketohydrinden und einige seiner Derivate.* Um zu prüfen, ob sich die farbigen Diketohydrindenverbb. durch Einführung o-ständiger Hydroxyle in beizenfärbende Prodd. umwandeln lieſsen, wurde nach der Wislicenus-Kötzle'schen Rk. (vgl. das voranstehende Ref.) der *Hemipinsäureester* (*o-o-Dimethoxyphtalsäureester*), $(CH_3O)_2{}^{1,2}C_6H_2(COOC_2H_5)_2{}^{3,4}$ (F. 72°; aus dem Ag-Salz u. C_2H_5J leicht erhältlich), der Einw. von Essigester und Na unterworfen. Das sich bildende Na-Salz, $C_{14}H_{13}O_6Na$, ist gelb, mikrokrystallinisch, ll. in W.; wl. in A.; unl. in Ä., Lg., Bzl.; bis 250° verändert es sich nicht; verd. k. Salzs. scheidet aus ihm den *o-o-Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylester* (I.) ab. Gelbe Nadeln; F. 58° unter Zers.; ll. in Ä., A., Bzl., Aceton; wl. in k. W., h. Lg.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. braunrot; zerfällt leicht durch Kochen mit W. oder unter der Einw. verd. Salzs. in A., CO_2 und *o-o-Dimethoxydiketohydrinden*, $C_{11}H_{14}O_4$. Silberglänzende Nädelchen aus viel Lg., F. 113—115°; l. in h. W., A., Ä., Bzl., Aceton; geht beim längeren

Kochen mit verd. SS. oder beim Erhitzen über den F. in *Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden* (II.) über. Aus gelben, mkr. Nädelchen bestehende Flocken aus 50%iger Essigs.; F. 205° unter Zers.; wird von verd. Alkalien und NH_3 mit roter, von konz. Schwefels. mit rotvioletter Farbe aufgenommen; l. in Ä., A., Bzl., $CHCl_3$, Aceton, Eg.; unl. in W., Lg. Spaltet man durch fünfstündiges Erhitzen mit rauch. Salzs. auf 130° aus dieser Verb. die Methylgruppen ab, so erhält man das *Tetraoxyanhydro-*

I. $(CH_3O)_{2}^{1,2}H_2C_6<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH\cdot CO_2C_2H_5$ II. $(CH_3O)_2H_2C_6<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CH_2—CO\\C_6H_2(OCH_3)_2\end{matrix}$

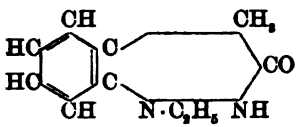
bisdiketohydrinden (oder ein Anhydrid desselben?) als grünes, wl. Pulver, das in verd. Alkalien mit roter, in konz. Schwefels. mit kirschroter Farbe l. ist. Wie erwartet, ist die Substanz ein kräftiger Beizenfarbstoff; die auf Thonerde- oder Eisenoxydbeize erzeugte katechubraune Nuance ist der des Anthragallols oder der Rufigallussäure ähnlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2090—94. 26/9. [3/8.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

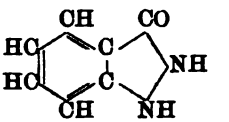
C. Liebermann, *Notizen über Alloximmtsäure.* Das erhöhte Interesse, das die Indongruppe neuerdings durch ihre vermutlich nahen Beziehungen zum Cochenillefarbstoff (vgl. die voranstehenden Reff.) gewonnen hat, veranlafste den Vf. zu neuen Verss., von der Zimmts. ausgehend, Ketoinden darzustellen. Es zeigte sich, dafs bei der Behandlung von Zimmts. mit k. rauch. Schwefels. nur Spuren, bei der Anwendung von *Alloximmtsäure*, $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot H\\C_6H_5\cdot \dot{C}\cdot H\end{matrix}$, jedoch etwa 10% einer C_9H_8O zusammengesetzten Verb. gewonnen werden, die allerdings nicht das gesuchte Inden, sondern *polymeres Truxon*, $(C_9H_6O)_x$, ist (vgl. LIEBERMANN, BERGAMI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 785; **23**. 317), dem geringe Mengen einer alkoh. KOH violett färbenden Substanz beigemengt sind, welche man durch Behandlung des Rohprod. mit CrO_3 + Eg. zerstören kann. — Die Einw. k. rauch. Schwefels. auf Gemische von α- und β-Dibromzimmts. gestattet eine bequeme Darst. der *α-Bromzimmtsäure* vom F. 137—138°. — Werden die GLASER'schen Monobromzimmtss. mit k. rauch. Schwefels. behandelt, so giebt nur die der Alloreihe angehörige ein Anhydrid, das vermutlich ein *Bromtruxon*, $(C_9H_5OBr)_x$, ist, während ihm LEUCKART (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 17) die Formel $C_{17}H_{12}Br_2O_2$ beigelegt hat. — Verss., die *künstliche Isozimmtsäure* von ERLENMEYER sen. (LIEBIG's Ann. **287**. 1; C. **95**. II. 646) aus Allozimmts. nach der zitierten Vorschrift darzustellen, schlugen fehl. — Die *Haltbarkeit der Allosäuren* scheint sehr grofs zu sein; Allozimmts., deren Anilinsalz, sowie Allocynnamylidenessigs. haben sich schon mehrere Jahre unverändert aufbewahren lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2095—98. 26/9. [25/7.*] Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. Berlin.) STELZNER.

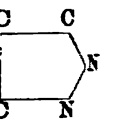
A. Hantzsch, *Über Additionsprodukte von Diazoniumhaloiden mit Phenolen und Essigsäure.* Diazoniumchloride und -bromide, weniger leicht die Nitrate und anscheinend nicht die Sulfate, l. sich in Phenol und Eg. unter B. von Additionsprodd., die gelb, bezw. weifs gefärbt sind, durch Bzl. gefällt und durch W., A. oder Ä. zerlegt werden. — *Syndiazocyanide* verhalten sich nicht so, sie liefern keine Additionsprodd. und werden höchstens zu Anticyaniden isomerisiert. — Ölig blieben die Verbb. von Phenol mit Diazoniumchlorid und -bromid, ebenso von p-Toluol- und Pseudocumoldiazoniumchlorid; gelbe, bei Abschlufs von Feuchtigkeit gut haltbare Nadeln vom F. 83—85° unter Zers. lieferte *p-Brombenzoldiazoniumchlorid* mit 2 Mol. Phenol; gleichfalls gelbe, doch sehr zersetzliche Nadeln wurden durch Lösen von *p-Brombiazoniumnitrat* u. *Tribromdiazoniumbromid* in Phenol gewonnen. — Von Additionsprodd. mit Eg. wurden analysiert: *Eisessig-p-brombenzoldiazoniumchlorid*, $BrC_6H_4\cdot N_2Cl\cdot C_2H_4O_2$, weifse Nadeln, die leicht etwas Essigs. verlieren, und das sich ähnlich

verhaltende *Eisessig-p-brombenzoldiazoniumbromid*, $BrC_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br \cdot C_2H_4O_2$, das sich zwischen 85—90° zers. — Kryoskopisches Verhalten von Diazoniumsalzen in Eg. Ähnlich wie bei den Alkalihaloiden (vgl. Ley, Z. physik. Ch. **22**. 83; C. **97**. I. 492) stieg der bei der Bestimmung des Molekulargewichtes gefundene Wert rasch mit der Konzentration der Lsg.; wahrscheinlich sind die Diazoniumhaloide schon bei geringer Konzentration bimolekular; bei Anwendung von nicht wasserfreiem Eg. wurde durch das Diazoniumchlorid — ebenso wie durch *Trimethylphenylammoniumchlorid*, $(CH_3)_3(C_6H_5)N \cdot Cl$ — eine Erhöhung des Gefrierpunktes veranlaßt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2053—57. 26/9. [3/8.] Würzburg.) Stelzner.

Emil Fischer, *Bildung siebengliederiger stickstoffhaltiger Ringe.* (Berichtigung.) Veranlaßt durch die Bemerkung von H. Rupe (Liebig's Ann. **301**. 57; C. **98**. II. 428), daß der erste stickstoffhaltige siebengliederige Ring durch Einw. von Phosgen auf o-Amidobenzylphenylhydrazin von Busch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2897; C. **95**. I. 44) dargestellt worden sei, weist Vf. darauf hin, daß Vf. in Gemeinschaft mit Hans Kuzel schon im Jahre 1883 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1449; Liebig's Ann. **221**. 293) das *Äthylhydrocarbazostyril* (I.), welches einen solchen siebengliederigen Ring enthält, beschrieben hat.

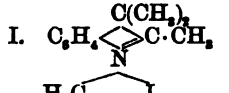
I. 

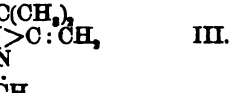
II. 

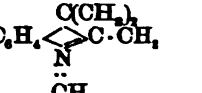
III. 

Die vom Vf. über die Anhydridbildung bei den aromatischen o-Hydrazincarbonsäuren im Anschluß an die Arbeiten von v. Baeyer über die Ringschließung angestellten Versuche ergaben, daß hier die Anhydridbildung ebenso wie bei den o-Amidoss. vorzugsweise zur B. von fünf- oder sechsgliederigen Ringen führt. So wurde aus der o-Hydrazinbenzoës. beim Erhitzen ein inneres Anhydrid (II.) als erste Verb. mit der im Pyrazol und seinen Derivaten enthaltenen Atomgruppe (III.) gewonnen. Als nun die Möglichkeit für die B. fünf- oder sechsgliederiger Ringe gänzlich aufgehoben wurde, wie das bei der α-Äthylhydrazinhydrozimmts. der Fall ist, gelang die Darst. obigen Äthylhydrocarbazostyrils mit dem siebengliederigen Ring. (Liebig's Ann. **301**. 282—84. [5/7.].) Wachter.

Karl Brunner, *Über die E. Fischer'sche, aus Methylketol und Jodmethyl darstellbare Base.* Die Fortführung der Vers. über die Gewinnung und Konstitutionsaufklärung der sogen. *E. Fischer'schen Base*, $C_{12}H_{15}N$ (vergl. Vf. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 612; C. **98**. I. 1112, sowie G. Plancher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1486; C. **98**. II. 297) hat ergeben, daß die B. dieser Base aus dem asymm. Methylphenylhydrazon des Methyl-i-propylketons nicht nur durch alkoh. $ZnCl_2$-Lsg., sondern auch durch alkoh. Schwefels., Brom- und Chlorwasserstoffs., ferner durch äther. Oxals. bewirkt wird; die bequemste Darst. ist die folgende: Man läßt 10 g des genannten Hydrazons drei Tage im geschlossenen Gefäß mit einer Mischung von 10 g farbloser Jodwasserstoffs. der D. 1,96 und 20 ccm 96%ig. A. bei Zimmertemperatur stehen, kühlt dann in Eiswasser und filtriert. Die Ausbeute beträgt 10 g Jodid und läßt sich durch Zufügen von Ä. zum Filtrat noch um 1 g vermehren. — Das saure Sulfat

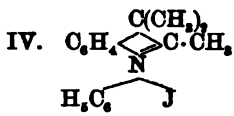
I. 

II. 

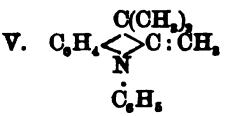
III. 

der Base $C_{12}H_{15}N \cdot H_2SO_4$ schm. bei 201°; $FeCl_3$ fällt in Ggw. von HCl ein zunächst öliges, doch allmählich erstarrendes Doppelsalz $C_{12}H_{15}N \cdot HCl + FeCl_3$; Ferrocyan-

kalium giebt erst in der angesäuerten Lsg. der Base einen Nd. — Vf. giebt jetzt für das Jodhydrat der FISCHER'schen Base, $C_{13}H_{16}NJ$, die Formel I., der zufolge diese Verb. *Jodmethylat des $\alpha_1\beta_1\beta$-Trimethylindolenins*, zu nennen ist, und für die Base $C_{13}H_{15}N$ die Formel II., sodafs dieselbe als *α-Methylen-N-$\beta_1\beta$-trimethylindolin* bezeichnet werden darf; für die Aufstellung dieser Formeln und den Ausschlufs der früher auch in Betracht gezogenen Formel III. war ausschlaggebend, dafs aus dem



IV.



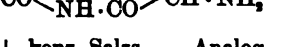
V.

Diphenylhydrazon des Methyl-i-propylketons ein entsprechendes *Jodid* $C_{17}H_{18}NJ$ (gelbliche Prismen aus 90%ig. A., die bei 192° schm. und sich bei 195° unter Gasentw. zers.) u. weiterhin eine sich der Base $C_{13}H_{15}N$ völlig analog verhaltende *Base* $C_{17}H_{17}N$ gewinnen liefsen. Dem neuen Jodid wäre dann Formel IV. zu geben und die Base $C_{17}H_{17}N$ im Sinne von V. als *α-Methylen-$\beta\beta$-dimethyl-N-phenylindolin* zu bezeichnen. Sie ist eine farblose, doch an der Luft bald fuchsinrot werdende Fl. von schwachem, gewürzähnlichem Geruch; Kp_{22}. 183—185°. — Pikrat. Zugespitzte, gelbe Blättchen; F. 111°. — Sulfat. Büschelförmige Nadeln, die bei 206° schm. und sich wenige Grade höher zers. — $FeCl_3$ giebt in salzs. Lsg. eine gelbe, ölige Fällung, die langsam krystallinisch erstarrt; Ferrocyankalium erzeugt einen weifsen, sich auf Zusatz von Salzs. bedeutend vermehrenden Nd. — Aufser diesen experimentellen Thatsachen bringt die Arbeit noch Spekulationen über die B. der Basen und eine Auseinandersetzung mit PLANCHER bezüglich der Priorität. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1943—49. 26/9. [18/7.] K. k. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Prag.) STELZNER.

O. Kühling, *Über die Darstellung von Alloxanphenylhydrazon aus Barbitursäure.* Das *Alloxanphenylhydrazon* (I.), das aus Alloxan und Phenylhydrazin nicht glatt erhältlich ist, stellt man bequemer durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf *Barbitursäure* (II.) in saurer Lsg. her; es kam aus Eg. in gelben, wl. Kryställchen heraus, die bei 284° — also etwas niedriger, als Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 4140; C. **92**. I. 286) beobachtet hat — schm. und beim Kochen mit Sodalsg., wie l. c. schon erwähnt, die *Phenylhydrazinoglyoxylylaminoameisensäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : HC \cdot CO \cdot NH \cdot COOH$, liefern. Diese S. scheidet sich aus HCl-haltigem A. in hellgelben mkr. Krystallen ab, deren F. bei 165° liegt. — Die früher vergeblich angestrebte Reduktion des Alloxanphenylhydrazons zum *Uramil* (III.) gelang durch

I.

II.

III. 

anhaltendes Kochen mit einem grofsen Überschufs von Sn + konz. Salzs. — Analog wurden gewonnen: *Alloxan-o-nitrophenylhydrazon*, $C_8H_7O_5 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Mkr. gelbe Nadeln aus 60%ig. Essigs.; F. oberhalb 310°; wl. in W., Ä., zl. in A., Aceton; ll. in Alkalien, l. in k. Alkalicarbonaten; gab bei der Reduktion mit Sn + HCl ebenfalls Uramil; lieferte beim 5—6stündigen Kochen mit verd. Sodalsg. *o-Nitrophenylhydrazinoglyoxylylaminoameisensäure*, $C_9H_8N_4O_5$. Hellgelbe Nadeln aus HCl-haltigem A. + stark verd. Salzs.; F. 194—196° unter Gasentw.; ll. in A., Ä.; Aceton, $CHCl_3$, k. W.; l. in ätzenden und kohlens. Alkalien; in Lsg. rasch veränderlich. — *Alloxan-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_7O_5N_5$. Glänzende, gelbe, mkr. Krystalle aus 60%ig. Essigs.; F. oberhalb 300°; swl. in W., wl. in A., Aceton; fast unl. in Ä.; ll. in ätzenden, schwerer in kohlens. Alkalien. — *p-Nitrophenylhydrazinoglyoxylylaminoameisensäure*, $C_9H_8O_5N_4$. Hellgelbe, mkr. Nadeln aus salzsäurehaltigem A. + W.; F. 193—194° unter Zers.; schwerer l. als die o-Verb.; verharzt

leicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1972—77. 26/9. [27/7.] Anorgan. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

C. Wolf, *Über die Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Amidoxime.* Bei der Einw. von Chloressigs. auf Benzenylamidoxim, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$, entsteht Benzennylamidoximessigs., $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH) \cdot NH_2$ (KOCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3161; C. **90**. I. 271; WERNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 27; C. **92**. I. 381); kondensiert man analog Benzenylamidoxim mit Chlorfumarsäureester, $C_2H_5O_2C \cdot CH : CCl \cdot CO_2C_2H_5$, in alkoh. Lsg. mit Na-Äthylat, so erhält man, neben *salzsaurem Benzenylamidoxim*, $C_7H_8N_2O \cdot HCl$ (Tafeln; F. 168°) und *Dibenzenylazoxim*, $C_6H_5 \cdot C\langle \overset{N \cdot O}{\underset{N}{\rangle}} C \cdot C_6H_5$, vom F. 110°, das *Esoanhydrid des Benzenylamidoximfumarsäureesters*, dem die Formeln I. oder II. zukommen können. Seidenglänzende Nadeln

I. $C_6H_5 \cdot C\langle \overset{N-O-C \cdot CO_2C_2H_5}{\underset{NH \cdot CO \cdot CH}{\|}}$ II. $C_6H_5 \cdot C\langle \overset{N \cdot O \cdot C:CH \cdot CO_2C_2H_5}{\underset{NH \cdot CO}{|}}$

aus Weingeist; F. 154°; $FeCl_3$ färbt nicht; Br wird nicht addiert. — Ag-Salz, $C_{12}H_{11}N_2O_4Ag$, F. ca. 94°. — Methyläther, $C_{14}H_{14}N_2O_4$; krystallisiert aus verd. A.; F. 104°. — Die durch Verseifen des Esters erhaltene S. ist wl. und entfärbt alkal. $KMnO_4$-Lsg. sofort. — In gleicher Weise reagierte das *Phenyläthenylamidoxim*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ (KUNDSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1068) mit Chlorfumar-

III. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C\langle \overset{N-O-C \cdot CO_2C_2H_5}{\underset{NH \cdot CO \cdot CH}{\|}}$ IV. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C\langle \overset{N-O-C:CH \cdot CO_2C_2H_5}{\underset{NH-CO}{|}}$

säureester unter B. einer homologen Verb. III. oder IV. vom F. 158°, dem *Esoanhydrid des Phenäthenylamidoximfumarsäureesters*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2110 bis 2112. 26/9. [8/8.] Chem. Lab. of Mc. Gill University Montreal.) STELZNER.

K. Auwers und **N. L. Sheldon**, *Über neue Umwandlungsprodukte des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols.* 1. *Acetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids*, $C_6(CH_2Br)^1(CH_3)_2^{2,5}Br_2^{3,6}(OC_2H_3O)^4$ (F. 161°; weiße, glänzende Nadeln aus sd. Eg.; ll. in Bzl., Chlf.; mäßig l. in Eg.; wl. in A., Ä., Lg.), B. neben einem in Eg. leichter l. Körper (F. unscharf unter 100°) durch Kochen (5 Stdn.) des Bromhydrats des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (20 g; F. 126°) mit Essigsäureanhydrid (25 ccm). Der in der Mutterlauge verbleibende Körper ist wahrscheinlich wesentlich die Diacetylverb. des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols, indem dieselbe beim Einleiten von HBr in die essigsaure Lsg. in obiges Hauptprod. (F. 161°) übergeführt wird. Letzteres läßt sich aus sd. A. unzers. umkrystallisieren, wird beim andauernden Kochen mit A. allmählich, beim Erhitzen mit absol. A. im Rohr (100°; 12 Stdn.) rascher in zwei mittels k., verd. Natronlauge trennbare Prodd. verwandelt, nämlich in den *Äthyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_6(CH_2OC_2H_5)^1(CH_3)_2^{2,5}Br^{3,6}(OH)^4$ (F. 86—87°; s. AUWERS und MARWEDEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2905; C. **96**. I. 31), und die *Acetylverbindung* dieses Äthyläthers, $C_6(CH_2OC_2H_5)^1(CH_3)_2^{2,5}Br_2^{3,6}(OC_2H_3O)^4$ (F. 64—66°; weiße Nädelchen; ll. in A. etc.; unl. in Natronlauge). — In Benzollsg. mit Anilin (2 Mol.) gekocht (einige Stunden), liefert das Tribromacetat unter Austausch eines Br gegen den Anilinrest die *Acetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylanilins*, $C_6(CH_2NHC_6H_5)^1(CH_3)_2^{2,5}Br_2^{3,6}(OC_2H_3O)^4$ (F. 120°, diamantglänzende Krystalle von oktaedrischem Habitus aus Lg.; wl. in PAe.; mäßig l. in Lg., A.; ll. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Wss. Natronlauge greift das Tribromacetat nicht an, dagegen wird das letztere (1 Mol.) durch zwei oder mehr Moleküle alkoh. Natron schon bei gelinder Wärme in den Äthyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols (F. 86—87°; s. oben), ferner durch die äquimolekulare Menge Natriumalkoholat in die Verb. $C_{22}H_{20}Br_4O_4$ (F. 175°; seiden-

glänzende Nadeln aus h. Lg.; mäfsig l. in h. Lg.; wl. in A., Eg.) verwandelt. Mit alkoh. Alkali giebt letztere beim Erwärmen obigen Ä. (F. 86—87°), mit Bromwasserstoff resultiert in Eg.-Lsg. der Körper $C_{16}H_{16}Br_4O_2$ (?) (F. 217—220°; seidenglänzende Nadeln; swl.), der seinerseits beim andauernden Kochen mit Essigsäureanhydrid eine schön krystallisierte Substanz (F. 204°) liefert. — 2. *Diacetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_6(CH_2OC_2H_3O)^1(CH_3)_2^{2,5}Br_2^{3,6}(OC_2H_3O)^4$ (F. 105—106°; glänzende Nadeln; ll. in Bzl., Chlf., Eg.; mäfsig l. in A., Ä., Lg.); B. sowohl aus obigem Tribromacetat (F. 161°) durch Kochen (einige Stunden) der essigsauren Lsg. mit Natriumacetat, resp. besser der Benzollsg. mit Silberacetat, als auch aus dem Acetat des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (F. 114°; aus Dibrompseudocumenolbromid und Natriumacetat) durch Kochen (einige Stunden) mit Essigsäureanhydrid (ca. doppelte Gewichtsmenge); wird durch überschüssiges alkoh. Natron beim Erwärmen glatt zu Dibrom-p-oxypseudocumylalkohol (F. 166°) verseift, durch ein Molekül Natriumalkoholat (auf 1 Mol. Diacetat) in h. alkoh. Lsg. in das schon früher beschriebene *Stilbenderivat*, $C_6(OH)^4Br_2^{3,6}(CH_3)_2^{2,5}\cdot C^1H{=}C^1H\cdot C_6(CH_3)_2^{2,5}Br_2^{3,6}(OH)^4$ (F. 234° statt 232°), umgewandelt. — Im Sonnenlichte wirkt Brom (2 ccm) auf die Lsg. der Diacetylverb. (1 g) in Eg. (5 ccm) unter B. von Dibrom-p-xylochinon, $C_6O^1(CH_3)_2^{2,5}Br_2^{3,6}O^4$ (F. 181—182°, glänzende, gelbe Blättchen) oxydierend. Bei gewöhnlichem Tageslicht entsteht mittels Brom in essigsaurer Lsg. obige Acetylverb. (1) (F. 161°). In CS_2-Lsg. resultiert mittels Brom das Bromid des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (F. 126°). Ähnlich wirkt Bromwasserstoff, indem eine konz. essigsaure Lsg. des Diacetats durch denselben bei gewöhnlicher Temperatur in das Tribromacetat (F. 161°), bei ca. 70° in das Tribromderivat (F. 126°) verwandelt wird. — 3. *Monoacetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_6(CH_2OH)^1(CH_3)_2^{2,5}Br_2^{3,6}(OC_2H_3O)^4$ (F. 120—121,5°; seidenglänzende Nädelchen aus Lg.; sll. in den meisten Medien; mäfsig l. in Lg.), B. durch Kochen des Diacetats (F. 105—106°) in wss. Aceton mit genau der äquimolekularen Menge Natronlauge; ein hierbei noch entstehender, in stark verd. Natronlauge l. Teil ist anscheinend das Stilbenderivat vom F. 234° (s. oben); isomer mit dem Acetat (F. 114°) aus Tribromid u. Natriumacetat. — 4. *Acetylisobutyrylester des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_6(CH_2\cdot OC_4H_7O)^1(CH_3)_2^{2,5}Br_2^{3,6}(OC_2H_3O)^4$ (F. 79—80°; diamantglänzende, teils rhombische, teils sechsseitige Krystalle aus Lg.; ll. in den meisten Mitteln), B. aus dem Tribromacetat (F. 161°) in Benzollsg. mittels isobuttersaurem Silber (äquimolekulare Menge). — 5. *Isobutyrylacetylester des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_6(CH_2\cdot OC_2H_3O)^1(CH_3)_2^{2,5}Br_2^{3,6}(OC_4H_7O)^4$ (F. 90—91°; weifse Nadeln aus PAe.; wie die vorstehende isomere Verb. im allgemeinen ll.), B. aus der *Isobutyrylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids*, $C_6(CH_2Br)^1(CH_3)_2^{2,5}Br_2^{3,6}(OC_4H_7O)^4$ (F. 113°, weifse Nadeln aus PAe. vom F. 35—70°; ll. in organischen Mitteln mit Ausnahme von PAe.), mittels Silberacetat in Benzollsg. Letztere Verb. wurde aus dem Tribromid (F. 126°) durch Erhitzen (145°; Ölbad) mit Isobuttersäureanhydrid hergestellt. — 6. *Isomeres Tribrompseudocumenol*, $C_9H_9Br_3O$ (F. 175°, früher 181° gefunden; Krystalle aus Eg.; l. in Alkali), aus den Mutterlaugen bei der Reinigung des Tribromderivates (F. 126°) erhalten; giebt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid die *Acetylverbindung* $C_{11}H_{11}Br_3O_2$ (F. 122—124°; glasglänzende, flache Nadeln aus Methylalkohol; im allgemeinen ll.). Die letztere wird zum Unterschied von dem isomeren Acetat (F. 161°) mittels alkoh. Kali in das isomere Tribrompseudocumenol (F. 180° scharf) zurückverwandelt und zeigt Indifferenz der Bromatome gegen Alkalien und Anilin. (Liebig's Ann. **301**. 266—82.) Wachter.

G. Barth u. **C. J. Lintner**, *Zur Kenntnis der Lupulinsäure (β-Hopfenbittersäure)*. Nach einem historischen Überblick über die Arbeiten, welche über die Bitterstoffe des Hopfens bisher publiziert sind, teilen Vff. mit, dafs man die bereits von H. Bungener (Z. ges. Brauw. **14**. 357; C. **91**. II. 710) aus Lupulin isolierte u. $(C_{25}H_{35}O_4)_2$ formu-

lierte *Lupulinsäure* am besten rein erhält, wenn man Lupulin mit PAe. bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert und den aus dem PAe. erhaltenen Rückstand durch Lösen mit 90%ig. Methylalkohol von hartnäckig anhaftendem Wachs befreit. Die aus Methylalkohol in langen, glasglänzenden Prismen erhaltene S. schm. bei 92° und gab auf die Formel $C_{25}H_{36}O_4$ gut stimmende Analysenzahlen; auch das Molekulargewicht entsprach dieser Zus. Die in W. unl., in PAe. vom Kp. 30—40° wl., sonst ll. Verb. reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., giebt weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid oder Hydroxylamin krystallisierende Derivate u. verharzt leicht; beim Erwärmen mit alkal. Jodjodkaliumlsg. wird CHJ_3 abgespalten; Br wird rasch unter B. eines amorphen Bromprod. aufgenommen; bei der Einw. von $KMnO_4$ entsteht Valerians. Vff. vermuten, daſs die β- und auch die α-Hopfenbittera. zur Klasse der Terpene gehören. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2022—25. 26/9. [3/8.] Gärungschem. Lab. der kgl. Techn. Hochschule. München.) STELZNER.

Guido Goldschmiedt, *Über Tetrahydropapaverin*. Im Anschluſs an die jetzt von anderen Forschern erreichte Spaltung des racemischen Tetrahydropapaverins in seine aktiven Komponenten mittels δ-Bromcamphersulfos. teilt Vf. mit, daſs die früher von ihm in gleichem Sinne unternommenen Verss. mit Weins. deshalb kein Resultat ergeben hätten, weil hierbei nicht das Bitartrat, sondern *neutrales Tetrahydropapaverintartrat*, $(C_{20}H_{25}NO_4)_2C_4H_6O_6 + 17H_2O$, entsteht. Schöne Prismen aus W. Bei 105° entweichen 16 Mol., bei 155° auch das letzte Mol. H_2O; wl. in k. W. Das freie *Tetrahydropapaverin* wird bei Krystallisation aus sd. W. oder sehr verd. A. in wasserfreien, kleinen Nädelchen erhalten, aus wss. Holzgeist dagegen krystallisieren groſse, durchsichtige, glänzende, tetragonale Prismen, welche an der Luft verwittern u. 1 Mol. Krystallmethylalkohol enthalten, während aus absol. Methylalkohol wiederum andere, anscheinend rhombische Krystalle erhalten werden, welche kein Krystalllösungsmittel enthalten. *Tetrahydropapaverinnitrosamin*, $C_{20}H_{24}N_2O_5$, entsteht beim Versetzen einer wss. Lsg. von salzsaurem Tetrahydropapaverin mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit in k. wss. Lsg. als heller Nd., der beim Behandeln mit A. bald krystallinisch wird und aus A. in hellbernsteingelben, spitzen, glänzenden Pyramiden vom F. 180—182° krystallisiert, ll. in w. A., l. in Aceton, Chlf., Bzl., swl. in Ä., unl. in PAe. Versetzt man eine alkoh. Lsg. des Nitrosamins mit Salzs., so krystallisiert unveränderte Substanz, nach dem Kochen jedoch salzsaures Tetrahydropapaverin aus. *Tetrahydropapaverolin*. Das Jodhydrat dieser Base entsteht, wenn man Tetrahydropapaverin 4 Stdn. mit Jodwasserstoffs. (D. 1,27) unter Zusatz von etwas rotem Phosphor kocht und den beim Abdampfen verbleibenden Rückstand in sd. W. löst, filtriert und krystallisieren läſst. Weiſse, zarte, seidenglänzende, strahlig angeordnete Nadeln von der Zus. $C_{16}H_{17}NO_4 \cdot HJ + 1^1/_2H_2O$. Das W. entweicht bei 105°. Durch Schütteln der wss. Lsg. des Jodhydrats mit frisch gefälltem Chlorsilber entsteht das Chlorhydrat, $C_{16}H_{17}NO_4 \cdot HCl$, das ähnlich, jedoch mit 2 Mol. W. krystallisiert. Die freie Base ist sehr empfindlich gegen Alkali, nimmt sehr leicht Sauerstoff auf u. konnte nicht rein erhalten werden. Dieselbe färbt sich schnell violett u. schm. etwa bei 255° unter Zers. Das salzsaure Salz reduziert FEHLING'sche Lsg. beim Kochen, ammoniakal. Silberlsg. in der Kälte. (Monatshefte f. Chemie **18**. 321—32. 27/8. [7/7.*] Prag. Lab. der deutschen Univ.) POSNER.

A. Ladenburg und **G. Doctor**, *Über partielle Racemie*. Ein sicheres Beispiel für die Existenz halbrazemischer Verbb. bietet das *neutrale traubensaure Strychnin*, $C_4H_6O_6 \cdot 2C_{21}H_{22}N_2O_2 + 6^1/_2H_2O$, das man in schönen Nadeln erhält, wenn man 2 Mol. Strychnin in die h. Lsg. von 1 Mol. Traubens. einträgt, wobei bei 60° die Krystallisation beginnt. Die aus dem Salz durch Einw. von NH_3, Überführen in das Pb-Salz u. Zerlegen des letzteren mit H_2S erhaltene S. erwies sich als völlig inaktiv.

— Die Unterschiede der ebenfalls in Nadeln sich abscheidenden, neutralen *d*- und *l*-weinsauren Salze des Strychnins vom traubensauren zeigt folgende Tabelle:

	F.	Krystallw.-Gehalt	Löslichkeit in W. von 20°	40°	D. in Bzl. von 20°
r-Weinsaures Salz	222°	$6^1/_2$ Mol.	2,45 Tle.	3,69 Tle.	1,4696
d-Weinsaures Salz	228°	7 „	2,03 Tle.	3,11 Tle.	1,5429
l-Weinsaures Salz	242°	$3^1/_2$ Mol.	1,70 Tle.	2,06 Tle.	1,6080

Der F. eines molekularen Gemisches von *d*- u. *l*-weinsaurem Strychnin liegt bei 234°; löst man ein solches Gemenge in W., so krystallisiert traubensaures Strychnin vom F. 222° heraus; setzt man dem Gemisch etwa $2^1/_2$ Mol. W. hinzu, so wird es nach kurzer Zeit staubtrocken unter B. des traubensauren Salzes. — Die Auffindung einer Umwandlungstemperatur gelang nicht; zwischen —15 und +50° zeigte das Dilatometer keine abnormen Volumveränderungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1969 bis 1971. 26/9. [25/7.] Chem. Inst. Breslau.) STELZNER.

J. Kersten, *Über einige Kondensationen von Aldehyden mit Hydrocotarnin.* Das *Isonarkotin*, $C_{22}H_{23}NO_7$, ist von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 184; C. **96**. I. 558) aus Hydrocotarnin, $C_{12}H_{15}NO_3$, und Opians., $(CH_3O)_2{}^{1,2}\cdot C_6H_2(CHO)^3\cdot COOH^4$, mittels 73%ig. Schwefels. erhalten worden; Vf. beobachtete, daſs diese und analoge Kondensationen unter Anwendung von rauchender Salzs. bei einer Temperatur von 60—70° im allgemeinen glatter verlaufen; er erhielt nach seinem Verf. das Isonarkotin aus A. in Blättchen vom F. 194°, die in Lg., Alkalien, NH_3 und Alkalicarbonaten unl., in Bzl., $CHCl_3$, Aceton, A. jedoch löslich waren; die Lsg. in konz. Schwefels. war schön rot gefärbt. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{23}NO_7\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$. Hellgelbe Flocken. — Au-Salz. Bräunlicher, flockiger Nd. — Auf gleichem Wege wurden dargestellt: *Verbindung*, $C_{19}H_{20}N_2O_6 = NO_2{}^3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_{12}H_{14}NO_3$, aus Hydrocotarnin und m-Nitrobenzaldehyd; gelbliche, krystallinische Flocken aus A. + W.; F. 170—171°; l. in A., Bzl., $CHCl_3$; unl. in Ä., Lg., Alkalien, Alkalicarbonaten; Lsg. in konz. Schwefelsäure grün. — Pt-Salz, $(C_{19}H_{20}N_2O_6\cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Flocken. — Au-Salz. Schwach bräunliche Flocken. — *Verbindung* $C_{26}H_{27}NO_7 = C_{12}H_{13}NO_3[CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot(OH)^3]_2$, aus Hydrocotarnin und Salicylaldehyd; graue Flocken; l. in A., Salicylaldehyd; unl. in Ä., Bzl., $CHCl_3$, Lg., Alkalien; Lsg. in konz. Schwefels. braunrot. — *Verbindung* $C_{31}H_{34}N_2O_6 = C_6H_5\cdot CH(C_{12}H_{14}NO_3)_2$, aus Benzaldehyd und Hydrocotarnin; Nadeln aus A. + W.; F. 229—230°; ll. in A., Bzl., $CHCl_3$, Benzaldehyd; unl. in Ä., Lg., Alkalien; Lsg. in konz. Schwefels. bräunlich. — Pt-Salz, $(C_{31}H_{34}N_2O_6\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$. Hellgelbe Flocken. — Au-Salz. Bräunliche Flocken. — *Verbindung* $C_{33}H_{34}N_2O_8 = CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH(C_{12}H_{14}NO_3)_2$, aus Hydrocotarnin u. Piperonal; F. 202°; Lsg. in konz. Schwefels. rotviolett. — Pt-Salz, $(C_{33}H_{34}N_2O_8\cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Flocken. — *Verbindung* $C_{33}H_{38}N_2O_7 = C_6H_5\cdot C_2H_3(C_{12}H_{14}NO_3)\cdot CH(OH)\cdot C_{12}H_{14}NO_3$ oder $C_6H_5\cdot C_2H_3(OH)\cdot CH(C_{12}H_{14}NO_3)_2$, aus Hydrocotarnin und Zimmtaldehyd mittels rauchender Salzs. dargestellt; in konz. Schwefels. mit braunroter Farbe l. Flocken; F. 228—230° unter Zers. — Pt-Salz, $(C_{33}H_{38}N_2O_7\cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Flocken. — Aus denselben Komponenten erhielt P. DU BOIS-REYMOND bei Anwendung 73%ig. Schwefels. eine *Verbindung* $C_{33}H_{36}N_2O_6 = C_6H_5\cdot CH : CH\cdot CH(C_{12}H_{14}NO_3)_2$ vom F. 139—140°. — Während Hydrocotarnin von stärkerer als 73%ig. Schwefels. zum Hydrodicotarnin polymerisiert wird (BANDOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1747; C. **97**. II. 495), ist es gegen rauchende Salzs. beständig. — *Hydrohydrastinin* wird schon von 82%ig. Schwefels. zu einer Dibase kondensiert unter gleichzeitiger B. einer Sulfos., worüber noch weiteres mitgeteilt

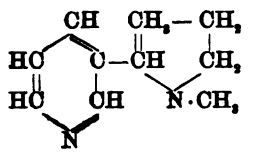
werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2098—2103. 26/9. [3/8.] Organ. Lab. der Techn. Hochsch. Berlin.) STELZNER.

H. Beckurts u. **J. Tröger**, *Über das ätherische Öl der Angosturarinde* (Schluß). Das von Vff. schon früher aus einem inaktiven Anteile des Rohöles mittels Phosphorsäureanhydrid isolierte inaktive *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$ (D^{19}. 0,912; Kp. 255—260°; Brechungskoeffizient $[n]_D$ = 1,50513; bläulichgrünes Öl), für welches Vff. den von ihnen früher für das rechtsdrehende Terpen gebrauchten Namen *„Galipen"* vorschlagen, zeigt, abgesehen von der Farbe und dem optischen Verhalten, in seinen physikalischen Eigenschaften die meiste Ähnlichkeit mit dem Caryophyllen. Mit Bromwasserstoff liefert dasselbe ein fl. Additionsprod. von noch nicht feststehender Zus. — Zur Entscheidung der Frage, wie es kommt, daß man aus dem linksdrehenden Rohöle durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid zu einem rechtsdrehenden Sesquiterpen gelangt, beziehungsweise ob nicht das Essigsäureanhydrid hier invertierend einwirkt, wurden zunächst entsprechende Verss. mit dem Cadinen und dem inaktiven Terpen angestellt; beide Körper zeigten jedoch hierbei in ihrem optischen Verhalten keine Änderung. Weitere Unterss. ergaben, daß bei dem Angosturöl sehr leicht Inversionen eintreten, indem einerseits das linksdrehende Rohöl schon durch die Wärme in ein rechtsdrehendes Öl verwandelt wird, und andererseits Eisessigbromwasserstoff eine Invertierung der rechtsdrehenden Bestandteile in linksdrehende zu verursachen scheint. — Schließlich seien die Bestandteile des Angosturarohöls (linksdrehend, von —43° 15′ bis —50°) noch einmal kurz angegeben: 1. *Galipol* (bisher Galipenalkohol genannt), hydratische Verb. eines Sesquiterpens. — 2. *Cadinen*, $C_{15}H_{24}$, linksdrehendes Sesquiterpen. — 3. *Galipen*, $C_{15}H_{24}$, inaktives Sesquiterpen. — 4. *Pinen*, ein Terpen. Unentschieden bleibt, ob das früher als „Galipen" bezeichnete Terpen eine optisch aktive Modifikation vielleicht des inaktiven Terpens ist, oder ob in diesem rechtsdrehenden Terpen ein Gemisch von optisch aktiven, bezw. auch inaktiven Ölen vorliegt. (Arch. der Pharm. **236**. 401—8. 19/8. Braunschweig. Chem.-pharm. Lab. d. Techn. Hochsch.) WACHTER.

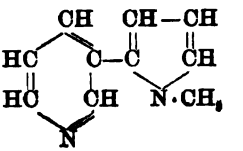
Emil Fromm, *Über Sadebaumöl* (*Oleum Sabinae*). *I. Mitteil.* Bei der Dest. liefert das Sadebaumöl 3 Hauptfraktionen: 1. Bis zu 195° im wesentlichen Terpene, darunter nach S. LEVY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3206) Pinen, 2. von ca. 195 bis 235° Estergemische (vgl. SCHIMMEL & Co., Geschäftsber. Okt. 1895. 39) und 3. bis zu 310° Harze und andere Prodd., darunter jedenfalls auch WALLACH's Cadinen (LIEBIG's Ann. **238**. 82; C. **87**. 788). — Aus den Estern ließ sich das *Sabinolacetat*, $C_{10}H_{15}\cdot O\cdot COCH_3$, herausfraktionieren, ein farbloses, angenehm riechendes Öl vom Kp. 222—224°, das bei der Verseifung den A. *„Sabinol"*, $C_{10}H_{16}O$, ergab. Dieser A., den man leichter aus den Einwirkungsprodd. von alkoh. KOH auf das Sadebaumöl gewinnt, ist bereits von SCHIMMEL & Co. beobachtet, jedoch $C_{10}H_{18}O$ formuliert worden; er ist mit Tanaceton isomer und bildet ein farbloses, angenehm, jedoch schwach riechendes Öl vom Kp. 208—209°; die mit Halogenen und Halogenwasserstoffss. leicht entstehenden Additionsprodd. sind nicht destillierbar. Bei der Einw. stark wasserentziehender Mittel entsteht in heftiger Rk. eine bei 175° sd. Verb., vermutlich ein KW-stoff; k. gesättigte $KMnO_4$-Lsg. oxydiert das Sabinol glatt zur *α-Tanacetogensäure*, $C_9H_{14}O_4$, aus welcher durch Abspaltung von CO, bei 240° eine einbasische *Säure*, $C_9H_{14}O_2$, ein Öl vom Kp. 229°, hervorgeht. — Das Sabinol dürfte bez. seiner Konstitution mit der α-Tanacetogens. eng zusammenhängen; da aber die von TIEMANN und SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3347; C. **93**. I. 97) für diese S. aufgestellte Formel nicht unbestritten geblieben ist (G. WAGNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 885; C. **96**. I. 1067), so hat sich auch für das Sabinol eine sichere Konstitutionsformel noch nicht aufstellen lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2025—31. 26/9. [2/8.] Chem. Univ.-Lab. d. med. Fakultät Freiburg i. B.) STELZNER.

Amé Pictet und **P. Crépieux**, *Über die Hydrierung des Nicotyrins.* Bei der Oxydation des Nicotins (I.) mit Ag_2O (Blau, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2537; C. **94**. II. 787) entsteht das *Nicotyrin* (II.), dessen Konstitution bekannt ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1904; C. **95**. II. 778). Die Rückverwandlung dieser Base in Nicotin durch direkte Addition von 4 Atomen H war nicht durchführbar, da sich bei allen Verss. der Pyrrol- und der Pyridinkern als gleich leicht oder gleich schwer reduzierbar erwiesen; eine teilweise Lösung des Problems gelang jedoch unter Benutzung des Umstandes, daſs der Pyrrolkern leicht J aufnimmt, wie folgt: Nicotyrin liefert mit einer Lsg. von J in verd. NaOH auf Zusatz von Essigs. ein rotes Perjodid;

I.

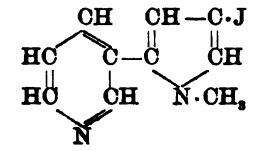


II.

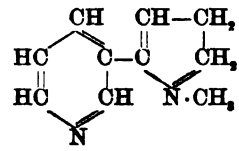


nimmt man dieses in Alkali auf, so scheidet sich das *Jodnicotyrin* (III.) alsbald in farblosen Nadeln ab; die man durch Umkrystallisieren aus W. oder verd. A., auch durch Übertreiben mit Wasserdampf reinigen kann; F. 110°; sll. in $CHCl_3$; ll. in A., Bzl., Ä.; zll. in sd. W.; kaum l. in Lg.; in verdd. Mineralss. mit gelber Farbe l.; die alkoh., mit HCl versetzte Lsg. färbt den Fichtenspan grün. — Pikrat. Gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus W.; F. 124°. — Pt-Salz. Hellgelbe Nadeln aus W.; F. 171° unter Zers. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Hellgelbe, farnkrautähnliche Nadeln; F. 155°. — Jodmethylat. Hellgelbe Nadeln aus Methylalkohol; F. 196—197°. — Jodnicotyrin wird von Zn-Staub + NaOH wieder in Nicotyrin, beim Erwärmen mit granuliertem Zn + verd. Salzs. jedoch in *Dihydronicotyrin*

III.



IV.



(*N-Methyl-α-β-pyridylpyrrolin*; IV.) übergeführt. Farblose, nicotinartig riechende Fl.; Kp. 248° (korr.); leicht und ohne Fluoreszenz in W., A., Ä. l.; die Lsgg. in k. Mineralss. sind farblos, röten sich aber beim Eindampfen an der Luft; entfärbt in schwefels. Lsg. $KMnO_4$ sofort. — Pt-Salz, $C_{10}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ziegelroter, aus mkr. Kügelchen bestehender Nd.; beginnt sich bei ca. 210° zu schwärzen, ist aber bei 300° noch nicht geschm. — Pikrat. Gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln aus W.; F. 156°. — Dijodmethylat, $C_{10}H_{12}N(CH_2J)_2$. Sirup. — Pt-Salz des Dichlormethylats, $C_{10}H_{12}N_2(CH_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Ziegelrote mkr. Kugeln; beginnt sich bei ca. 220° zu schwärzen; schm. bei 240—242° unter Zers. — Das Dihydronicotyrin, durch dessen weitere Reduktion Vff. Nicotin zu erhalten hoffen, ist verschieden von dem *Dehydronicotin* der gleichen Zus., welches Pinner und Wolffenstein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1431; C. **92**. I. 819) durch Dest. des Nicotols oder Pseudonicotinoxyds erhalten haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2018—22. 26/9. [1/8.] Univ.-Lab. Genf.)

Stelzner.

H. Thoms und **M. Wentzel**, *Über Mandragorin.* Aus der Mandragoraswurzel, die als Alraunwurzel auch in der deutschen Sage eine bekannte Rolle spielt, isolierte Clouzel (Union pharm. **1885**. 264) einen Bitterstoff, den er „*Mandragorin*" nannte; diese zuletzt von F. B. Ahrens (Liebig's Ann. **251**. 312; Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2159; C. **89**. I. 845. II. 691) untersuchte Substanz ist bislang für ein selbständiges Alkaloid gehalten worden; Vff. zeigen jedoch, daſs hier kein einheitlicher Körper

vorliegt, sondern, wie besonders die eingehende Untersuchung der Au-Salze erkennen liefs, ein im wesentlichen aus *Hyoscyamin*, $C_{17}H_{23}NO_3$, bestehendes Gemisch, in welchem wahrscheinlich auch Hyoscin, Atroscin und Scopalamin vorhanden sind, Atropin jedoch zu fehlen scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2031—37. 26.9. [25/7*.] Pharm.-chem. Lab. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. de Gramont, *Spektralanalyse nicht leitender Mineralien durch geschmolzenes Salze.* Nach dem (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. I. 1155—57; C. **98**. I. 1154) beschriebenen Verf. wurden die Spektren folgender Mineralien bestimmt, nachdem dieselben zumeist gepulvert und mit Lithium-, teilweise auch mit Natriumcarbonat zum Schmelzen gebracht worden waren: Orthoklas, Cassinit (ziemlich natronreicher Orthoklas), Albit, Oligoklas, Labrador, Anorthit, Petalit, Pollucit, Triphan, Rhodonit, Beryll, Spessartin, Axinit, Garnierit und Titanit. Dieselben zeigten nicht nur meist sehr deutlich die Spektrallinien der Mehrzahl der sie zusammensetzenden Elemente, sondern in den meisten Fällen auch noch die der in ihnen enthaltenen fremden Beimengungen, und zwar oft sogar solcher, die chemisch nicht bestimmt worden sind. Nur Fe, Ni und B entzogen sich der Beobachtung, doch konnte ersteres wieder im Eisenglanz an seinen wesentlichsten Linien nachgewiesen werden. Im Chromeisen wurde das Cr und in der Blende Zn, Ag u. S scharf bestimmt. Zr trat im Zirkon scharf hervor, im Kryolith aber blieb das F selbst bei starken elektrischen Entladungen unsichtbar. Einzelne Carbonate zeigten das vollständige Spektrum von Ca, Mg und Sr. Die Sulfate der alkal. Erden (Gips, Cölestin und Schwerspat) zeigten die wesentlichsten Linien ihrer Metalle, das Wahrnehmen des S-Spektrums aber verursachte gröfsere Schwierigkeiten. (Bull. Soc. franç. Minéral. **21**. 94—131; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 742—46.) HAZARD.

H. S. Washington, *Sölvsbergit und Tinguaït der Essex County, Mass. Glaukophansölvsbergit* bildet am Nordostende von Cape Ann einen vier Fufs mächtigen Gang im Granit. Das parallel zu den Salbändern abgesonderte Gestein ist dunkelbläulichgrau, feinkörnig, frei von Einsprenglingen, mit D^{22}. 2,703. U. Mikr. bemerkt man Alkalifeldspat, Quarz, blaue Hornblende holokrystallin zu mikrogranitischer Struktur vereint, daneben accessorisch Titanit, Cordierit, Apatit und ein nicht bestimmtes Mineral. Die Analyse führt auf die unter 1. angegebenen Werte, nach denen die mittlere Acidität, der hohe Alkali-, besonders Na_2O-Gehalt, der ziemlich hohe FeO- und der niedrige MgO-, sowie CaO-Gehalt charakteristisch sind. Als mineralische Zus. berechnet Vf. 13,8 Glaukophan, 10,6 Riebeckit, 39,0 Albit, 29,8 Orthoklas, 4,3 Quarz, 1,9 Titanit, 0,3 Cordierit und 0,3 Apatit. — Des Vergleiches wegen wird gleichfalls blaue Hornblende führender Granit von Quincy, Mass., herangezogen. Die chemische Analyse 2. erweist die höhere Acidität, während die Fe_2O_3- und FeO-Mengen durch die Hornblende bestimmt sind. Als mineralische Zus. ergiebt sich: 12,3 Riebeckit, 2,0 Glaukophan, 27,7 Albit, 27,2 Orthoklas, 30,2 Quarz, 0,6 accessorische Gemengteile. — *Analcimtinguaït* bildet einen den Granit u. Labradoritporphyrit von Pickards Point, südlich von Singing Beach, Manchester, durchsetzenden Gang. Grünlichgrau bis grünlichschwarz, aphanitisch mit spärlichen weifsen Feldspateinsprenglingen, schwach glänzend. D^{22}. 2,474. U. Mikr. sieht man Ägirinnadeln u. -körner, sowie Feldspatnadeln u. -krystalle in einer farblosen, gewöhnlich isotropen, lokal auch schwach doppelbrechenden Grundmasse liegen. Letztere besteht aus Nephelin und Analcim, den Vf. bei der vollkommenen Frische des Gesteins als primär annimmt. Die Analyse 3. macht folgende mineralische Zus. wahrscheinlich: 10,2 Ägirin, 3,3 Pyroxen, 17,3 Orthoklas, 20,9 Albit, 10,9 Nephelin, 37,4 Analcim.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
1.	64,28	0,50	15,97	2,91	3,18	Sp.	0,03	0,85
2.	73,93	0,18	12,29	2,91	1,55	Sp.	0,04	0,31
3.	56,75	0,30	20,69	3,52	0,59	Sp.	0,11	0,37

	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5	SO_3	Cl	Summe
1.	7,28	5,07	0,20	0,08	—	—	100,33
2.	4,66	4,63	0,41	—	—	—	100,91
3.	11,45	2,90	3,22	—	Sp.	0,28	99,92.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **6**. 176—87.) HAZARD.

W. M. Foote, *Über das Vorkommen von gediegenem Blei mit Roeblingit, gediegenem Kupfer und anderen Mineralien zu Franklin Furnace.* Das gediegene Blei bildet ebenso wie das gediegene Kupfer kleine Flitterchen und Blättchen in dem Bleisilikat. Aufserdem fanden sich kleine, unregelmäfsige Massen gediegenen Bleies von 1—2 mm Durchmesser mit Granat u. braunem Roeblingit vereinigt. Das Vorkommnis erinnert an das von Långban in Schweden, wo gediegen Blei neben Ganomalit gefunden wird. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **6**. 187—88.) HAZARD.

A. de Schulten, *Künstliche Darstellung von Periklas durch einen neuen Prozefs.* Durch Erhitzen von 200 g Ätzkali mit 8—9 g Magnesia auf Rotglut im Silbertiegel, langsames Abkühlen, Digerieren mit Chlorw. u. Auswaschen mit verd. Salzs. erhielt Vf. Periklaskrystalle mit 99,92% MgO und Spuren von FeO. D^{15}. 3,566. In k. SS. äufserst langsam l. (Bull. Soc. franç. Minéral. **21**. 87—88.) HAZARD.

E. Hussak u. **G. T. Prior**, *Derbylit.* In den Sanden der Zinnoberlagerstätten von Tres Crozes, Tripuhy bei Ouro Preto, Minas Geraes (Brasilien) mit Lewisit vergesellschaftet vorkommende, von Muskovit umhüllte, also wohl aus zerfallenem Muskovitschiefer der Umgebung herrührende, 2—3 mm lange, rhombische Krystalle mit {110}, {100} und {001}, 0,966 12 : 1 : 0,550 25. Durchkreuzungszwillinge wie beim Staurolith. Pechschwarz, auf den Prismenflächen glatt und glänzend, auf den Makropinakoïdflächen hingegen runzelig. Härte ungefähr 5, D. 4,529—4,51, optisch zweiaxig, schwach pleochroitisch, in SS. unl., durch Kaliumsulfat aufschliefsbar, in der Phosphorsalzperle erhält man die Titanrk. Die Analyse ergab:

Sb_2O_5	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
24,19	34,56	3,50	3,17	33,10	0,32	0,76	0,28	0,5	99,38,

somit die Formel $FeO \cdot Sb_2O_5 + 5\,FeO \cdot TiO_2$. (Bull. Soc. franç. Minéral. **21**. 133—34.) HAZARD.

G. Friedel, *Dichter Muskovit.* In Montrambert (Loire) wurde aus dem Liegenden der Steinkohlenformation ein Sericitschiefer zu Tage gefördert, welcher im Kontakt mit den ihm zwischengelagerten Quarzknauern sich durch kompakten, erdigen Habitus, grüngelbliche Farbe und völlige Durchsichtigkeit im feinverteilten Zustande auszeichnet. Das Mineralaggregat besitzt ungefähr die Härte des Kalkspats und den fettglänzenden Bruch, sowie die Zähigkeit des Nephrits. D^{15}. 2,783. Die Analyse ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
45,77	37,70	1,98	0,95	0,89	0,75	7,66	4,51	100,21.

Diesen Werten entspricht die Formel $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot RO$, worin $R = {}^2/_3H_2 + {}^1/_3K_2$, Na_2, Mg, Ca. Es liegt also, wie schon die mkr. Diagnose andeutete, ein Muskovit vor. (Bull. Soc. franç. Minéral. **21**. 135—37.) HAZARD.

E. Cumenge, *Die Kupferlagerstätte von Inguaran im Staate Michoacan (Mexiko).* Nach dieser Mitteilung wesentlich technischen Inhalts gehört das uralte, aufserordentlich ergiebige, zur Zeit aber noch in der primitivsten Weise verhüttete Kupfererz-

vorkommen einem 700—800 m breiten, auf 8—10 km Länge verfolgbaren feinkörnigen Granit an, welcher einen Granitstock von einem jungvulkanischen Gestein (Andesit) scheidet und von zahlreichen Bruchlinien breccienartig zertrümmert worden ist. Das mit spärlichen Quarz- und Calcitkrystallen das Bindemittel dieser Breccie bildende Erz ist Kupferkies, begleitet von Buntkupfererz und Kupferglanz. Wegen der fast völligen Abwesenheit von Eisenglanz läfst sich nach dem noch immer üblichen roben Verf. ein arsen- und antimonfreies Anreicherungsprod. mit 32—33% Cu erzielen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **21**. 137—42.) HAZARD.

G. La Valle, *Einige neue Kobalt- und Nickelmineralien der Provinz Messina.* Auf aus Limonit, Malachit und einer gelben, erdigen, mehr oder minder leicht zerreiblichen M. bestehenden Stufen, welche in der Nähe des Pizzo Cipolla der Monti Peloritani von dolomitischen Kalken gebrochen waren, fand sich stellenweise ein Überzug von karmoisinroter Farbe, der sich u. Mikr. als aus faserigen, perl- bis glasglänzenden, augenscheinlich monoklinen Kryställchen bestehend erwies und auf Grund seiner krystallographischen Beschaffenheit u. der charakteristischen Färbung der Boraxperle als Kobaltblüte (Erythrin) angesprochen wird. Mit diesem Mineral vergesellschaftet traten da und dort flockige, schön apfelgrüne Kügelchen mit einem Anflug oder einer Patina von rein indigoblauer Farbe auf. Die Substanz der ersteren ergab sich auf Grund der chemischen Rkk. als Annabergit u. mag von der Zers. kobalt- u. nickelhaltiger Pyrite herrühren. Die indigoblaue M. dürfte Symplesit sein. Spärlich fand sich bei allen den genannten Mineralien noch eine körnige oder globuläre amorphe Substanz, deren chemische Rkk. auf Asbolan (Kobaltmanganerz) schliefsen lassen. Entsprechende Mineralkombinationen wies Vf. noch an zwei anderen Orten nach. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7**. II. 68—71.) HAZARD.

J. H. van't Hoff u. **T. Estreicher-Rozbierski**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers.* Die beiden niederen Hydrate, welche sich zwischen den Reichardtit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1898**. 387; C. **98**. II. 556) u. den Kieserit einschieben, werden einer genauen Unters. unterworfen. Das *Magnesiumsulfatpentahydrat* mufs sich ebenso wie das folgende bilden, da die Maximaltension des Krystallw. im Hexahydrat bei 25° diejenige von der gesättigten Lsg. im Krystallisationspunkt übersteigt. Liefs man eine Lsg. von Magnesiumsulfat u. -chlorid im Thermostaten über Schwefels. langsam einengen, so erschien zunächst das wasserhelle Heptahydrat; wenn dann 1000 H_2O, 73 $MgCl_2$, 15 $MgSO_4$ vorhanden waren, entstand das Hexahydrat, u. verschwand das Heptahydrat. Hierauf stieg der Magnesiumchloridgehalt, u. schliefslich entstand unter Aufzehrung des Hexahydrats das Pentahydrat, welches, mit A. gewaschen, dem Gips sehr ähnliche, chlorfreie Krystalle bildete. Auf Kosten dieser gipsähnlichen Krystalle bildeten sich bei Fortführung des Vers. schöne sechseckige Tafeln mit 37,5% W., die also genau die Zus. von *Magnesiumsulfattetrahydrat* hatten. Dieses Hydrat erwies sich als beständig, auch nachdem der Magnesiumchloridgehalt sein Maximum erreicht hatte, wie denn auch in einer Mischung von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ nach mehreren Monaten kein Feuchtwerden eintrat. Die Resultate werden in folgender Tabelle vereinigt:

Sättigung an:	H_2O	$MgCl_2$	$MgSO_4$
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1000	—	58
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ . .	„	73	15
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ . .	„	$84^1/_2$	9
$MgSO_4 \cdot 5H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ . .	„	$88^1/_2$	$7^1/_2$
$MgSO_4 \cdot 4H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . .	„	$101^1/_2$	$5^1/_2$
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	„	106	—

(Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1898**. 487—90.) HAZARD.

J. H. van't Hoff und **W. Meyerhoffer**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers.* Die qualitativen, Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1898**. 387 veröffentlichten Resultate werden in der vorliegenden Arbeit quantitativ erhärtet, u. zwar wird zunächst die Umrandung des Sättigungsfeldes untersucht. Hier ist als erster Fall der zu nennen, daſs Lagg. bei Sättigung an Chlornatrium nur noch ein einziges zweites Salz enthalten u. daran gesättigt sind, während als zweiter der in Betracht kommt, bei dem mit Chlornatrium gesättigte Lagg. noch zwei andere Salze enthalten. Die Resultate der ganzen Versuchsreihe werden tabellarisch zusammengefaſst, und zwar sind die angeführten Lagg. an Chlornatrium gesättigt und daneben an den in der ersten Columne angeführten Salzen; sie enthalten neben 1000 Mol. W. die in Molekülen oder Doppelmolekülen in den anderen Columnen angegebenen Salzmengen. Letztere sind derart umgerechnet, daſs das Natrium in erster Linie als Chlorid und, bei genügender Chlormenge, der Rest als Sulfat veranschlagt ist. Das Übrige ist als Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat angeführt. Diese Annahme, welche nicht der Wirklichkeit zu entsprechen braucht, ist im Interesse der die Arbeit abschlieſsenden graphischen Darst. des Krystallisationsvorganges gemacht:

	Na_2Cl_2	$MgCl_2$	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$MgSO_4$
I. Sättigung an zwei Salzen:					
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$2^1/_2$	103 (24,9°)	—	—	—
KCl	$44^1/_2$	—	$19^1/_2$	—	—
Na_2SO_4	51	—	—	$12^1/_2$	—
II. Sättigung an drei Salzen:					
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und Carnallit	1	$103^1/_2$ (25°)	$^1/_2$	—	—
Carnallit und KCl	2	$70^1/_2$	$5^1/_2$	—	—
KCl und Glaserit	44	—	20	$4^1/_2$	—
Glaserit und Na_2SO_4	$44^1/_2$	—	$10^1/_2$	$14^1/_2$	—
Na_2SO_4 und Astrakanit	46	—	—	3	$16^1/_2$
Astrakanit und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	26	7	—	—	34
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ u. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	$10^1/_2$	53	—	—	15
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$ u. $MgSO_4 \cdot 5H_2O$	2	$83^1/_2$	—	—	9
$MgSO_4 \cdot 5H_2O$ u. $MgSO_4 \cdot 4H_2O$	1	86	—	—	8
$MgSO_4 \cdot 4H_2O$ u. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1	102	—	—	5

(Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1898**. 590—97.) HAZARD.

O. A. Derby, *Der Meteorit von Bendegó.* (Die krystallographisch-mineralogischen Notizen von E. HUSSAK, die chemischen von G. FLORENCE.) Der 5360 kg schwere Stein weist mit Rost bedeckte Absonderungsflächen auf, auf denen WIDMANSTÄTTEN'sche Figuren zu sehen sind. Aus den Rissen schwitzt Eisenchlorid aus. REICHENBACH'sche Lamellen sind selten, die Troilitknollen meist nach 0, seltener nach ∞0∞ angeordnet. Der Troilit ergab 33,24% S, 62,51% Fe und 5,26% Unl. (Chromit, Daubreelith, Schreibersit). Cohenit ist meist um den Troilit zusammengehäuft und von Kamazit umwickelt. Er bildet Gruppen regulärer Krystalle und hatte die Zus. 1. Der Kamazit enthält viel Rhabdit und Schreibersit und lieferte die Analyse 2. Tänit ist wenig vorhanden. Ein Gemenge von Schreibersit und Rhabdit, an welch' letzterem HUSSAK verschiedene tetragonale Formen maſs, hatte die Zus. 3. Ein spezifisch leichteres, mit kohligen Substanzen und etwas Rhabdit gemischtes, schwammiges Phosphornickeleisen konnte nicht näher untersucht werden. Schwarze, magnetische, in verd. HCl swl. Kügelchen werden als geschm. Phosphornickeleisen angesprochen, auſserdem wird ein Hypersthenkrystall untersucht u. wird versucht, die Schraffierung des Kamazits mit einer Zwillingslamellierung zu erklären. Am Chromit beobachtete HUSSAK eine gröſsere Anzahl von Formen.

	Fe	Ni Co	Cu	Sn	C	P	Rückstand	Schreibersit
1.	86,40	2,09	—	—	6,39	—	—	5,72
2.	93,06	6,83	—	—	Sp.	Sp.	0,33	—
3.	52,42	33,51	0,25	Sp.	—	15,09	—	—

(Arch. d. mus. nac. d. Rio de Janeiro **9**. 89—184; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 27—28. Ref. LINCK.) HAZARD.

Analytische Chemie.

H. A. D. Jowett und **F. H. Carr**, *Über eine neue Form des Nitrometers für Stickstoffbestimmungen nach der absoluten Methode.* (Fig. 41.) Der Hahn *B* wird so gestellt, daſs die Kalilauge in ein untergestelltes Gefäſs abfliefsen kann, wenn Stickstoff eintritt. Wenn man ablesen will, wird der Hahn so gestellt, daſs die beiden Röhren in Verb. stehen. Man kann das Gas leicht mit Kalilauge waschen, indem man aus dem Trichteraufsatz die Fl. herabfliefsen läſst. Dadurch wird es ermöglicht, dem Meſsrohr kleinen Durchmesser zu geben, so daſs die Ablesungen genauer werden, ohne daſs man fürchten muſs, daſs die kleine Menge Kalilauge zu schnell mit Kohlens. gesättigt wird. Man kann unter etwas vermindertem Druck arbeiten und das Gefäſs für weitere Unterss. in andere Gefäſse überführen. (Chem. News **78**. 97. 26/8.) BODLÄNDER.

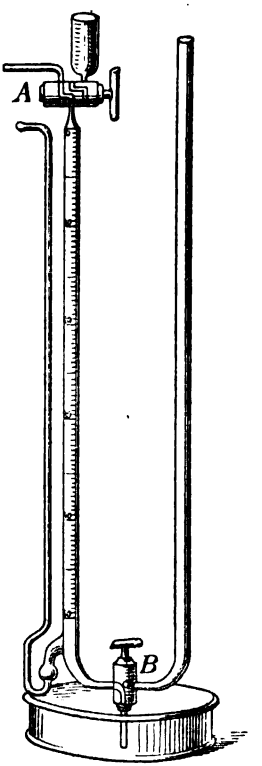


Fig. 41.

Thomas Gray, *Die Reduktion von Stickoxyd durch Kupfer mit besonderer Berücksichtigung der Dumas'schen Methode der Stickstoffbestimmung.* In zahlreichen Verss., in denen besonders dargestelltes Stickoxyd oder das bei der Verbrennung von Acetanilid, Harns., m-Dinitrobenzol oder Hippurs. entstandene Gasgemisch über h. Kupfer geleitet wurde, ergab sich, daſs das Stickoxyd auch bei sehr groſser Geschwindigkeit des Gasstromes durch h. Kupferblech vollständig reduziert wird. Nur in einzelnen Fällen, namentlich bei ungenügender Erhitzung des Kupfers, entgeht etwas Stickoxyd der Reduktion. Die Angaben von HEMPEL, PFLÜGER, O'SULLIVAN u. MURNER, daſs bei der Stickstoffbestimmung nach DUMAS zuweilen das als Stickstoff gemessene Gas Stickoxyd enthält, und daſs dadurch beträchtliche Fehler verursacht werden, kann nur darauf zurückgeführt werden, daſs in diesen Fällen das Kupfer nicht genügend erhitzt worden war. Bei der ursprünglichen DUMAS'schen Methode sind niemals Fehler aus dieser Ursache bemerkt worden, sondern nur bei der Verbrennung im Vakuum. Es mag sein, daſs dünne Verbrennungsröhren hier nicht genügend erhitzt werden konnten, ohne daſs sie zusammenfielen, und daſs deshalb unreduziertes Stickoxyd das Kupfer passierte. Häufig gebrauchtes und wieder reduziertes Kupfer wirkt besser als frisches Metall. Wenn man die Luft durch Kohlendioxyd austreibt, giebt die Stickstoffbestimmung immer gute Resultate, wenn

man folgende Vorsichtsmafsregeln beobachtet: Man verwendet eine 5 Zoll lange Spirale aus Kupferblech, die so dicht gerollt ist, dafs sie nur mit Mühe in das Rohr gebracht werden kann. Man erhitzt die Spirale sehr stark u. unterbricht die Kohlensäureentw., während die Verbrennung im Gange ist, um nicht das Stickoxyd zu stark zu verdünnen u. dadurch der Einw. des Kupfers zu entziehen. (J. Soc. Chem. Ind. 17. 741—43. 31/8. Scottish Section.) BODLÄNDER.

J. L. C. Eckelt, *Phosphorwasserstofffeststellung.* Der App. (Fig. 42) soll auf einfache Weise den Nachweis von PH_3 im Acetylengas ermöglichen und besteht aus einem Glascylinder, dessen eines Ende rund zugeschmolzen ist, während das andere mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die Bohrungen gehen zwei Rohre zum Zu- und Ableiten des Gases. Die durch die Mitte des Cylinders gehende dünne Stange ist oben federartig umgebogen. Vermittels der Federn werden Silbernitratpapierstreifen unter der Glasglocke befestigt. Das durch eine Kalilsg. (Absorption von H_2S) gewaschene und durch den App. geleitete Acetylengas ruft bei einem Gehalt von minimalen Mengen PH_3 eine Schwärzung des Silberpapiers hervor. Der App. wird angefertigt von M. KÄHLER und MARTINI, Berlin. (Z. f. angew. Ch. 1898. 811. 30/8.) v. SODEN.

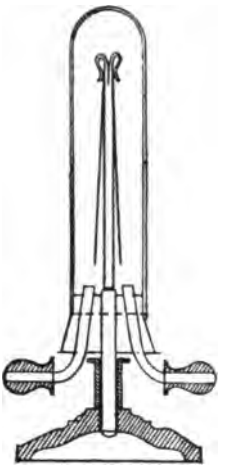


Fig. 42.

Henri Moreigne, *Modifikation des Verfahrens von Mörner und Sjöqwist zur Bestimmung des Stickstoffs im Harnstoff oder des Harnstoffs.* Das Verf. von MÖRNER und SJÖQWIST wird vereinfacht, wenn man, anstat den N im Verdampfungsrückstand nach KJELDAHL zu bestimmen, den Harnstoffstickstoff mittels einer alkal. Natriumhypobromitlsg. im Ureometer ermittelt. Vf. beschreibt das einzuschlagende Verf. genauer und legt die Vorzüge dieser Veränderung dar. Doch dauert auch das so vereinfachte Verf. noch länger als die Bestimmung mittels Phosphorwolframsäure. (J. Pharm. Chim. [6] 8. 193—97. 1/9.) HESSE.

Henry Moreigne, *Volumetrische Bestimmung des Stickstoffs im Harnstoff oder des Harnstoffs mittels einer alkalischen Natriumhypobromitlösung nach der Behandlung des Urins, 1. mit Phosphorwolframsäure, 2. mit basischem Bleiacetat und Phosphorwolframsäure.* Ein direkt mit einer alkal. Natriumhypobromitlsg. behandelter Harn ergiebt eine Menge N, welche zwischen der Menge des Harnstoffstickstoffs und der des Gesamtstickstoffs liegt. Dieser Fehler rührt von der Ggw. einer Anzahl von Verbb. her, welche bei der Einw. des Hypobromits zum Teil ganz, zum Teil unvollständig den N abgeben. Auch der mit Pb-Acetat gereinigte Harn enthält noch Ammoniaksalze. Vf. hat früher (Inaug. Dissert. Paris, 1895) diese Frage eingehender untersucht und die Reinigung des Harns mittels Phosphorwolframs. und HCl vorgeschlagen. Neuerdings hat Vf. ein anderes Verf. zur Entfernung der N-haltigen Extraktivstoffe ausgearbeitet, bei welchem nach einander basisches Pb-Acetat und Phosphorwolframs. benutzt werden. Vor Beschreibung dieses neuen Verf. legt Vf. dar, welche Stoffe bei der Einw. der Phosphorwolframs. aus dem Urin entfernt werden: Creatin, Creatininbasen, Peptone, Leukomaine, Albumosen, Albuminoide werden als Phosphorwolframate ausgefällt; Sarcin und Xanthin werden sowohl durch Pb-Acetat als durch Phosphorwolframs. gefällt; Leucin und Tyrosin, welche nur in einigen, pathologischen Harnen vorkommen, werden durch beide Mittel nicht gefällt, aber auch von Natriumhypobromit nicht angegriffen. Ammoniaksalze werden durch

Phosphorwolframs. gefällt. Zur Fällung der Harns. genügt die HCl der Lsg. Antipyrin wird durch Pb-Acetat nicht, wohl aber durch Phosphorwolframs. ausgeschieden (Forts. folgt). (J. Pharm. Chim. [6] 8. 197—200. 1/9.) Herter

Richard K. Meade, *Eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung von Kupfer.* Vf. bestimmt das Kupfer volumetrisch mittels Permanganat in folgender Weise: Das Kupfer wird in Schwefels. gel. oder seine Lsg. mit Schwefels. verdampft. Die freie S. wird zum Teil mit NH_3 neutralisiert, die warme Lsg. mit schwefliger S. versetzt und in geringem Überschusse Sulfocyankalium oder -ammonium hinzugegeben. Das gefällte Sulfocyankupfer wird über Asbest filtriert, Nd. und Filter in einem Becherglase mit einer Lsg. von KOH oder NaOH erhitzt; dabei tritt folgende Umsetzung ein:

$$2CuSCN + 2KOH = Cu_2(OH)_2 + 2KSCN.$$

Nach dem Filtrieren und Waschen mit h. W. werden Nd. und Filter in das gleiche Becherglas wieder zurückgebracht, Eisenchlorid oder Ferrisulfat und etwas verd. Schwefels. hinzugefügt, unter Umrühren erwärmt, bis sich sämtliches Kupferoxydul gel. hat. Dabei reduziert das Kupferoxydul einen ihm äquivalenten Teil Ferrisalz zur Ferrostufe nach folgendem Schema:

$$Cu_2O + Fe_2Cl_6 + 2HCl = 2CuCl_2 + 2FeCl_2 + H_2O.$$

Die Lsg. wird mit W., dem etwas verd. H_2SO_4 und $FeCl_3$ oder $Fe_2(SO_4)_3$ zugesetzt ist, gewaschen und dann mit Kaliumpermanganat titriert. Das dem Permanganat äquivalente Eisen giebt, mit dem Faktor 1,125 multipliziert, das Gewicht des Kupfers an. — Anstatt schwefliger S. eignet sich zur Reduktion des Kupfers auch Ammonium- oder Natriumdisulfit. Ggw. von As, Sb, Bi, Zn u. a. stört nicht die Fällung des Cu. Die zur Lsg. des Sulfocyankupfers zu verwendende KOH darf nicht zu kons. sein, Vf. benutzte $^1/_2$ N.-KOH. — Vf. bringt Beleganalysen für die Genauigkeit seiner Methode, indem er zum Vergleich auf elektrolytischem Wege das Cu bestimmte. Das Verf., schnell ausführbar, erwies sich als genau genug und ist nach Ansicht des Vf.'s dem Cyan- oder Jodverf. vorzuziehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 610—13. Aug. [2/5.] Chem. Lab. Lafayette College. Easton. Pa.) Roth.

F. A. Gooch u. **J. T. Morton**, *Jodometrische Bestimmung des Molybdäns.* Der von Friedheim und Euler angegebene Prozeſs zur Bestimmung der Molybdäns. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2066), nach welchem l. Molybdate im Bunsen'schen Destillierapp. mit Jodkalium und Chlorwasserstoffs. behandelt werden, erfuhr von Gooch u. Fairbanks (Am. J. Science, Silliman [4] **2**. 156) einige Einschränkungen, denen Friedheim (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2931) und Euler (Z. anorg. Ch. **15**. 454) zu begegnen suchten. Infolgedessen stellten die Vff. eine erneute Prüfung an; arbeiteten mit möglichst reinem Material und gelangten zu denselben Resultaten wie früher, daſs nämlich der Prozeſs in wesentlicher Weise durch die atmosphärische Luft beeinfluſst und die Molybdäns. unvollkommen reduziert wird. Wie diesen Schwierigkeiten zu begegnen ist, haben die Vff. früher (Am. J. Science, Silliman [4] **2**. 156) dargethan. (Am. J. Science, Silliman [4] **6**. 168—75.) Hazard.

C. Posner, *Untersuchungen über Nährpräparate.* Vf. benutzt zur Differenzierung von organotherapeutischen Präparaten das Ehrlich-Biondi'sche Dreifarbengemisch; aus dem Eintreten bestimmter Färbungen glaubt er, Rückschlüsse auf die Gegenwart von Albuminaten, von Nuclein, von Blutfarbstoff ziehen zu können. Die genannte Färbung erwies sich auch brauchbar für die Unters. von Nährstoffen, welche jetzt in verschiedener Form für die Ernährung Kranker und Schwacher in den Handel gebracht werden. Handelt es sich um unl. Pulver, so versetzt man im Zentrifugierglase eine kleine Menge des Pulvers mit etwas W. und einigen Tropfen der Farblsg., schüttelt kräftig durch, entfernt die nicht gebundenen Farbteile durch Auswaschen

und untersucht den Bodensatz mikroskopisch, welche Färbung er angenommen hat. Man kann sich auch anderer Farbengemische bedienen, z. B. Lichtgrün-Neutralrot. Neutralrot ist gut zu verwerten, um die Proteïnstoffe zu färben, sobald man auf Differenzierungen verzichten will. Vf. berichtet über die Anwendung der Färbungsanalyse für die Untersuchung von Mehlpräparaten. Die Stärkekörnchen bleiben ungefärbt, im übrigen tritt eine mehr oder weniger intensive Färbung ein, die je nach der Art des Mehles, sowie nach der Feinheit desselben erheblichen Schwankungen unterliegt. Die natürlichen Mehlpräparate, ebenso wie die künstlichen nehmen bei der „Biondifärbung" einen vorstechend grünen Farbenton an, der beim Weizen mit etwas Rot gemischt, bei Roggen fast rein, bei Hafer viel bunter ist. Die Färbung ist um so intensiver, je mehr das Mehl noch mit Schalenteilchen gemengt ist; die Kleie erscheint dunkelgrün, und zwar haftet die Färbung an den Zellen, im Zellmembran und -inhalt der Schalen- und der sogen. Kleberzellen, so daſs man aus ihr einen Schluſs auf den Proteïngehalt ziehen kann. Ein Vergleich mit der N-Bestimmung ergab eine genaue Übereinstimmung in der Reihenfolge. Die Eiweiſskörper der äuſseren Schichten, welche die grüne Rk. geben, sind durch ihren Phosphorgehalt und ihre Schwerverdaulichkeit ausgezeichnet u. stehen vielleicht den Nucleïnen nahe. Echter Weizenkleber reagiert rot. Durch die Farbanalyse läſst sich demnach bei den künstlichen Mehlpräparaten feststellen, inwieweit das Eiweiſs freiliegt oder an die erwähnten zelligen Elemente gebunden ist. Im Aleuronat ist keine Bindung des Eiweiſses an Zellen vorhanden, dasselbe liegt frei ohne Holzfaserumhüllung.

Die Unters. der Mehlpräparate kann man neben dieser die Eiweiſskörper angebenden Färbung noch vervollständigen durch die Jodfärbung der Stärke und die Osmiumfärbung des Fettes. — Schwieriger liegt die Analyse bei den in k. W. lösl. Eiweiſspräparaten, die man zuerst unlöslich machen muſs. Die verschiedenen Fällungsmittel sind dabei nicht ohne Einfluſs auf die Farbenrk. Am besten scheint noch der Sublimatalkohol zu sein. Für die Somatose und Sanose hat Vf. daher keine reinen Resultate erhalten. Wesentlich besser waren sie bei den unl. Präparaten der Caseïnreihe. Das Eucasin u. die Nutrose nehmen die Färbung glatt an, u. zwar das Grün und Blau, wie es den Pseudonucleïnen zukommt. Auch das Tropon nimmt die Färbung gut an; es färbt sich schön rot. Eingehendere Mitteilungen werden folgen. (Berl. klin. Wchschr. **35**. 659—61. Berlin.) PROSKAUER.

Kiamil Mazhar, *Die Reagenzien auf Cottonöl.* Für den Nachweis von Cottonöl ist nur das Reagens von HALPHEN (Amylalkohol und CS_2 mit S gesättigt) verläſslich und allen anderen Reagenzien auf Cottonöl: HNO_3, HIRSCHSOHN'sches und BECCHI'sches Reagens, vorzuziehen. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 214—15. 1/9.) HESSE.

O. Klein, *Beitrag zur Kenntnis des Olivenkernöles.* Vf. fand, daſs die bisher dem Olivenkernöl zugeschriebenen physikalischen u. chemischen Eigenschaften nicht diesem, sondern dem *Bagassenöl* zukommen, daſs das Olivenkernöl in seiner Zus. u. seinen Eigenschaften dem Olivenöl sehr nahe steht. Da das Kernöl, wenn die nötigen Vorsichtsmaſsregeln beim Aufbewahren beobachtet werden, auch ebenso haltbar ist, wie das Olivenöl, kann es diesem ruhig beigemischt sein, und man kann folglich die Oliven mit den Kernen zermalmen. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 847—50. 13/9. Landw. Vers.-Stat. Lissabon.) ROTH.

F. Voigtländer, *Über die Beurteilung des amerikanischen Schmalzes.* Das amerikan. Schmalz hat für die Volksernährung in Deutschland eine gröſsere Bedeutung erlangt, als die Margarine. Infolge der in dem gröſsten Umfange betriebenen Fälschungen, wie andererseits der wenig bekannten Beschaffenheit des amerikan. Schmalzes ist dasselbe groſsem Miſstrauen und oft ablehnender Beurteilung seitens der Chemiker ausgesetzt. Vf. geht auf die Unterschiede des amerikanischen und

deutschen Schmalzes näher ein. Während letzteres, das etwa 50% Schmalzöl enthält, eine Jodzahl zwischen 70 und 75 aufweist, beträgt die Jodzahl des amerikan. Schmalzes wegen seines gröfseren Gehaltes an höheren, der Ölsäurereihe angehörigen SS. 88. Die Unterschiede der beiden Schmalzsorten sind zunächst der Verwendung anderer Schweinerassen und der verschiedenartigen Ernährungsweise der Mastttiere in Nordamerika zuzuschreiben, da, wie Vf. ausführt, die Nahrung einen Einfluſs auf die Konsistenz des Fettes ausübt. Vf. bespricht die verschiedenen Methoden, die bei der Unters. des Schmalzes benutzt werden, und macht auf folgende Erstarrungsprobe aufmerksam, die im Handel vielfach verwandt wird: In einer kleinen Blechschachtel von 8 cm Durchmesser u. 2 cm Höhe werden etwa 30 g Schmalz über freiem Feuer vollständig geschm. Nach dem Erkalten läſst man die Probe in kühler Zimmertemperatur 12—24 Stdn. stehen. Bei dem Streichen mit dem Messer zeigt reines Schmalz sehr blanke, feinkörnige Schnittflächen mit einem atlasseidenen Glanz. Schmalz dagegen, welches einen Zusatz von Pflanzenöl erhalten hat, der wiederum zwecks Erhärtung einen Zusatz von Talg oder Talgstearin bedingt, oder auch solches, welches ohne Pflanzenöl nur einen Zusatz von Talg hat, sieht viel rauher u. stumpfer aus. — Eine geschickte Fälschung läſst sich auf chemischem Wege bisher kaum nachweisen, Vf. hält es zur Zeit nicht für angebracht, eine bestimmte Jodzahl für amerikan. Schmalz aufzustellen, sondern die Beurteilung einer Probe abhängig zu machen von der Gesamtanalyse (Bevorzugung des Nachweises von Talg) unter besonderer Berücksichtigung der spezifischen äuſseren Eigenschaften. — Vf. wendet sich noch gegen die Ausführungen SCHLEGEL's, die zur Aufstellung der in der Jahresversammlung der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie im Jahre 1897 angenommenen Leitsätze über die Beurteilung amerikan. Schmalzes dienten, u. giebt eine Darst. der Lage des gegenwärtigen Schmalzmarktes. Danach werden drei Sorten von Amerika eingeführt: 1. Choice western Steam (rohes Schmalz). — 2. Pure Lard (raffiniertes Schmalz). — 3. Neutral Lard (Flohmenschmalz). Letztere Sorte wird fast ausschliefslich bei der Margarinefabrikation verwendet. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 857—64. 13/9. Hamburg.) ROTH.

Eyvin Wang, *Über die quantitative Bestimmung des Harnindicans. Vorläufige Mitteilung.* Je nach dem Indicangehalte werden 25—300 ccm Harn mit einer 20%ig. Lsg. von Bleizucker gefällt, das Filtrat wird nach Vermischen mit dem gleichen Volum des OBERMAYER'schen Reagenzes (1 l konz. Salzs. D. 1,19 u. ca. 2 g Eisenchlorid) mit Chlf. wiederholt ausgezogen und der nach Abdestillieren des Chlf. bleibende Rückstand 24 Stunden mit 3—4 ccm konz. Schwefels. digeriert. Nach dieser Zeit wird diese Lsg. in W. gegossen und mit Permanganatlsg. entsprechend folgender Gleichung titriert:

$$5C_{16}H_{10}N_2O_2 + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 = 5C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 6H_2O.$$

Von der benutzten Permanganatlsg. entspricht 1 ccm = 0,00015 g Indigo. Der Indigotitre wird durch Multiplikation des Oxalsäurewertes der Titrierlsg. mit 1,04 erhalten. Beim Ende der Rk. wird die Fl. gelblich bis ganz farblos. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 406—10. 23/8. [9/6.] Christiania. Pharmakol. Inst.) SIEGFRIED.

William Borel und **H. W. de Blonay**, *Bestimmungen des Tannins in den Eichenrinden des Kantons Genf.* Es wurde untersucht, in welchem Alter die Bäume die an Tannin reichsten Rinden geben, und welchen Einfluſs das Lichten der Baumbestände auf die Tanninbildung übt. Zur Bestimmung des Tannins dient die Methode von JEAN. Danach titriert man die Auszüge mit Jod vor und nach der Ausschüttelung des Tannins durch Hautpulver. Die Differenz an verbrauchtem Jod wird mit einem Faktor multipliziert, der sich aus dem Jodverbrauch reiner Digallusa. ergiebt.

Die Rinden stammten von Stämmen von Quercus pedonculata, die auf einem 430 m hohen Terrain auf schwerem Gletscherthonboden wuchsen. Von allen Bäumen wurde ein Streifen in Höhe von 1 m über dem Erdboden rings um den Stamm abgeschnitten. Der mittlere Tanningehalt nimmt, auf gleiches Gewicht der Rinde bezogen, mit dem Alter der Bäume ab und nimmt bei höherem Alter als 50 Jahre wieder zu. Der mittlere Gehalt betrug bei Stämmen von

5	20	25	32	34	41	50	51 Jahren
8,40	7,15	6,60	6,30	5,35	5,05	5,00	5,90 Prozent.

Zieht man aber auch das Gesamtgewicht der gewonnenen Rinden in Betracht, so ergiebt sich, daſs ein Hektar Wald zwischen 1 und 60 Jahren um so mehr Tannin liefert, je älter die Bäume sind. Das Maximum der jährlichen Tanninprod. wird nach 26 Jahren mit 28,3 kg Tannin für 1 Hektar u. 1 Jahr erreicht. Da indessen auch der Holzwert der Stämme in Betracht zu ziehen ist, ist es richtiger, die Stämme älter werden zu lassen, ehe man sie fällt. Das Lichten der Stämme übt keinen Einfluſs auf den Tanningehalt, wohl aber auf das Gewicht der Rinden, da dieses um 25—40% zunimmt. Die bei der Lichtung gefällten Bäume enthalten in der Rinde sehr beträchtliche Mengen Tannin u. müssen daher bei einer rationellen Waldkultur entrindet werden. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 160—68.) BODLÄNDER.

Léo Vignon, *Bestimmung des Tannins.* Zur Bestimmung des Tannins in wss. Lsg. läſst Vf. abgekochte Seide im Überschuſs 4—5 Stdn. bei 50° einwirken. (5 g Seide, 0,1 g Tannin in 100 ccm H_2O gel.) Das absorbierte Tannin wird bestimmt: 1. Durch direkte Wägung, indem man das absolute Gewicht der Seide vor und nach der Absorption ermittelt. — 2. Durch Differenz, indem man den Verdampfungsrückstand der Tanninlsg. vor und nach der Absorption durch die Seide wägt. — 3. Durch Differenz, indem man vor und nach der Einw. der Seide die mit Indigcarmin versetzte Tanninlsg. mit $KMnO_4$ titriert. In letzterem Falle wird die durch das $KMnO_4$ angegebene Differenz in Tannin verwandelt durch Anwendung des Äquivalentkoeffizienten von NEUBAUER: 1 ccm einer Lsg. von 3,164 g $KMnO_4$ pro l ist gleich 0,0041 55 g Tannin. Das erste Verf. ist kompliziert und ungenau, das zweite giebt für die Praxis genügend genaue Resultate, das dritte Verf. ist sehr genau. Vf. vergleicht das neue Verf. mit dem Verf. von GIRARD (Absorption durch Violinsaiten) und von SIBLEY (Fällung des Tannins mit ammoniakal. Zinkacetat). Aus dem Vergleich ergiebt sich die Genauigkeit des Verfs. Nach genauer Angabe der Darst. der nötigen Lsgg. legt Vf. noch die Vorteile des neuen Verfahrens: Leichte Reinigung und Unveränderlichkeit des nötigen Materials und schnelle Absorption des Tannins durch die Seide, dar. Aus der Färbung der Seide nach der Absorption kann man auch auf den Grad der Färbung des Tannins schlieſsen, was beim Färben u. bei der Gerberei von Nutzen sein kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 369—72. [22/8*.].)
HESSE.

R. Henriques, *Über die flüchtigen und die unlöslichen Fettsäuren der Butter.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Chemie der Speisefette weist noch manche Lücken auf. Verss. des Vf.'s erstreckten sich zunächst darauf, wie viel leichtflüchtige und ll. Fettss. im Butterfett enthalten sind, und wie groſs das mittlere Molekulargewicht derselben ist. Zu dem Zweck bestimmte Vf. quantitativ die Menge der nach dem REICHERT-MEISSL'schen Verf. abdestillierten SS. in der Weise, daſs er die neutrale Seifenlsg., wie man sie beim üblichen Titrieren des Destillates erhält, eindampfte, zur Gewichtskonstanz trocknete u. wog. Aus dem Gewicht der erhaltenen Seife läſst sich mittels der R.-M.-Zahl das Gewicht der freien SS. sowohl, als auch deren mittleres Molekulargewicht berechnen. Den nach dieser einfachen Methode bestimmten Prozentgehalt an Kaliseife bezeichnet Vf. als Seifenzahl. Ist diese a, die R.-M.-

Zahl aber b, so ergiebt sich der Prozentgehalt an flüchtigen, ll. SS. zu $a - \frac{76\,b}{100}$ und das mittlere Molekulargewicht derselben zu $\frac{1000\,a}{2\,b} - 38$. Vf. fand bei Unters. verschiedener Butterfette, daſs das mittlere Molekulargewicht der l. Fettss. bei normalen wie anormalen Fetten im Durchschnitt fast dasselbe, die Menge der SS. dagegen bei letzteren Proben eine geringere ist. Daher läſst sich eine Methode zur Erkennung von Mischbuttern auf diesem Wege kaum auffinden, doch gedenkt Vf. seine Verss. fortzusetzen. In einer Tabelle stellt Vf. die von ihm an verschiedenen Butterfetten bestimmten Zahlen (Verseifungszahl, REICHERT-MEISSL'sche Zahl, Seifenzahl, Prozentgehalt an l. und unl. SS., sowie deren mittleres Molekulargewicht) zusammen, die er alle mit denselben 5 g Butterfett auf folgende Weise erhielt: 5 g Fett werden mit 25 ccm annähernd N.-Alkali in der Wärme oder Kälte verseift, mit 10 ccm W. versetzt, u. mit $^1/_2$ N.-H_2SO_4 der Alkaliüberschuſs zurücktitriert. Nachdem man mit 3—4 Tropfen Alkali deutlich alkal. gemacht hat, wird der A. möglichst vollständig abdestilliert — Esterbildung, auch in den minimalsten Mengen, hat Vf. dabei nie beobachtet —; man versetzt mit 100 ccm W. und 40 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 5) u. destilliert in bekannter Weise 110 ccm ab, filtriert und titriert 100 ccm mit etwa $^1/_{10}$ N.-KOH. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$-N.-Alkali giebt mit 1,1 multipliziert die R.-M.-Zahl. Die neutrale Seifenlsg. wird eingedampft, getrocknet und gewogen; die gefundenen Milligramme Kaliseife ergeben, mit 2,2 multipliziert und durch 100 dividiert, die Seifenzahl, aus der der Prozentgehalt an freien SS. und deren Molekulargewicht berechnet wird. Der Gehalt an leicht flüchtigen und l. SS. beträgt in Butter von normaler R.-M.-Zahl 5—6%, von anormaler aber 4—5%; ihr mittleres Molekulargewicht schwankt zwischen 93,3 und 99,8. — Vf. geht auf die Angaben älterer Autoren über die flüchtigen SS. der Butter ein u. teilt seine Verss. über die Bestimmung der unl. SS. mit, die bisher zu keinem praktischen Ergebnis geführt. Allerdings ist nicht ganz ausgeschlossen, daſs die Ggw. von an Stearin- u. Palmitins. reichen Buttersurrogaten sich durch ein erhöhteres mittleres Molekulargewicht des gesättigten Teiles der unl. SS. erkennen lassen wird. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5. 169—72. 1/9.) ROTH.

J. Alfred Mjöen, *Zur Ausmittelung der Alkaloide bei toxikologisch-chemischen Untersuchungen.* Das Perforationsverf. von VAN LEDDEN-HÜLSEBOSCH eignet sich nach Verss. Vf.'s vortrefflich zur Bestimmung von Alkaloiden in forensen Fällen. Man zieht die organischen MM., wie Speisereste etc., wie üblich mehrmals mit weinsäurehaltigem A. w. aus, dampft die Auszüge bei 60° in einer Porzellanschale ein, nimmt den sirupösen Rückstand mit W. auf, verdampft die Lsg. wieder zur Sirupkonsistenz und versetzt den Rückstand so lange mit absol. A., als noch eine Abscheidung stattfindet. Das Filtrat wird wiederum auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme eingedampft, der Rückstand mit wenig W. aufgenommen und mit Na_2CO_3 fast neutralisiert. Nun wird die schwach weinsaure wss. Fl. bei a in den Perforator (Fig. 43) gegeben und in das Kölbchen c ca. 10 ccm Ä. gegossen. Wenn der Ä. zu sd. beginnt, wird noch so viel Ä. durch den Kühler in den Perforator gegossen, daſs das Niveau des Ä. in b bis zur oberen Verengerung steigt. Bei 1-stünd. Perforation der weinsauren Lsg. gehen färbende Stoffe in den Ä. über, u. die Ä.-Lsg. hinterläſst stets einen bräunlichgelben, schmierigen und fettigen Rückstand. Darauf vertauscht man c mit einem tarierten, wieder mit 10 ccm Ä. beschickten Kölbchen und gieſst durch den Kühler ein Gemisch von 5 ccm W. mit 10 Tropfen NaOH-Lsg. (D. 1,35) und perforiert ca. 2 Stdn. Meist resultiert eine farblose äth. Lsg., die beim Verdunsten die Alkaloide als schneeweiſsen, reinen Rückstand hinterläſst. Bei Ggw. von Coniin u. Nikotin wird der Ä. zur Bindung der Alkaloide mit einigen Tropfen HCl

versetzt oder mit HCl-Gas imprägnierter Ä. benutzt. Das Trocknen der Hydrochloride geschieht im CaO-Exsikkator. — Für Morphin ist der Perforator nicht brauchbar, da dies der alkal. Lsg. durch Ä. nicht entzogen werden kann.

Zur Morphinbestimmung dient der App. Fig. 43, der erlaubt, Chlf. zur Perforation zu benutzen. Hahn *a* bleibt beim Gebrauch zunächst geschlossen, indem man zuerst ca. 15 ccm Chlf. in das Rohr *A* eingießt und darauf die zur Perforation bestimmte saure wss. Lsg. zufügt. In *C* gießt man ebenfalls 10 ccm Chlf. u. erhitzt auf dem Wasserbade, wobei das kondensierte Chlf. auf die in *A* befindliche Fl. fällt, diese durchstreicht und sich mit der unter der wss. Fl. stehenden Chlf.-Schicht vereinigt. Nunmehr wird *a* geöffnet, u. zwar, je nachdem das Chlf. vom Kühler rascher oder langsamer heruntertropft, wird die Hahnöffnung so reguliert, daß die Höhe der

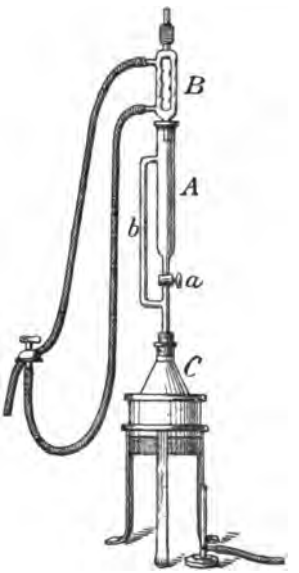


Fig. 43.

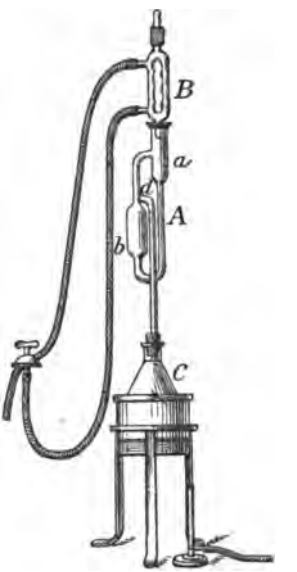


Fig. 44.

Chlf.-Schicht stets etwa gleich bleibt. Wenn dies einige Minuten der Fall gewesen ist, kann der App. ohne Aufsicht bleiben. Man perforiert 1 Stde. die wss. saure Lsg. zur Entfernung der färbenden Anteile, schließt dann *a* und läßt alles Chlf. in den Perforator destillieren. Dann vertauscht man *C* mit einem neuen Kölbchen, macht die wss. Lsg. in *A* mit NH_3 alkal. u. setzt die Perforierung fort etc. — Der App. in Fig. 44 eignet sich auch zur Extraktion anderer Alkaloide, die, wie z. B. Strychnin, in Ä. swl., in Chlf. ll. sind. (Apoth.-Ztg. **13**. 591—92. 24/8. Braunschweig. Chem.-pharm. Lab. d. techn. Hochsch. von H. Beckurts.) Hefelmann.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Organische Verbindungen. **Joh. Rud. Geigy & Co.**, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Oxynaphtaldehydsulfosäuren.* Von Oxaldehyden der Naphtalinreihe kennt man bis jetzt nur den von G. Kaufmann vermittels der Reimer'schen Aldehydsynthese dargestellten β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 804), der indessen in so untergeordneter Menge entsteht, daß nach jenen Angaben es schien, als ob das Reimer'sche Verfahren für die Naphtalinreihe sich nicht eigne; dieses um so mehr, als es Kaufmann nicht gelang, einen vom α-Naphtol deri-

vierenden Aldehyd darzustellen. Gegen Erwartung zeigte es sich nun, daſs eine Reihe von Sulfosäuren, und zwar des β- wie α-Naphtols nach dem REIMER'schen Verfahren durch Kochen mit Natronlauge und Chloroform mit gröſster Leichtigkeit und zum Teil in ganz guter Ausbeute in die entsprechenden Aldehydonaphtolsulfosäuren sich überführen läſst, welche entweder in Form ihrer Natrium- oder Bariumsalze oder auch als freie Säuren sich isolieren lassen. Alle diese Oxynaphtaldehydsulfosäuren sind durch die Eigenschaft ausgezeichnet, mit aromatischen Mono- und Diaminen in schwach saurer Lsg. sofort intensiv gelb- bis blaurot gefärbte *Benzylidenverbindungen* zu liefern. Mit Phenylhydrazin bilden sie mehr oder weniger gefärbte und meistenteils gut krystallisierende, schwer lösliche *Hydrazone* und mit alkylierten aromatischen Aminen Leukobasen von grünen Farbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe. — Dargestellt wurden die *α_1-Oxy-β_1-naphtaldehyd-α_2-monosulfosäure* (aus der NEVILLE-WINTHER'schen α-Naphtolmonosulfosäure), *β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd-β_4-monosulfosäure* (aus der SCHÄFFER'schen β-Naphtolmonosulfos.), *β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd-β_4-monosulfosäure* (aus der β-Naphtolmonosulfos. F), *β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd-β_3-β_6-disulfosäure* (aus der β-Naphtoldisulfosäure R), *β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd-β_3-α_4-disulfosäure* (aus der β-Naphtoldisulfosäure G) und *β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd-β_2-β_3-α_4-trisulfosäure* (aus der β_1-Naphtol-β_2-β_3-α_4-trisulfosäure). (Patentbl. **19**. 551. DRP. 97934. 31/7. 97.)

Anilinölfabrik A. Wülfing, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Eisenei weiſspräparaten*. Vermischt man eine Lsg. von Hühnereiweifs mit der Lsg. einer Eisenverb. von nitrosonaphtolsulfosauren Salzen und erwärmt hierauf unter Zusatz von Essigs. zum Koagulieren des Eiweifses, so nimmt dieses eine gewisse Menge des Eisennitrosokörpers auf und hält letzteren äuſserst fest. Die so erhaltenen Präparate, die für medizinische Zwecke bestimmt sind, sind geschmack- und geruchlos, schwer l. in W., noch weniger l. in verd. SS., dagegen ll. in Alkalien bei Körpertemperatur; sie werden daher durch den Magensaft nicht verändert — speziell ist im Gegensatz zu anderen Eisenpräparaten eine Anätzung der Magenwandungen ausgeschlossen — und werden erst in der alkalischen Darmfl. gel. und resorptionsfähig gemacht. Die Menge des Eisennitrosokörpers, welche man an das Eiweifs bindet, kann variiert werden, je nachdem man ein eisenreicheres oder -ärmeres Prod. zu erhalten wünscht. Dargestellt wurden Eiseneiweifspräparate aus den Eisenverbb. des *α_1-Nitroso-β_1-naphtol-β_2-sulfosauren Natrons (Naphtolgrün)* und des *α_1-Naphtol-β_1-nitroso-α_2-sulfosauren Natrons*. (Patentbl. **19**. 552. DRP. 98387. 13/5. 97.)

Société Chimique des Usines du Rhône, anct Gilliard, P. Monnet und Cartier, Lyon, *Verfahren zur Darstellung von Chlorsubstitutionsprodukten des Toluols*. Es ist mehrfach beobachtet worden, daſs aromatische Sulfochloride beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid unter Abspaltung von SO_2 in die entsprechenden Chlorsubstitutionsprodd. übergehen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 875. 929; **8**. 1091 u. LIEBIG's Ann. **114**. 145). Nach OTTO (LIEBIG's Ann. **141**. 102) wird Benzolsulfochlorid durch Chlor im Sonnenlicht unter Abgabe von SO_2 zersetzt, und nach BEILSTEIN's Handbuch der organ. Chemie, 3. Auflage, II. Band, S. 133 zerfällt Benzylsulfochlorid beim Erhitzen in SO_2 und Benzylchlorid. Es wurde nun gefunden, daſs o- und p-Toluolsulfochlorid sich ähnlich zersetzen, wenn diese Verbb. unter gewöhnlichem Druck destilliert werden:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\SO_2Cl\end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + SO_2.$$

Diese Rk. erfordert aber eine sehr hohe Temperatur (250°) und verläuft nicht ohne tiefergreifende Zers. Die Abspaltung von SO_2 geht aber bei viel niedriger Temperatur (bei 150°) und glatter vor sich, wenn man einen Strom von trockenem Chlor durch die M. leitet; gleichzeitig tritt Chlorierung in der Seitenkette ein, indem *o-*, bezw. *p-Chlorbenzylidenchlorid* sich bildet:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\SO_2Cl\end{matrix} + 4Cl = 2HCl + SO_2 + C_6H_4{<}\begin{matrix}CHCl_2\\Cl\end{matrix}.$$

Bei Verwendung von p-Toluolsulfochlorid ist die Rk. nur schwer in diesem Stadium aufzuhalten; das Endprod. enthält noch unverändertes Sulfochlorid, während die Hauptmenge schon in *p-Chlorbenzotrichlorid* übergeführt ist, und liefert daher mit Schwefels. hauptsächlich p-Chlorbenzoësäure vom F. 236°. (Patentbl. **19**. 565. DRP. 98433. 12/12. 96.)

Schluſs der Redaktion: den 17. Sep. 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 15. 12. Oktober.

Organische Chemie.

J. Troeger u. **E. Ewers**, *Über die Elektrolyse der Natriumsalze halogensubstituierter Fettsäuren.* Bei der elektrolytischen Zers. der Trichloressigs. ist früher Trichloressigsäuretrichlormethylester erhalten worden, und untersuchen die Vff. nun die Salze anderer halogensubstituierter Säuren auf ihr Verhalten bei der Elektrolyse. Aus *α-dichlorpropionsaurem Natrium* wurde in wss. Lsg. bei guter Kühlung, neben reinem Wasserstoff an der Kathode, an der Anode ein Gemisch von Kohlens., Sauerstoff und einem nicht brennbaren, völlig inerten, noch nicht erkannten Gase, sowie ein öliges, krystallinisch erstarrendes Prod. erhalten. Letzteres scheint *α-Dichloräthyl-α-dichlorpropionsäureester*, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot COO \cdot CCl_2CH_3$, zu sein, ist ll. in A., Ä., Bzl. und verflüchtigt sich beim Erwärmen. Aus *dichloressigsaurem Natrium* wurde an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Kohlens., Kohlenoxyd, wenig, von der Zers. des W. herrührender, Sauerstoff u. ebenfalls ein öliges Reaktionsprod. erhalten. Das Öl ist chlorhaltig, jedoch sehr zersetzlich. Aus *monochloressigsaurem Natrium* entstand kein öliges oder festes Prod.; aus *β-jodpropionsaurem Natrium* bildete sich freies Jod und anscheinend etwas Jodoform. (J. pr. Chem. [2] **58**. 121—28. 31/8. Braunschweig. Lab. f. pharmazeut. u. synthet. Chem. d. techn. Hochsch.) Posner.

F. H. Storer, *Laboratoriumsnotizen.* A. Faules Birkenholz liefert wenig Holzgummi. Vf. untersuchte faules Holz von Betula populifolia, u. zwar in zwei Proben (I. und II.), welche im Januar gesammelt wurden, den Charakter festen Holzes völlig eingebüßt hatten und mit Leichtigkeit zwischen den Fingern zerrieben werden konnten. Zum Vergleich wurde festes äußeres Holz von einer im Mai gefällten Birke (III.) analysiert, welches von der Rinde befreit war. Endlich wurde Holz von Pinus Strobus (IV.) untersucht. Es ergaben sich folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.
Cellulose (nach Lange's KOH-Verf.) .	35,19	11,77	46,73	55,10
Holzsäuren (nach Lange's KOH-Verf.) .	14,67	12,83	5,43	21,51
Holzgummi	3,46	9,54	12,81	0,96
Furfurol	0,94	6,84	19,62	4,66
Pentosan (Furfurol × 1,84)	1,73	12,60	36,10	8,57

B. Bestimmungen von Cellulose, Holzsäuren, Xylan u. Holzgummi in Pfirsichkernen. Es gelangten die trockenen, gepulverten, äußeren harten Schalen der Kerne zur Unters. Dabei zeigte sich, daß die nach der Lange'schen Methode gefundene Cellulose ganz konstante Werte liefert, obwohl sie nicht rein ist. Es wurde ziemlich viel Pentosan gefunden. Offenbar enthält dieser Teil der Pfirsichkerne weniger Cellulose, als verschiedene Holzarten. — C. Kalte, verdünnte, alkalische Lösungen entziehen den Stämmen der Koniferen sehr wenig Holzgummi. Vf. erwähnt zunächst die einschlägigen Unterss. von Thomsen, Wheeler und Tollens, Hoffmeister, Tauss und beschreibt sodann seine eigenen Verss., bei denen er die Reagenzien teils bei gewöhnlichem, teils bei erhöhtem Druck auf das Untersuchungsmaterial einwirken ließ. — D. Aus Erdbeeren ist nicht viel

Holzgummi zu gewinnen. Vf. untersuchte gute, unversehrte Erdbeeren u. fand in der Trockensubstanz: 0,38 Holzgummi; 3,52 Furfurol; 6,48 Pentosan; 22,96 „Zucker", bestimmt als Dextrose, bestehend aus einem Gemisch von Lävulose und Dextrose, welches erhalten wurde durch Auslaugen der Früchte mit sd. W. und Erhitzen des Filtrats mit Salzsäure; 2,88 Xylan; 1,74 Galaktan. — **E. Ist in der Hülle des Stärkekorns Xylan vorhanden?** Die Ansichten über die Ggw. von Cellulose im Stärkekorn oder dessen Hülle sind geteilt. Vf. fand in der Maisstärke 1,2% Furfurol entsprechend etwa 2% Pentosan, welche wahrscheinlich der Hülle entstammen. Vielleicht ist die in der Stärke vermutete Cellulose aus Xylan und Galaktan zusammengesetzt. — **F. Analysen einer Aschenprobe, welche beim Verbrennen von Bambuskörben erhalten wurde, in denen Zucker von Java exportiert war:**

	Direkt gefunden	In der bei 212° F. getrocknet. Subst.
Wasser	39,62	—
Kieselsäure (und etwas Sand)	43,50	72,04
Holzkohle	7,14	11,82
Eisenoxyd und Thonerde	3,37	5,58
Kalk	1,74	2,88
Magnesia	1,74	2,88
Phosphorsäure	0,11	0,19
Kali	3,85	6,38
Natron	0,88	1,45
Chlor	0,16	0,27
Kohlensäure	0,52	0,87
Schwefelsäure	Spuren	Spuren
Schwefel	Spuren	Spuren

(Bull. of the Bussey Institution **2**. 409—21.) HAEFCKE.

G. André, *Über die Konstitution natürlicher Huminsubstanzen.* Nach BERTHELOT und ANDRÉ (Ann. Chim. Phys. [6] **9**. 368; vgl. C. **87**. 37, und Ann. Chim. Phys. [6] **25**. 314) verhält sich die stickstoffhaltige Verb. des Bodens wie ein Amid. Vf. hat verschiedene Bodenarten: Pflanzenerde, Heideland, Torf etc. einerseits zuerst mit KOH und dann mit HCl, anderseits erst mit HCl, dann mit KOH in der früher (l. c.) angegebenen Weise behandelt u. die bei diesen Verff. in l. Form übergeführten Stickstoffmengen ermittelt. Die Verss., deren Einzelheiten in einer Tabelle zusammengestellt sind, ergeben das Resultat, daſs bei beiden Verff. fast die gleiche Menge N in die l. Form übergeführt wird, daſs aber der N nicht nur in Form von Amiden, sondern in verschiedenen Formen im Boden enthalten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 414—17. [12/9.*].) HESSE.

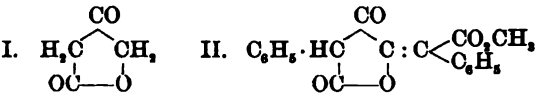
Robert Breuer, *Über das freie Chitosamin.* Die Darst. des freien *Chitosamins (Glucosamins)*, $HO \cdot CH_2[CH(OH)]_3 \cdot CH(NH_2)CHO$, aus dem Chlorhydrat (TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 246; **19**. 1257) gelang wie folgt: 5 g trockenes salzsaures Salz wurden mit ca. 60 ccm käuflichem absol. A. übergossen, 2,5 g Diäthylamin hinzugefügt und nun in verschlossener Flasche 24 Stdn. geschüttelt; der alsdann abgesaugte Nd. wurde nochmals in A. suspendiert, neuerdings eine kleine Menge $NH(C_2H_5)_2$ und einige Kubikzentimeter $CHCl_3$ hinzugefügt und 17 Stdn. geschüttelt; der aus feinen Nadeln bestehende Nd. wurde, falls noch nicht völlig chlorfrei, zum dritten Male der Einw. von Diäthylamin unterworfen, mit A., $CHCl_3$ u. zuletzt mit A. + Ä. gründlich gewaschen und aus sd. Methylalkohol umkrystallisiert. Das Chitosamin l. sich in W. auſserordentlich leicht zu einer farblosen, alkal. reagierenden Fl., ners. sich in dieser Lsg. jedoch sehr schnell; es ist in ca. 38 Tln. sd. Methylalkohol, in k. Me-

thyl- und Äthylalkohol jedoch wl.; in $CHCl_3$, Ä. etc. unl.; $[\alpha]_D$ ca. +48. Die über Schwefels. gut haltbare Base färbt sich an feuchter Luft bald gelb u. beginnt NH_3 abzuspalten; sie besitzt stark reduzierende Eigenschaften; beim Erwärmen mit essigs. Phenylhydrazin liefert sie Phenylglucosazon. — *Derivate.* Die Darst. derselben gelingt meist nur unter bestimmten, genau einzuhaltenden Bedingungen, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muſs. — Jodhydrat. $C_6H_{13}NO_5 \cdot HJ$, glasglänzende Platten; bräunt sich oberhalb 135° und zers. sich bei ca. 165° völlig; l. in W., Äthyl- u. Methylalkohol. — Oxalat, $(C_6H_{13}NO_5)_2 \cdot C_2H_2O_4$, Nadeln aus W. + A.-Ä.; beginnt sich bei 145—150° zu bräunen und schm. bei ca. 153° unter starker Zers.; ll. in W.; unl. in A., Ä. — Acetylverb., $C_6H_{12}NO_5(COCH_3)$. In Gruppen vereinigte, dicke Nadeln aus absol. Methylalkohol; bräunt sich oberhalb 150°, zers. sich bei ca. 190°. — Oxim, $C_6H_{14}N_2O_5$, harte Prismen aus absol. Methylalkohol; bräunt sich schon gegen 100° und schm. bei etwa 127°; lieſs sich auch durch Umsetzung des salzs. Chitosaminoxims von Winterstein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1392; C. **96**. II. 85) mit Diäthylamin bereiten. — Diphenylhydrazon, $C_{18}H_{22}N_2O_4$, Nadeln; bräunt sich oberhalb 140° und schm. unter Zers. bei 162°; in w. W., verd. A. unter Zers. l.; unl. in absol. A., Ä., $CHCl_3$. — Semicarbazon des Chlorhydrats, $C_7H_{17}N_4O_5Cl$, Nadeln aus 90%ig. A.: beginnt sich bei 140° zu färben und zers. sich bei 160—170°; lieferte bei der Einw. von Diäthylamin das Semicarbazon der freien Base in Form zu Gruppen vereinigter Nadeln (aus A.), die unter Zers. bei 165° schm. — *Semicarbazon des Traubenzuckers*, $C_7H_{15}N_3O_6$, Nadeln aus absol. Methylalkohol, F. 175° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2193—2200. 26/9. [15/8.] Mauthner's chem. Lab. d. allg. Poliklinik. Wien.) Stelzner.

Henry A. Torrey, *Zur Kenntnis des Allocaffeïns.* Das von E. Fischer zuerst aus Hydroxycaffeïn (Liebig's Ann. **215**. 275; C. **83**. 66) erhaltene *Allocaffeïn*, $C_8H_9N_3O_5$, stellt man am besten durch Einw. von Cl auf die wss. Lsg. der Tetramethylharns. dar (E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3011; C. **98**. I. 324); beim Kochen mit W. giebt es, wie Vf. gefunden hat, unter CO_2-Entw. eine *„Allocaffursäure"* genannte Verb., $C_7H_{11}N_3O_4$. Diese krystallisiert aus Essigester in Nadeln vom F. 158°, welche sich bei längerem Verweilen in der Mutterlauge in kompakte, flächenreiche Formen vom F. 164—165° umwandeln, welch' letztere aber bei erneutem Umkrystallisieren aus Essigester wieder in Nädelchen übergehen. Die S. ist in W., A., Aceton ll., schmeckt schwach süfs und giebt weder die Murexidrk., noch reduziert sie ammoniakal. Ag-Lsg.; die Spaltung durch Barytwasser ergiebt je nach der eingehaltenen Temperatur *Mesoxalsäure*, $HOOC \cdot CO \cdot COOH$, u. *symm. Dimethylharnstoff*, $CO(NH \cdot CH_3)_2$, oder *Mesoxalsäuremonomethylamid*, $HOOC \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ bezw. $HOOC \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot COOH$. Da letztere Verb. nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurde sie in ihr Phenylhydrazon, $C_{16}H_{11}N_3O_3$, übergeführt. Die feinen, gelblichen Nädelchen des letzteren schm. unter Zers. gegen 158°, sind in W. fast unl. u. werden, in konz. Schwefels. gel., von $FeCl_3$ rotviolett gefärbt; beim kurzen Kochen mit 30%ig. NaOH liefern sie, unter Abspaltung von CO_2 und schwacher Entw. von Methylamin, eine *Verbindung* $C_9H_{11}N_3O$, Krystalle aus verd. A., F. 205—209°; ll. in A., Aceton; wl. in Bzl., W.; besitzt keine sauren Eigenschaften. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2159—62. 26/9. [10/8.] I. Berliner Univ.-Lab.) Stelzner.

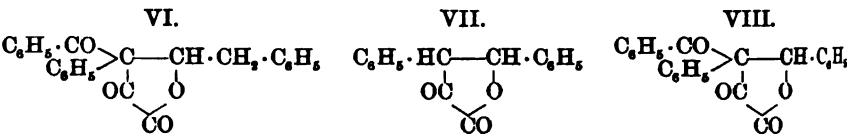
E. Erlenmeyer jun. u. **M. Lux**, *Über Oxo-(Keto-)laktone.* Die *Oxo-* oder *Ketolaktone* existieren in zwei Klassen; zu der β-Reihe gehören diejenigen, bei welchen die beiden CO-Gruppen durch eine CH_2-Gruppe getrennt sind: z. B. die *Tetronsäure* (I.; vgl. Wolff, Liebig's Ann. **288**. 1; **291**. 226; C. **95**. II. 673; **96**. I. 1263) als Grundtypus, u. Derivate derselben, wie die *Vulpinsäure* (II.; Spiegel, Liebig's Ann. **219**. 1; C. **83**. 537; Volhard, Liebig's Ann. **282**. 1; C. **94**. II. 945); die α-Reihe, in welcher die beiden CO-Gruppen benachbart sind, wird bisher repräsentiert durch die von

W. Wislicenus (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2144; C. **93**. II. 808) aus Benzaldehyd u. Oxalessigester dargestellten *Ketophenylparakonsäureester* (III.), die analogen Substanzen



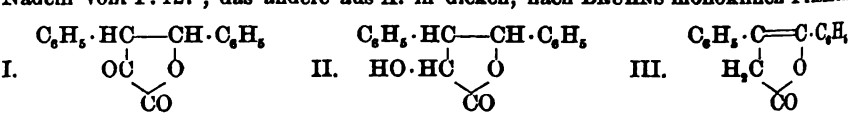
von Claisen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 116; C. **91**. I. 353) aus Acetonoxalester u. Aldehyden, u. das *α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolakton* (IV.) von Erlenmeyer jun. u. Knight (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2222; C. **94**. II. 676). — Aus letzterer Substanz wurden jetzt das *Benzylderivat* (prismatische Krystalle aus A., F. 67°; wl. in W., sonst ll.) u. die *Benzoylverbindung* (Blättchen aus A., F. 137°) dargestellt durch Umsetzung des Na-Salzes mit Benzyl- bezw. Benzoylchlorid; die Konstitution dieser Produkte dürfte den Formeln V. und VI. entsprechen, da das Metall im Na-Salz als an der

saure Eigenschaften besitzenden C-Atom der Gruppe $C_6H_5 \cdot CH \cdot CO$ haftend anzusehen ist. — Das nächst niedere Homologe von IV., das *α-Oxo-β,γ-diphenylbutyrolakton* (VII.) wird am besten bereitet durch 14-tägiges Stehenlassen von Phenylcyanbrenztraubensäureester, $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, mit Benzaldehyd und rauch. Salzs., F. 206°; giebt mit $FeCl_3$ Grünfärbung; das Na-Salz ist wl. — *Benzoylderivat* (VIII.).



Asbestähnliche Nadeln aus A., F. 137°. Während das höhere Homologe IV. ziemlich unzers. destilliert, spaltet die Verb. VII., wie die Oxalessigesterderivate, beim Erhitzen CO ab u. liefert, unter gleichzeitigem Verlust von CO_2, in reichlicher Menge *Stilben*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2218—24. 26/9. [12/8.] Straßburg.) Stelzner.

E. Erlenmeyer jun. u. M. Lux, *Ein Beispiel der Überführung einer α,γ-Dihydroxysäure in die entsprechende γ-Ketonsäure.* Das *α-Oxo-β-γ-diphenylbutyrolakton* (I.; vgl. voranstehendes Ref.) liefert bei der Reduktion mit Na-Amalgam in wss., nur schwach alkal. erhaltener Lsg. nebeneinander zwei stereoisomere *α-Oxy-β-γ-diphenylbutyrolaktone* (II.) und *Phenyl-α-milchsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Die Entstehung der letzteren S. ist so zu deuten, daß das Oxolakton teilweise in Benzaldehyd und Phenylbrenztraubens., $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$, aufgespalten wird, und daß Na-Amalgam die CO-Gruppe der Ketons. dann zu $\cdot CH(OH) \cdot$ reduziert. Von den Oxylaktonen (II.) krystallisiert das eine aus $CHCl_3$ + Lg. in strauchartig verzweigten Nadeln vom F. 127°, das andere aus A. in dicken, nach Bruhns monoklinen Prismen



vom F. 170°; beide sind wl. in W., Ä., Lg., leichter l. in w. A., Bzl.. $CHCl_3$; mit $FeCl_3$ geben sie keine Grünfärbung; durch Alkalien werden sie leicht in Salze der zugehörigen *β,γ-Diphenyl-α,γ-dioxybuttersäuren*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot$

COOH, übergeführt, die mit Hilfe der Na-Salze getrennt werden können, da das aus dem niedrig schm. Lakton sehr viel schwerer l. ist, als das aus dem hochschm. Die Ag-Salze der beiden Dioxyss., $C_{16}H_{15}O_4Ag$, sind weifse, käsige, bezw. flockige Ndd. — Reduziert man das α-Oxo-β,γ-diphenylbutyrolakton mit Zinkstaub und Eg. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2585; C. **97**. I. 41), so werden nebeneinander *Diphenylcrotonlakton* (III.; vergl. KLINGEMANN, LIEBIG's Ann. **269**. 134; C. **92**. I. 939), *Desylessigsäure*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOH$ (KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1350; C. **88**. 750) und eine S., $C_{16}H_{14}O_3$, erhalten, die mit den obigen Oxylaktonen u. der Desylessigs. isomer ist, u. in welcher vermutlich eine *β-γ-Diphenyl-β-oxytrimethylen-α-carbonsäure* (IV.) vorliegt. Letztere S. kryst. aus $CHCl_3$ + Lg. in Nadeln, F. 125°; zwl. in k. W., Lg.; ll. in Ä., A., Aceton, $CHCl_3$, Bzl.; giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung; das Na-Salz ist in W. zwl. — Methylester. Glänzende, konzentrisch gruppierte Nadeln aus Lg., F. 89°; wl. in W. k. Lg., sonst ll. — Mit Br vereinigt sich die S. in $CHCl_3$-Lsg. zu zweierlei Prodd.: Quadratischen Tafeln aus $CHCl_3$ + Lg., die sich bei 140—144° unter Bräunung zers., und filzigen Nadeln, die bereits bei 90° braun werden und sich bei 105° zers. — Beziehungen zwischen der S. IV. und den beiden Oxylaktonen II. liefsen sich durch das Verhalten gegen sd. verd. Salzs. u. Eg. nachweisen, wobei alle drei Substanzen Diphenylcrotonlakton (III.) und Desylessigs., welche aus letzterem hervorgeht, ergaben, doch waren Verss., einen direkten genetischen Zusammenhang zwischen den Hydroxylaktonen u. der S., etwa durch Umwandlung ineinander, nachzuweisen, vergeblich.

Theoretische Betrachtungen von E. ERLENMEYER jun. Der *Übergang des Oxylaktons II. in das ungesättigte Lakton* ist nicht von einer intermediären Öffnung des Ringes begleitet, da saure Zwischenprodd. sich nicht beobachten liefsen; die Rk., die auf einen Austausch der OH-Gruppen in α-Stellung gegen ein H-Atom in γ-Stellung hinausläuft (vgl. auch FITTIG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2582; LIEBIG's Ann. **299**. 1; C. **97**. I. 41; **98**. I. 451), könnte sich so abspielen, dafs der O intermediär an das β-Kohlenstoffatom herantritt, oder aber, dafs dieser Austausch direkt vom α- zum γ-Kohlenstoffatom vor sich geht; für erstere Annahme fand sich kein Anhalt; um letztere erklären zu können, nimmt man am besten an, dafs zunächst 1 Mol. H_2O abgegeben und ein Trimethylenderivat V. gebildet wird, welches sich

IV. $C_6H_5\cdot C(OH)<\atop C_6H_5\cdot CH-$ $>CH\cdot COOH$ V. $C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}C(C_6H_5)\cdot O\\ CH-OC\end{matrix}$ VI. $C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH(OH)\cdot C_6H_5\\ CH(OH)\cdot COOH\end{matrix}$

dann in das ungesättigte Lakton umlagern könnte, ähnlich wie das Trimethylen selbst, wenn auch schwerer (TANATAR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1297; C. **96**. I. 1272) in Propylen übergeht. — Für die *Säure* $C_{16}H_{14}O_3$ kommt wegen ihres leichten Überganges in die isomere Desylessigs. und ihrer Fähigkeit, Br zu addieren, aufser der Formel IV. auch noch die folgende in Betracht: $C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot COOH$; letztere ist aber aus zwei Gründen unwahrscheinlich: 1. Das Oxolakton I. wird von Zinkacetat + Eg. nicht in eine S. $C_6H_5\cdot CH\cdot C(C_6H_5)\cdot CO\cdot COOH$ (durch Wasserabspaltung) übergeführt, deren CO-Gruppe dann weiterhin von Zn-Staub + Eg. zu $\cdot CH(OH)\cdot$ reduziert werden könnte, sondern ist gegen diese Reagenzien beständig. — 2. Die Möglichkeit, dafs das Oxolakton zunächst zu dem Hydroxylakton II. reduziert wird, dafs dieses dann sich zur Dioxys. VI. aufspaltet und letztere durch Wasserverlust in eine S. $C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot COOH$ übergeht, wird durch die von SCHAAK (LIEBIG's Ann. **299**. 1; C. **98**. I. 454) beobachtete Thatsache nahezu ausgeschlossen, dafs SS. letzterer Konstitution umgekehrt leicht in Hydroxylaktone übergehen. — Da in der Formel II. drei asymmetrische C-Atome vorhanden sind, so müssen die *Hydroxylaktone* $C_{16}H_{14}O_3$ in vier inaktiven stereoisomeren Modifikationen erhalten werden können. Zwei der letzteren liegen in den oben beschrie-

benen Verbb. vom F. 127° und 170° vor, und zwar dürften dieselben das H-Atom und die HO-Gruppe auf derselben Seite des Laktonringes enthalten, da sie nach der Ansicht der Vff. W. abzuspalten vermögen, ohne dabei den Laktonring zu öffnen; im Gegensatz hierzu mufs das Hydroxylakton, aus welchem die S. $C_{16}H_{14}O_3$ entstanden zu denken ist, in bezug auf H und OH cis-trans-Konfiguration zeigen, da ein Zusammenhang zwischen den anderen Hydroxylaktonen und der S. nicht nachweisbar war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2224—38. 26/9. [12/8.] Strafsburg.) STELZNER.

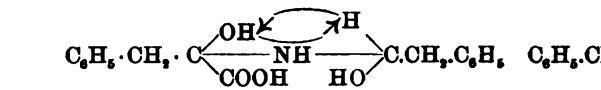
E. Erlenmeyer jun., *Über eine merkwürdige Umwandlung einer α-Ketonsäure in die zugehörige α-Amidosäure.* Wie Vf. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2976; C. **98**. I. 379) gezeigt hat, entsteht bei der Einw. von NH_3 auf Phenylbrenztraubens. (I.), das Amid des Phenylacetylphenylalanins; diese Rk. dürfte die folgenden Phasen durchlaufen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\\ HOOC\end{matrix}\!>\!CO + NH_3 + OC\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot C_6H_5\\ COOH\end{matrix} =$$

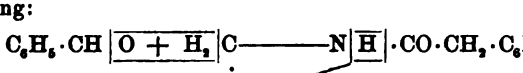
$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\\ HOOC\end{matrix}\!>\!C(OH)\cdot NH\cdot(HO)C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot C_6H_5\\ COOH\end{matrix};$$

dann wird CO_2 abgespalten, das resultierende Prod. II. wandelt sich infolge eines Platzwechsels zwischen H und HO in α-γ-Stellung (vgl. das voranstehende Ref.) in die Verb. III. um, u. diese geht durch Verlust von H_2O in das *Phenylacetylphenyl-*

II. III.



alanin (IV.) über. — Die Gewinnung letzterer S. gelang jetzt auch auf folgendem Wege: Durch Kondensation von Benzaldehyd mit *Phenacetursäure* (V.) im Sinne der Gleichung:



$$\text{VI.}\quad C_6H_5\cdot CH:C\!<\!\begin{matrix}N\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ CO\end{matrix} + 2H_2O$$

entsteht ein gelbliches, indifferentes Laktimid VI., welches sich durch NaOH zu einer durch ihr wl. Na-Salz charakterisierten, schön krystallisierten Säure VII. auf-

$$\text{IV.}\quad \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ COOH\end{matrix} \qquad \text{VII.}\quad \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ COOH\end{matrix}$$

spalten läfst, die bei der Reduktion mit Na-Amalgam (in verd. Sodalsg. unter Einleiten von CO_2) Phenylacetylphenylalanin (IV.) ergiebt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2238—40. 26/9. [12/8.] Strafsburg.) STELZNER.

G. Schroeter, *Über die Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure.* Die von W. MUTHMANN kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1880; C. **98**. II. 47[illegible] geschilderte Bildungsweise der *Methionsäure*, $CH_2(SO_3H)_2$, aus Acetylen und rauch. Schwefels. ist vom Vf. schon in Form einer Privatmitteilung in RICHTER-ANSCHÜTZ' Lehrbuch der organischen Chemie (1897; Bd. I. S. 216) publiziert worden. Die l. c. erwähnten, C-reicheren Sulfoss. haben sich als *Acetaldehyddisulfosäure*, $OHC\cdot CH(SO_3H)_2$ und Sulfate derselben, wie, $(SO_4H)(HO)\cdot CH\cdot CH(SO_3H)_2$, erwiesen; durch Kochen mit Alkalien werden sie quantitativ in methionsaure und *ameisensaure Salze* zerlegt. — Die Angabe von BERTHELOT (LIEBIG's Ann. **154**. 132), dafs bei

der Einw. von Acetylen auf rauch. Schwefels. eine Acetylenschwefels. entsteht, die beim Schmelzen mit Alkali Phenol liefert, kann Vf. nicht bestätigen. — Das Verf. zur Darst. der anscheinend physiologisch wirksamen aldehyddisulfosauren Salze, sowie der *Ameisensäure aus Acetylen* ist zum Patent angemeldet worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2189—90. 26/9. [12/8.] Chem. Inst. d. Univ. Bonn.) STELZNER.

Richard Möhlau, *Über aromatische Azomethinverbindungen.* Die primären Kondensationsprodd. von aromatischen Aminen mit Aldehyden, deren Typus das Benzylidenanilin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, ist, besitzen, wie die ihnen analogen Azokörper z. B. Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5$, Farbstoffcharakter; da das Chromophor $\cdot CH : N \cdot$ jedoch ein weit schwächeres, als die Gruppe $\cdot N : N \cdot$ ist, und überdies die Azomethinverbb. leicht in die Komponenten gespalten werden, so sind sie zu praktischer Verwendung nicht geeignet. Man stellt die Verbb. entweder aus den Aminen u. Aldehyden in mineralsaurer Lsg. dar oder nach dem Verf. von MÖHLAU und FRITZSCHE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1034; C. **93**. II. 46) durch Einw. von Dialkylanilinen auf deren Nitrosoprodd. bei Ggw. von Formaldehyd in stark salzsaurer Lsg. — I. Basische Azomethinverbb. Von hierher gehörigen Benzalanilinderivaten sind bereits bekannt: *p-Amidobenzylidenanilin*, $NH_2^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$. Gelbe Blättchen oder Nadeln (WALTHER und KAUSCH, J. pr. Chem. [2] **56**. 111; C. **97**. II. 938). — Chlorhydrat. Rötlichgelbe Nadeln mit blauviolettem Flächenglanz. — Das isomere Benzyliden-p-phenylendiamin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, war nicht erhältlich, da aus Benzaldehyd u. p-Phenylendiamin gleich die Disbenzylidenverb. $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ entsteht. — Die hellgelben Verbb. Benzyliden-p-amidodimethylanilin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, und p-Dimethylamidobenzylidenanilin, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, sind von WEIL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2938. **27**. 3317; C. **95**. I. 342) beschrieben worden. — Von dem Vf. wurden in Gemeinschaft mit **A. Neubert** und **E. Castellaneta** die folgenden Azomethine dargestellt: *p-Amidobenzyliden-p-amidodimethylanilin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Gelbe zackige Blättchen oder Prismen aus verd. Methylalkohol; F. 191—192°; unl. in W.; wl. in Ä.; ll. in A., Pyridin; die orangegelbe Lsg. in verd. Salzs. entfärbt sich bald infolge Spaltung der Farbbase. — *p-Dimethylamidobenzyliden-p-amidodimethylanilin*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (vgl. MÖHLAU, FRITZSCHE, l. c.; BENDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 111; C. **95**. I. 536). Gelbe Blättchen aus A.; F. 229—230°; unl. in W., Ä.; k. A.; in kleinen Mengen unzers. destillierbar; färbt sich beim Liegen an HCl-haltiger Luft schnell rot. — Chlorhydrat. Glänzende rhombische Tafeln oder Prismen, die im auffallenden Licht schwärzlichgrün, im durchgehenden tiefrot erscheinen; färbt tannierte Baumwolle bräunlichrot. — *p-Diäthylamidobenzyliden-p-amidodimethylanilin*, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Gelbe mkr. Nädelchen oder dunkelgelbe Prismen aus Methylalkohol; F. 140—141°; unl. in W., Ä.; wl. in k. Methyl- und Äthylalkohol. — Chlorhydrat. Rote Prismen mit stahlblauem Oberflächenschimmer; in W., A., Essigs. sehr leicht mit orangegelber bis gelber Farbe l. — *Dis-p-amidobenzyliden-p-phenylendiamin*, $C_6H_4(\cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$. Gelbe Krystalle aus Aceton; F. 190°. — *Dis-p-dimethylamidobenzyliden-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[\cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. Dunkelgelbe Blättchen, die, rasch erhitzt, bei 277—278° schm.; l. in sd. Dimethylanilin, sonst unl. — Chlorhydrat, $C_{24}H_{26}N_4 \cdot 2HCl + 5H_2O$. Braunrote Nadeln mit stahlblauem Glanz aus verd. Salzs.; wl. in k. W., A.; ll. in sd. W. mit tieforangeroter Farbe; färbt tannierte Baumwolle rötlichbraun. — *Dis-p-diäthylamidobenzyliden-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. Goldgelbe, glänzende Nadeln aus Dimethylanilin; F. 206,5—207,5°; unl. in W., Bzl.; außer in sd. $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ wl. — Chlorhydrat, $C_{28}H_{34}N_4 \cdot 2HCl + 7H_2O$. Stahlblau glänzende rote Nadeln aus verd. A.; ll. in sd. W., A.; die kalt gesättigte, orangegelbe, wss. Lsg. wird beim Kochen hellgelb unter Abspaltung von p-Diäthylamidobenzaldehyd. —

Dis-p-äthylamido-m-methylbenzyliden-p-phenylendiamin, $C_6H_4[N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot C_2H_5]_2$ aus Äthyl-o-toluidin, p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Paraformaldehyd in konz. Salzs. Dunkelgelbe glänzende Prismen aus Dimethylanilin; F. 234—235°; wl. in A. — Chlorhydrat. Verfilzte rote Nadeln aus verd. Salzs., die stahlblauen Oberflächenglanz zeigen.

II. Phenolartige Azomethinverbindungen. Von den hierher gehörigen Oxyderivaten des Benzalanilins, die den Oxyazokörpern entsprechen, sind bereits verschiedene bekannt; Vf. hat die Kondensationsprodd. des p-Nitrobenzaldehydes mit 1,2-, 2,1- und 1,4-Amidonaphtol dargestellt und an ihnen zeigen können, daß der scharfe Unterschied, welcher zwischen o- und p-Oxyazokörpern im Verh. gegen Alkalien besteht, auch bei diesen Verbb. bis zu einem gewissen Grade vorhanden ist. — *p-Nitrobenzyliden-1-amido-4-naphtol*, $HO^4\cdot C_{10}H_6{}^1\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Scharlachrote, goldglänzende Blättchen aus A.; F. 171°; in verd. k. Alkali mit kirschroter Farbe l.; NaOH färbt die alkoh. Lsg. tief violett; die bräunlich- bis goldgelbe Lsg. in konz. Schwefels. entfärbt sich auf Zusatz von W. — *p-Nitrobenzyliden-1-amido-2-naphtol*, $HO^2\cdot C_{10}H_6{}^1\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Goldglänzende scharlachrote Prismen aus A.; F. 174°; in k. NaOH etwas schwieriger, als die p-Verb. mit kirschroter Farbe l.; NaOH färbt die alkoh. Lsg. violett; Lsg. in konz. Schwefels. dunkelorange. — *p-Nitrobenzyliden-2-amido-1-naphtol*, $HO^1\cdot C_{10}H_6{}^2\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Rotorange verfilzte Nadeln aus A.; F. 187°; fast unl. in k. verd. NaOH; Ätznatron färbt die alkoh. Lsg. blauviolett; Lsg. in konz. Schwefels. bräunlichrot, auf Wasserzusatz farblos.

III. Azomethinkörper aus Carbonsäuren. Hier bot besonders die Darst. von Kondensationsprodd. der Nitrobenzaldehyde mit 5-Aminosalicyls. Interesse, da die analogen Azofarbstoffe als Alizaringelb R und GG technische Verwendung gefunden haben; es ergab sich, daß die Azomethinverbb. hellere Nuancen erzeugen, als die Azokörper; die neutralen Na-Salze der letzteren besitzen die Lösungsfarbe der basischen Na-Salze der ersteren. — *p-Nitrobenzyliden-5-amidosalicylsäure*, $NO_2^4\cdot C_6H_4\cdot CH:N^5\cdot C_6H_3(OH)^2\cdot COOH^1$. Goldgelbe, konzentrisch gruppierte Nädelchen aus verd. A.; F. 217—218° unter Zers.; Lsg. in konz. Schwefels. citronengelb, in Soda gelb, in Ätznatron orangegelb. — *m-Nitrobenzyliden-5-amidosalicylsäure*, $NO_2^3\cdot C_6H_4\cdot CH:N^5\cdot C_6H_3(OH)^2\cdot COOH^1$. Hellgelbe, konzentrisch gruppierte Nädelchen aus verd. A.; F. 252° unter Zers.; Lsg. in konz. Schwefels. und Soda hellgelb, in Natron goldgelb. — *o-Nitrobenzyliden-5-amidosalicylsäure*, $NO_2^2\cdot C_6H_4\cdot CH:N^5\cdot C_6H_3(OH)^2\cdot COOH^1$. Citronengelbe, konzentrisch gruppierte Nadeln aus verd. A.; F. 221° unter Zers.; Lsg. in konz. Schwefels. hellcitronengelb, in Soda gelb, in Natron orangegelb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2250—61. 26/9. [15/8.] Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik d. techn. Hochschule. Dresden.) STELZNER.

A. Francke, *Über einige Thionylverbindungen substituierter p-Phenylendiamine*. Bei der Einw. von Thionylchlorid auf p-Phenyldiamin entsteht vorwiegend Thionyl-p-phenylendiamin, $C_6H_4(N:SO)_2$ (BUNTROCK, LIEBIG's Ann. **274**. 261; C. **93**. I. 1014) und nur in geringerer Menge das *p-Amidothionylanilin*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot N:SO$ (MICHAELIS, PETOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 984; C. **98**. I. 1283). — Dialkylderivate der letzteren Verb. erhielt Vf. aus asymm. Dialkyl-p-phenylendiaminen und $SOCl_2$ in Benzollsg. als dunkelrote, derbe Krystalle mit grünem Oberflächenschimmer, die von W. nur allmählich, von SS. sofort zers. werden, durch W. zerlegbare Salze bilden und an der Luft langsam in die zugehörigen Thionaminss. übergehen. — *p-Thionylamidomethylanilin*, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:SO$. Rote Krystalle aus Bzl. + PAe.; F. [illegible]; riecht angenehm aromatisch; nimmt allmählich 1 Mol. H_2O auf unter B. von *p-Dimethylaminophenylthionaminsäure*, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2H$, einer gelblichen, krystallischen M., die leicht SO_2 abgiebt und bequemer durch Einleiten von SO_2 in äther. p-Amidodimethylanilinlsg. erhalten wird. — Die Thionamins. addiert in alkoh.

Lsg. Benzaldehyd zu der Verb. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, die bei 150° schm., in W. l. ist und beim Erhitzen oder der Einw. von Alkalien sich in *p-Benzylidenaminodimethylanilin*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, (F. 93°; vgl. CALM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2938) umwandelt. — Durch Kondensation von Thionylamidodimethylanilin mit Dimethylanilin im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N:SO \\ N(CH_3)_2 \end{matrix} + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = HN < \begin{matrix} C_6H_3—N(CH_3)_2 \\ S \\ C_6H_3—N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O$$

die Leukoverb. des Methylenblaues zu erhalten, gelang nur schwer; wurden die Komponenten unter Zusatz von $ZnCl_2$ 12 Stdn. im Wasserbad erhitzt und die Lsg. des Reaktionsprod. mit $FeCl_3$ oxydiert, so entstand *Methylenblau*, $C_{16}H_{18}N_3SCl$, nur in äufserst geringer Menge. — *p-Thionylaminodiäthylanilin*, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : SO$. Schöne dunkelrote Krystalle; F. 36°; sll. in Bzl.; wl. in PAe.; in W. mit gelber Farbe etwas l. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N_2SOCl$. Gelblich weifser Nd.; F. 170°. — *p-Diäthylaminophenylthionaminsäure*, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2H$. F. 122—124°. — *p-Amidomethylbenzylanilin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, läfst sich durch Reduktion des Nitrosomethylbenzylanilins von WURSTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 523) als gelbliches, sich leicht bräunendes Öl vom Kp. 290—295° gewinnen; es liefert mit $SOCl_2$ *Thionyl-p-amidomethylbenzylanilin*, $OS : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, vom F. 94°. — *Thionylamidodiphenylamin*, $OS : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$; F. 142°; relativ beständig. — *Thionyl-α-amidodinaphtylamin*, $OS : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, aus dem Amidodinaphtylamin von WACKER (LIEBIG's Ann. **243**. 303; C. **88**. 282), schm. bei 120° und erwies sich als die beständigste der hier beschriebenen Substanzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2179—82. 26/9. [11/8.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

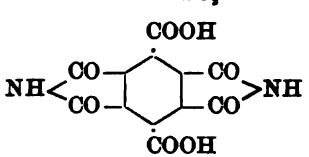
J. T. Hewitt, T. S. Moore und **A. E. Pitt**, *Über die Salz- und Hydratbildung der Azophenole.* (V. Mittlg.; Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1624; C. **97**. II. 347. 549) *o-Brombenzolazophenol*, $Br^3 \cdot C_6H_4^1 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Rote Krystalle aus Toluol + Lg.; F. 97°; sll. in Aceton, Nitrobenzol; zl. in Ä., A., CS_2, Bzl., Eg., Anilin; wl. in Lg.; die gelbe Modifikation mit $^1/_2$ Mol. H_2O schm. gegen 85°. — Chlorhydrat, $C_{12}H_9BrN_2O \cdot HCl$. Dunkelroter Nd.; schm. zwischen 116—127° unter Abspaltung von HCl. — Acetat, $C_{12}H_8BrN_2O \cdot COCH_3$. Hellgelbe Krystalle aus Essigester; F. 89°; unl. in Lg. — Benzoat, $C_{12}H_8BrN_2O \cdot COC_6H_5$. Orange Krystalle aus A.; F. 122—123°; unl. in Amylalkohol, Lg. — Benzolsulfonat, $C_{12}H_8BrN_2O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. F. 69°. — *p-Brombenzolazophenol*, $Br^4 \cdot C_6H_4^1 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Braunrote Nadeln aus Toluol; F. 157°; sll. in Ä., Aceton, A. — Chlorhydrat, $C_{12}H_9BrN_2O \cdot HCl$. Hellroter Nd., der zwischen 171—177° schm. — Acetat, $C_{12}H_8BrN_2O \cdot COCH_3$. Orange Nadeln aus Essigester; F. 158°; wl. in k. Äthyl u. Amylalkohol, Eg., Lg. — Benzoat, $C_{12}H_8BrN_2O \cdot COC_6H_5$. Hellgelbe Blättchen aus A.; F. 166°. — Benzolsulfonat, $C_{12}H_8BrN_2O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Hellgelbe Krystalle; F. 136°. — *m-Toluol-azo-phenol*, $CH_3^3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$; vgl. PAGANINI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 368; C. **91**. I. 584; JACOBSON, LIEBIG's Ann. **287**. 161; C. **95**. II. 765). — Chlorhydrat, $C_{13}H_{12}N_2O \cdot HCl$. Karmoisinroter Nd.; schm. bei 160—172° (vgl. DÜSTERBEHN, Dissert. Heidelberg, 1893). — *Hydrat*, $C_{13}H_{12}N_2O + ^1/_2 H_2O$, fällt beim Zufügen von W. zur Lsg. des Azophenols in konz. Schwefels. als hellgelbe Blättchen aus, die bei 90° ihre Farbe vertiefen. — *o-Phenetolazophenol*, $C_2H_5O^2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$; vgl. P. JACOBSON, FR. MEYER, LIEBIG's Ann. **287**. 161; C. **95** II. 770). — Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$. Dunkelroter, fast schwarzer Nd.; F. 125—131°. — Benzoat, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Rote Nadeln aus A.; F. 99°. — Benzolsulfonat, $C_{14}H_{12}ON_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Grofse rote Nadeln aus A.; F. 84°. — *m-Phenetolazophenol*, $C_2H_5O^2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$; vgl. JACOBSON, LIEBIG's Ann. **287**. 215; C. **95**. II. 771). — Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$. Tief rosa gefärbt; F. 140—150°. — *Hydrat*

W. Bräutigam, *Über das Vorkommen von Vanillin im Korke.* Man kocht Korkschnitzel mit verd. Schwefels. u. zieht die Lsg. mit Ä. aus. Der Rückstand der äth. Lsg. riecht intensiv nach Vanillin. — Die Redaktion der Pharm. Centr.-H. bemerkt hierzu, daſs **W. Büttner** vor längerer Zeit eine ähnliche, bisher nicht veröffentlichte Beobachtung gemacht habe. Er erhielt einen Geruch nach Vanillin, als er Korkschnitzel längere Zeit mit Natronlauge stehen lieſs und die Lsg. mit Schwefels. versetzte. Der riechende Körper ging in die äth. Lsg. über und hinterblieb bei deren Verdunstung in Form von Nadeln. (Pharm. Centr.-H. **39**. 685—86. 22/9. Possendorf-Dresden.) BODLÄNDER.

John Alexander Mathews, *Die Einwirkung organischer Säuren auf Nitrile.* Nach den bisherigen Erfahrungen entstehen bei der Einw. einbasischer SS. auf ebensolche Nitrile meist sekundäre Amide; nur bei Einw. aromatischer SS. auf fette Nitrile wurden fette SS. und aromatische Nitrile erhalten. Waren entweder die S. oder das Nitril zweibasisch, so entstand stets das Imid dieser zweibasischen S. Diese Verss. setzt Vf. nun fort.

I. Über die Einwirkung fetter Nitrile auf einbasische aromatische Säuren, mit einer vorläufigen Notiz über Malonimid. Bei der Einw. von *Malons. auf Äthylencyanid* im zugeschmolzenen Rohr durch $5^1/_2$ stündiges Erhitzen auf 150° wurde eine krystallinische Substanz vom F. 115° erhalten, welche l. in Aceton, Ä., A. u. W., fast unl. in Bzl. war u. wahrscheinlich das bisher unbekannte *Malonimid* darstellt. *Benzoës.* und *Äthylencyanid* wurden 7 Stdn. auf 145° u. dann $5^1/_2$ Stdn. auf 195° erhitzt. Es hatte sich neben Zersetzungsprodd. Benzonitril und Succinimid gebildet. Wahrscheinlich bildet sich zuerst β-Cyanpropions., die sich dann in das isomere Succinimid umlagert. *Phenylessigs.* und *Äthylencyanid* gaben beim 6stündigen Erhitzen auf 150° Phenylacetonitril und Succinimid. Ist Phenylessigs. im Überschuſs vorhanden, so giebt dieselbe mit dem Phenylacetonitril Diphenyldiacetamid. *Salicyls.* und *Acetonitril* reagierten erst bei 215—230° u. ergaben als einziges identifizierbares Prod. Phenol. Ein aus *Anthranils.* und *Acetonitril* erhaltener Körper (F. 232°) konnte nicht aufgeklärt werden.

II. Über die Einwirkung fetter Nitrile auf aromatische mehrbasische Säuren. Beim Erhitzen gleicher Moleküle von *Phtals.* und *Propionitril* während $5^1/_2$ Stdn. auf 180—200° wurden 92% der theoretischen Menge von Phtalimid erhalten. Aus *Phtals.* und *Äthylencyanid* entstehen die Imide der Phtals. und der Bernsteins., während Phtals. mit Acetonitril unter den gegebenen Bedingungen nicht reagiert. Ebenso wenig wirken Terephtals. und Propionitril auf einander ein. Auch aus *Homophtals.* und *Acetonitril* bildet sich Homophtalimid nur schwierig. Dagegen entsteht *Diphenimid* aus Diphens. und Acetonitril bei 6stündigem Erhitzen bis 240° in fast theoret. Menge. *o-Sulfobenzoës.* u. *Acetonitril* liefert bei 165—170° eine Verb. in kleinen, weiſsen Krystallen aus A. vom F. 225°. Dieselben sind isomer, aber nicht identisch mit Saccharin u. stellen wahrscheinlich *unsymmetrisches o-Sulfobenzimid*, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CNH\\ >O\\ SO_2\end{matrix}\right.$ dar. Erhitzt man *Melliths.* mit *Acetonitril* im Verhältnis



von 1 : 3 Mol. auf 265—275°, so entsteht das Triimid, *Paramid*, $C_6(C_2O_2NH)_3$, und das Diimid *Euchrons*, $C_6(C_2O_2NH)_2(COOH)_2$, da letztere beim Erhitzen mit überschüssigem Acetonitril Paramid liefert, stellt dieselbe die o-Verb. dar. Sättigt man 2 Wasserstoffatome der Melliths. mit Natron u. erhitzt das durch Eindampfen isolierte *Dinatriumsalz der Mellithsäure* mit Acetonitril, so entsteht ebenfalls ein Diimid. Da dasselbe weder mit o-Euchrons. identisch, noch in Paramid umwandelbar ist, stellt es die noch unbekannte *p-Euchronsäure* von nebenstehender

Formel dar. Grofse, dünne Platten mit 2 Mol. H_2O aus W., die unter 295° noch nicht schmelzen, aber ihr W. verlieren. Die beiden ersten Natriumatome bei der partiellen Sättigung der Melliths. treten also in die Stellung 1,4. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 648—68. Sept. Organ. Lab. Havemeyer Hall. Columbia University.)

POSNER.

Ch. Rabaut, *Einwirkung von Kupferchlorür auf die Nitrile.* Einfache Nitrile verbinden sich in salzsaurer Lsg. mit Kupferchlorür unter B. von krystallinischen, in W. und neutralen Lösungsmitteln unl. Verbb., welche bei Einw. von viel W. oder eines Alkalis zers. werden, wobei das Nitril in Freiheit gesetzt wird. Die Verbb. werden an der Luft leicht oxydiert. Enthält das Nitril noch irgend eine andere Gruppe, so entsteht eine Verb. mit Kupferchlorür nicht, ein beachtenswertes Beispiel für den Einfluſs, den zwei Funktionen derselben Verb. aufeinander ausüben können. Folgende Verbb. wurden von dem Vf. dargestellt:

Fettreihe: *Ameisensäurenitril* wird von einer gesättigten Lsg. von $CuCl_2$ in HCl vollständig absorbiert unter B. des *Ameisensäurenitrilkupferchlorürs*, $Cu_2Cl_2 + HCN + 2H_2O$, farblose, an der Luft leicht oxydierbare Krystalle. — *Acetonitril* giebt beim Vermischen mit der Lsg. von Cu_2Cl_2 in HCl einen krystallinischen Nd. von *Acetonitrilkupferchlorür*, $(CH_3CN)_2Cu_2Cl_2$. — *Propionitril* verbindet sich mit Cu_2Cl_2 nicht. Bei längerem Stehen mit der Kupferchlorürlsg. wird das Nitril verseift, und es entsteht das Doppelchlorid $CuCl_2 + 2NH_4Cl + 3H_2O$. — Ebenso werden Butyronitril und Amylcyanid einfach verseift, eine Verb. entsteht nicht. — *Cyan* wird von der Kupferchlorürlsg. vollständig absorbiert, es entstehen hellgelbe Krystalle von *Cyankupferchlorür*, $(CN)_2 \cdot (Cu_2Cl_2)_2$. — *Äthylendicyanid* giebt in alkoh. Lsg. direkt einen Nd. von *Äthylendicyanidkupferchlorür*, $(CH_2CN)_2Cu_2Cl_2$.

Aromatische Reihe: *Benzonitril* liefert weifse Krystalle von *Benzonitrilkupferchlorür*, $(C_6H_5CN)_2Cu_2Cl_2$. Diese Rk. ist so empfindlich, dafs beim Zusatz von 1 ccm der gesättigten Kupferchlorürlsg. zu 1 ccm einer 10%igen alkoh. Lsg. von Benzonitril die Mischung vollständig erstarrt. — *Benzylcyanidkupferchlorür*, $(C_6H_5CH_2CN)_4 \cdot Cu_2Cl_2$, weifse Krystalle. — *o-Tolunitrilkupferchlorür*, $C_6H_4CH_3 \cdot CN \cdot Cu_2Cl_2$, weifse Krystalle. — m-Tolunitril reagiert nicht. — *p-Tolunitrilkupferchlorür*, $(C_6H_4CH_3CN)_2 \cdot Cu_2Cl_2$, weifse Krystalle. — *Xylylsäurenitrilkupferchlorür*, $[C_6H_3(CH_3)^1 \cdot (CH_3)^3 \cdot (CN)^4]_2 \cdot Cu_2Cl_2$, weifse Krystalle. — *α-Naphtonitrilkupferchlorür*, $(C_{10}H_7CN)_2 \cdot Cu_2Cl_2$, weifse Krystalle. — *β-Naphtonitrilkupferchlorür*, $(C_{10}H_7CN)_2 \cdot Cu_2Cl_2$, weifse Krystalle.

Cyanessigsäurenitril, Glykolsäurenitril, Propionylpropionitril, Amygdalin, p-Chlorbenzonitril, p-Brombenzonitril, p-Nitrobenzonitril, o-Nitro-p-tolunitril, Isogeraniumsäurenitril zeigen dagegen diese Rk. nicht. — Man kann die Kupferchlorürverbb. auch durch Lösen von trockenem Kupferchlorür in dem fl. Nitril oder in der alkoh. Lsg. der krystallinischen Nitrile u. Abkühlen der Lsgg. erhalten. — Zur Isolierung und Reinigung der Nitrile kann diese Rk. mit Kupferchlorür vorteilhaft angewandt werden. Um aus den Kupferchlorürverbb. die Nitrile zurückzugewinnen, behandelt man erstere entweder mit Eisenchlorid, wodurch das Chlorür in Chlorid übergeführt wird, das freie Nitril wird durch Behandlung mit Bzl. extrahiert. Oder man leitet in die Suspension des Nitrils in W. H_2S ein. Erstere Methode giebt die besten Resultate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 785—88. 5/9. Paris. Medizin. Fakultät.) HESSE.

P. Cazeneuve u. **Moreau**, *Über neue aromatische Diurethane des Piperazins.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 764—67. 5/9. — C. **98**. II. 336.) HESSE.

P. Cazeneuve u. **Albert Morel**, *Über einige gemischte Phenylalkylkohlensäureester.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 767—71. 5/9. — C. **98**. II. 476.) HESSE.

E. Lambling, *Über die Phenylurethane der Ester u. Nitrile einiger Oxysäuren.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 771—76. 5/9. — C. **98**. II. 431.) HESSE.

artig in komplexer Weise zers.; sll. in W., A.; unl. in Ä.; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. intensiv rot; ammoniakal. Cu-Lsg. fällt das grüne Cu-Salz, $HC<^{N\cdot O}_{O}>Cu$. — Bei Verss., den Benzylester der S. darzustellen, wurde beobachtet, daſs α-Benzylhydroxylamin mit Ameisensäureester bei 150° als Öl vom Kp_{15}. ca. 170° eine Verb. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot HN\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ liefert, die Vf. als *Formhydroxamoximdibenzyläther* bezeichnet, da er Körper der allgemeinen Formel $HO\cdot HN\cdot CR:N\cdot OH$ — für welche LEY (s. voranstehendes Ref.) jetzt eben den Namen *Oxyamidoxime* in Vorschlag gebracht hat — *Hydroxamoxime* benennt. — Erhitzt man das Gemisch von Benzylhydroxylamin und Ameisenester auf 160°, so bildet sich ein anderes Prod. in Form eines Öles vom Kp_{15}. ca. 188°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2190—92. 26/9. [12/8.] Chem. Inst. d. Univ. Bonn.) STELZNER.

Otto Dimroth, *Direkte Einführung von Quecksilber in aromatische Verbindungen.* K. A. HOFMANN hat vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1904; C. **98**. II. 490; vgl. auch das folgende Ref.) gezeigt, daſs die Gruppe $\cdot Hg(OH)$ in aliphat. Verbb. leicht einzuführen ist; noch leichter gelingt nach den Beobachtungen des Vf.'s diese Rk. mit aromatischen Substanzen. Erhitzt man Bzl. mit trockenem Hg-Acetat mehrere Stunden auf 110°, so bildet sich, neben freier Essigs., das *Phenylquecksilberacetat*, $C_6H_5\cdot Hg\cdot OCOCH_3$, von DREHER und OTTO (LIEBIG's Ann. **154**. 117); ganz analog verhält sich Toluol. — Mischt man konz. wss. Lsgg. von Phenol und Hg-Acetat, so scheidet sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch beim Erwärmen *Oxyphenyldiquecksilberdiacetat*, $HO\cdot C_6H_3(Hg\cdot OCOCH_3)_2$, in kugelförmig vereinigten, weiſsen Nädelchen vom F. 216—217° ab, während nach Zusatz von NaCl aus der Mutterlauge *p-Oxyphenylquecksilberchlorid*, $HO^4\cdot C_6H_4\cdot HgCl$ (baumartig verzweigte Nadeln aus viel A., F. 219—220°), niederfällt und die zugehörige *o-Verbindung* (lanzettförmige Krystalle) in Lsg. bleibt. Die Chloride sind in NaOH unzers. l.; A. scheidet aus konz. alkal. Lsgg. schön krystallisierende Na-Salze ab, welche beim Kochen mit CH_3J und *A. p-* bezw. *o-Anisylquecksilberjodid*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot HgJ$ (vgl. MICHAELIS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 257; C. **94**. I. 503; MICHAELIS, RABINERSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2345; C. **90**. II. 439) ergeben; Salzs. spaltet in Phenol u. $HgCl_2$; äth. Jodlsg. wird fast momentan entfärbt unter Abscheidung von HgJ_2 und B. von *o-* bezw. *p-Jodphenol*, $J\cdot C_6H_4\cdot OH$. — Die Hg-substituierten Phenole können auch direkt durch Einw. von HgO oder $HgCl_2$ auf wss. Phenolnatriumlsgg. erhalten werden, wobei zunächst ein gelber Nd., vermutlich ein Hg-Phenolat, ausfällt, der beim Stehen weiſs wird. Die von DESESQUELLE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **11**. 263; C. **94**. I. 833) gewonnene und $C_6H_5O\cdot HgCl$ formulierte Substanz vom F. 210° ist vermutlich nicht ganz reines p-Oxyphenylquecksilberchlorid gewesen. — Ähnliches Verhalten wie alkal. Phenollsgg. zeigen auch alkoh. Lsgg. von Na-Äthylat gegen $HgCl_2$. — Da von PESCI (Z. f. anorg. Ch. **15**. 213; C. **97**. II. 482. 896) nachgewiesen worden ist, daſs auch im *Anilin* und dessen Derivaten H-Atome des Benzolkernes durch Hg ersetzbar sind, u. da ferner nach VOLHARD (LIEBIG's Ann. **267**. 172; C. **92**. I. 885) auch *Thiophen* mit $HgCl_2$-Lsg. leicht unter B. der Verbb. $C_4H_3S\cdot HgCl$ und $C_4H_2S(HgCl)_2$ reagiert, so schlieſst Vf., daſs die Ersetzbarkeit von an C gebundenem H durch Hg (u. andere Schwermetalle) eine ziemlich verbreitete Erscheinung ist, und spricht die Vermutung aus, daſs auch in manchen Schwermetallsalzen des *Acetessigesters* im Sinne der älteren Anschauung das Metall an C gebunden sein könnte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2154—56. 26/9. [10/8.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

K. A. Hofmann, *Reaktion von Acetaldehyd und Acetessigester mit Merkurinitrat.* Nach KUTSCHEROW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1540) addiert *Acetylen*, $CH:CH$, beim Erwärmen mit W. + $HgBr_2$, 1 Mol. H_2O zum Acetaldehyd, $CH_3\cdot CHO$; Vf.

beobachtete, daſs, wenn man in eine mit HNO_3 angesäuerte HgN_2O_6-Lsg. Acetylen einleitet oder (besser) zu einer solchen Lsg. eine Aldehyd-A.-Mischung zufügt und 14 Tage im Dunkeln aufbewahrt, sich ein weiſses, krystallinisches Pulver bezw. doppelbrechende Prismen mit aufgesetzten Pyramiden von gerader Auslöschung abscheiden, die ein *Nitrat*, $C_2Hg_2NO_4H$, darstellen. Dieses Salz ist in W. u. k. verd. Salpeters. swl.; erwärmte SS. l. unter Zers.; beim Digerieren mit NaOH u. KCN-Lsg. entsteht viel Aldehydharz; beim trockenen Erhitzen erfolgt Verpuffung unter Abscheidung von Hg und B. gelber Nebel; bei der Einw. von C_2H_5J entsteht ein gelber, unl., lichtempfindlicher *Körper* $C_2Hg_3J_2$, der in verd. Salzs. unl. ist u. beim Erhitzen stark anschwillt, wobei sich Kohle und HgJ_2 abscheiden. Beim gelinden Erwärmen mit verd. NaOH liefert das Nitrat eine farblose Lsg. und einen schwärzlichen Rückstand, der neben Hg das kürzlich beschriebene *Oxymerkabid*, $C_2Hg_3O_4H_2$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1907; C. **98**. II. 490) enthält; aus der Lsg. fällt verd. HNO_3 ein *Nitrat* $C_2Hg_3NO_6H$, das in W. kl. ist, beim Erhitzen schwach verpufft, und aus welchem sich Aldehyd nicht mehr abspalten läſst. Benutzt man verd. Salzs. zur Fällung, so gewinnt man das analoge *Chlorid* $C_2Hg_3Cl_2O_2H$ als weiſsen, pulverigen Nd. Diese Verbb. sind unter Abspaltung von CO_2 leicht veränderlich; wahrscheinlich liegen in ihnen Derivate einer Hg-substituierten Essigs., $(HO\cdot Hg)_3C\cdot COOH$, vor, die $O<\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}>C(Hg\cdot NO_3)\cdot COOH$, bezw. $(Cl\cdot Hg)_3C\cdot COOH$ zu formulieren sind; ist dies zutreffend, so wäre möglicherweise auch das aus ihnen durch NaOH erhältliche Oxymerkabid nicht, wie geschehen, als Äthanderivat, $O<\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}>C(Hg\cdot OH)\cdot(HO\cdot Hg)C<\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}>O$, sondern als Methanabkömmling, $O<\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}>CH\cdot Hg\cdot OH$, aufzufassen. — Ob das Nitrat $C_2Hg_2NO_4H$ ein Aldehydderivat der Konstitution $Hg:C(Hg\cdot NO_3)\cdot CHO$ ist, bleibt noch dahingestellt; möglicherweise ist es auch von dem isomeren Vinylalkohol, $CH_2:CH\cdot OH$, abzuleiten und $Hg:C:C(Hg\cdot NO_3)\cdot OH$ zu schreiben, da dieser nach Polecк und Thümmel ebenfalls Hg-Derivate liefert (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2863; C. **89**. II. 1020).

Giebt man *Acetessigester*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, bei einer $+5^0$ nicht überschreitenden Temperatur zu etwa 1%iger HgN_2O_6-Lsg., so fällt ein weiſses, spezifisch leichtes, sehr feines Pulver nieder, das $C_6HgH_8O_3$ zusammengesetzt ist. Diese Verb., die in W. unl. ist, beim Erwärmen mit verd. Salzs. oder KCN-Lsg. Acetessigester abspaltet, keine HNO_3-Rk. giebt und von $FeCl_3$ schön kirschrot gefärbt wird, dürfte wahrscheinlich $CH_3\cdot CO\cdot CHg\cdot CO_2C_2H_5$ konstituiert sein; eine ihr verwandte Substanz der Formel $Hg(C_6H_9O_3)_2$ hat Lippmann (Zeitschr. f. Chem. **1869**. 29) durch Umsetzung von Natriumacetessigester mit $HgCl_2$ erhalten. — Über eine bei der Einw. saurer HgN_2O_6-Lsg. auf *Aceton* entstehende gelbliche krystallinische *Verbindung* $C_3Hg_3H_6O(NO_3)_2$ wird Vf. noch Näheres mitteilen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2212 bis 2218. 26/9. [13/8.] Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss. München.) Stelzner.

Hugh Ryan, *Über einige Amidoketone.* (Über analoge Arbeiten vgl. Behr-Bregowski, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1515; C. **97**. II. 205.) I. α-Amido-α-m-xylylaceton. Aus m-Xylylbromid und Acetessigester in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Na-Äthylat ist der *m-Xylylacetessigester*, $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3^3)\cdot CO_2C_2H_5$ erhältlich; schwach gelbliches Öl; Kp_{25}. 195°; kaum l. in W.; ll. in A.; sehr langsam l. in verd. Alkali; giebt mit konz. NaOH ein krystallisiertes Na-Salz. — *Isonitroso-m-xylylessigsäure*, $CH_3^2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot COOH$, entsteht in geringer Ausbeute aus der vorigen Verb., wenn man 15 g derselben mit 4 g KOH versetzt, ca. 400 ccm A. hinzusetzt, 4 g $NaNO_2$ in wss. Lsg. einträgt, unter starker Kühlung mit 50%ig. Schwefels. ansäuert, dann alkalisiert und drei Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen läſst; farblose Nadeln; F. 139°; ll. in A.; unl. in Lg.; zeigt die Liebermann'sche

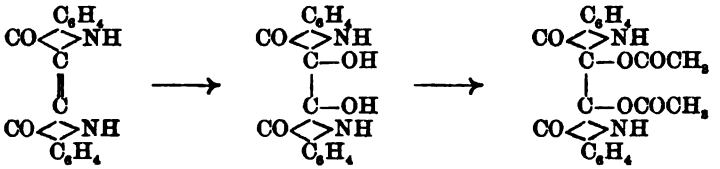
Rk. nicht; farblos l. in Alkalien; das Ag-Salz, $C_{10}H_{10}NO_3Ag$, färbt sich am Licht etwas dunkel. — *Isonitroso-m-xylylaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot OH$, wird durch Einw. von N_2O_3 auf die Lsg. des m-Xylylacetoessigesters in verd. KOH gewonnen; Nadelbüschel aus Lg.; F. 54—55°; ll. in Ä., A., Bzl.; in Alkalien mit gelber Farbe l.; liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + rauch. Salzs. *α-Amido-α-m-xylylaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH_2$, von welchem folgende Derivate analysiert wurden: Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}NO \cdot HCl$. Krystalle aus A. + Ä.; F. 150—151°; ll. in W., A.; unl. in Ä.; reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Wärme. — Zinndoppelsalz, $(C_{11}H_{15}NO \cdot HCl)_2SnCl_4$. Farblose Krystalle aus rauch. Salzs., die sich an der Luft bräunen; F. 177—178°. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{15}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Krystalle aus konz. Lsg.; F. 187°. — Pikrat, $C_{11}H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Krystalle aus wenig W.; F. 87°. — Durch Eindampfen der wss. Lsg. mit KCNS und KCNO wurden dargestellt: *Methyl-m-xylyl-imidazolylmerkaptan* (I. oder II.). Mkr. Kryställchen aus 50%ig. A.; F. 267°. — *Methyl-m-xylylimidazolon* (III.). F. 265°.

I. $\begin{matrix} C_8H_9 \cdot C & \!\!-\!\!- & N \\ \| & & \\ CH_3 \cdot C & \!\!-\!\!- & NH \end{matrix} > C \cdot SH$ II. $\begin{matrix} C_8H_9 \cdot C & \!\!-\!\!- & NH \\ \| & & \\ CH_3 \cdot C & \!\!-\!\!- & N \end{matrix} > C \cdot SH$ III. $\begin{matrix} C_8H_9 \cdot C & \!\!-\!\!- & NH \\ \| & & \\ CH_3 \cdot C & \!\!-\!\!- & NH \end{matrix} > CO$

II. p-Methyl-α-aminoacetophenon. Das als Ausgangsmaterial dienende *p-Methyl-α-chloracetophenon*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, wurde in Anlehnung an die Vorschrift von COLLET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 506; C. **97**. II. 26) wie folgt dargestellt: Zu 30 g mit CS_2 überdecktem, fein gepulvertem $AlCl_3$ wurde allmählich ein Gemisch von 50 g Toluol und 21 g Chloracetylchlorid hinzugefügt und die Rk. bei 50° zu Ende geführt; das Prod. schm. bei 54—56°, kochte bei 260—265° unter partieller Zers. u. liefs sich durch einstündiges Erhitzen mit Phtalimidkalium in *p-Methyl-α-phtalimidoacetophenon*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2$, überführen. Oktaëderähnliche Krystalle aus Eg.; F. 175—176°; unl. in W.; wl. in A., Ä.; ll. in Eg. — Phenylhydrazon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2$. Gelbe Nadeln aus Eg.; F. 154°. — Durch Einw. von w. alkoh. KOH auf das Phtalimidoketon ist die *p-Methyl-acetophenon-α-phtalaminsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, erhältlich; Krystalle aus A.; F. 165°. — Cu-Salz. Krystallinische blaue Fällung. — Ag-Salz, $C_{17}H_{14}NO_4Ag$. Krystallinischer, weifser Nd. — Beim einstündigen Kochen mit 4 Tln. konz. Salzs. spaltet sich die Phtalamins. in Phtals. und *salzs. p-Methyl-α-amidoacetophenon*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$; Nädelchen aus A., die bei 206° zu einer roten Fl. schm.; reduziert FEHLING'sche Lsg. sofort; die durch KOH abgeschiedene freie Base zers. sich alsbald unter Rötung. — Au-Salz, $C_9H_{11}NO \cdot HAuCl_4$. Nadeln aus konz. Lsg.; F. 167°. — Pt-Salz, $(C_9H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Prismen aus W.; F. 206°. — Pikrat, $C_9H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 176°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2129—33. 26/9. [10/8.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

L. Marchlewski und **L. G. Radcliffe**, *Zur Kenntnis des Indigotins.* Schon früher ist über die Einw. von Eg. auf Indigotin bei Anwesenheit oxydierender Körper gearbeitet worden, u. hat O'NEILL hierbei einen Körper erhalten, dem er die Formel $C_{20}H_{16}N_2O_6$ zuerteilt, und den die Vff. nun näher studieren. Die Verb. wird am besten erhalten, wenn man sehr fein gepulvertes Indigotin mit dem 30-fachen Gewicht Eg. verreibt und allmählich fein gepulvertes Kaliumpermanganat zusetzt. Das Prod. wird erst mit reinem, dann mit SO_2-haltigem Eg. ausgewaschen und, wenn noch nicht farblos, noch mit verd. Schwefels. und Permanganatlsg. behandelt. Die Verb. stellt farblose, rhombische Blättchen dar, ist in allen Lösungsmitteln in der Kälte unl. und zers. sich in der Wärme. Die Zus. ist die schon früher angegebene $C_{20}H_{16}N_2O_6$, und zwar ist der Körper aller Wahrscheinlichkeit nach *Diacetyldioxyindigotin*. Durch Einw. des Permanganats entsteht unter Sprengung der doppelten

Bindung u. Aufnahme von zwei Hydroxylgruppen Dioxyindigotin, welches von dem anwesenden Eg. sofort acetyliert wird:

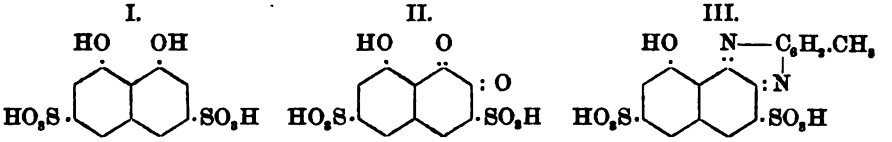


Beim Kochen der Verb. mit W. spaltet sich dieselbe so, dafs 2 Mol. in 4 Mol. Essigs., 2 Mol. Isatin und 1 Mol. Indigotin zerfallen:

$$2C_{20}H_{16}N_2O_6 + 2H_2O = 4C_2H_4O_2 + 2C_8H_5NO_2 + C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

Läfst man die Acetylverb. 24 Stdn. mit doppelt normaler Natronlauge stehen u. säuert nach dem Filtrieren an, so fällt eine S. aus, die aus sd. W. umkrystallisiert wird, und die Vf. *Diisatinsäure* nennt. Die lufttrockene S. hat die Zus. $C_{16}H_{14}N_2O_6$ und ist einbasisch. F. 226—227°. Bei 140—149° Erweichung unter Abgabe von W. Ll. in sd. W., Aceton und A., wl. in Ä. und k. W., unl. in Chlf. und CS_2. Die S. verliert bei 110—115° nahezu 2 Mol. W. Bei höherer Temperatur findet Zers. statt. Man erhält das Anhydrid besser bei wiederholtem Umkrystallisieren der S. aus W. als unl., amorphes Pulver. Dasselbe ist ll. in Natronlauge, u. aus dieser Lsg. fällt HCl die ursprüngliche S. Silbersalz, $C_{16}H_{11}AgN_2O_6$. Weifses Pulver. Da die Zus. der erwarteten $C_{16}H_{12}AgN_2O_6$ —1 Mol. H_2O entspricht, scheint von den beiden Molekülen H_2O der S. nur eines „Konstitutionswasser" zu sein. Die S. bildet leicht ein Bromsubstitutionsprodukt, $C_{16}H_{12}Br_2N_2O_6$. (J. pr. Chem. [2] **58**. 102—9. 31/8. [Juli.] Manchester.) POSNER.

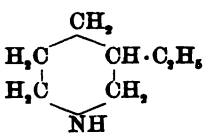
Ludwig Hantower und **Ernst Täuber**, *Zur Kenntnis der Chromotropsäure.* Die *Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure)* (I.) kuppelt mit 1 oder 2 Mol. Diazoverbb. zu Farbstoffen, die sowohl als substantive, als auch als Beizenfarbstoffe Verwendung finden können; um zu entscheiden, ob diese Prodd. den Azorest in o- oder p-Stellung zur OH-Gruppe enthalten, haben die Vff. die *Phenylazochromotropsäure*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_3(OH)_2(SO_3H)_2$, mittels $SnCl_2$ + HCl reduziert; die erhaltene *Amidochromotropsäure*, $NH_2 \cdot C_{10}H_3(OH)(SO_3H)$, eine grauweifse, wl., amorphe M. (vgl. Höchster Farbwerke, DRP. 77552), ergab bei der Oxydation mit Salpeters. der D. 1,48 die *8-Oxy-1,2-naphtochinon-3,6-disulfosäure* (II.), deren Na-Salz, $C_{10}H_4S_2O_9Na_2$, aus 50%ig. Essigs. in goldgelben Prismen herauskam, die in W. ll., in absol. A. und Eg. unl. sind. Die Verb. wurde als o-Chinon erkannt, da sie beim Erhitzen mit o-Toluylendiamin die *Toluoxynaphtaxindisulfosäure* (III.) gab,



deren Na-Salz, eine hellbraune, krystallinische Masse aus verd. A., der Formel $C_{17}H_{10}N_2S_2O_7Na_2$ entsprach. Beim Zufügen von Salzs. färbt sich die gelbe wss. Lsg. des Na-Salzes allmählich kirschrot; die blauviolette Lsg. der S. in konz. Schwefels. wird auf Zusatz von W. kirschrot und später gelb. — Die von der ähnlich konstituierten *1-Oxynaphtalin-3-sulfosäure*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$, sich ableitenden Azofarbstoffe sind nach GATTERMANN u. SCHULZE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 50; C. **97**. I. 384) ebenfalls o-Derivate; da diese Farbstoffe jedoch nur in geringer Menge sich abscheiden, so vermuten Vff., dafs die zugehörigen p-Derivate gleichzeitig entstehen, jedoch

in Lsg. bleiben. — Die o-Azofarbstoffe der Chromotrops. bilden sich mit quantitativer Ausbeute; die S. selbst wurde zuerst von den Höchster Farbwerken durch Verschmelzen von 1-Oxy-naphtalin-3,6,8-trisulfos. dargestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2156—59. 26/9. [10/8.] Technolog. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Adolf Günther, *Synthese des d- und l-β-Äthylpiperidins.* Nach der Methode von S. GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 416; C. **92**. I. 524), nach welcher FUSI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2568; C. **94**. I. 38) und GRANGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1197; **30**. 1054. 1060; C. **95**. II. 137; **97**. I. 1211. 1212) bereits das β-Methyl- bezw. β-Propylpiperidin dargestellt haben, hat der Vf. jetzt das β-Äthylpiperidin synthetisiert; er bereitete sich zunächst aus Trimethylenchlorobromid, $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, und Phenol in A. bei Ggw. von Na-Äthylat, den *γ-Chlorpropylphenyläther*, $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$, und führte denselben dann in *γ-Phenoxypropylmalonsäureester*, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, über [$Kp_{14}$. 195—210°; Kp_{20}. 215—220°; Kp_{25}. 232—235° nicht ganz ohne Zers.; der Nachlauf (Kp_{20}. 228—230°) enthielt anscheinend *Di-γ-phenoxypropylmalonsäureester*, $(C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2$. Durch Erwärmen des Esters mit C_2H_5J in A. bei Ggw. von Na-Äthylat wurde der *Äthyl-γ-phenoxypropylmalonsäureester*, $(C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$, gewonnen, ein glycerinähnlicher Sirup vom Kp_{22-23}. 227—230; durch Verseifung ging hieraus die *Äthyl-γ-phenoxypropylmalonsäure*, $(C_6H_5O.CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)C(C_2H_5)(COOH)_2$, hervor, die aus Ä. in feinen, prismatischen, in organischen Solvenzien mit Ausnahme von W. ll. Nadeln krystallisierte und bei 89—80° schm. — Ca-Salz. In W. wl. Flocken. — Cu-Salz. Hellgrüner, undeutlich krystallinischer Nd.; F. 231—233° unter Zers. — Ag-Salz. Weifses, amorphes Pulver. — Erhitzt man diese S. auf 140° und schliefslich auf 200°, so verliert sie 1 Mol. CO_2 u. geht in *α-Äthyl-δ-phenoxyvaleriansäure*, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, über; sternförmig gruppierte Nadeln aus PAe.; F. 63°; Kp. 322—323°; ll. in Ä., A.; wandelt sich beim Erhitzen mit Bleirhodanat, wobei die Ausbeute allerdings nur 38% beträgt, in ihr Nitril um. — *α-Äthyl-δ-phenoxyvaleronitril*, $C_6H_5O \cdot CH_2 : CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$. Gelbes Öl; Kp. 315—317° unter partieller Zers.; läfst sich mit Na + A. zum *β-Äthyl-ε-phenoxyamylamin*, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, reduzieren, das durch sein Pikrat, $C_{19}H_{24}N_4O_8$ (citronengelbe Nädelchen aus W.; schm. bei 104—106° zu einer rotgelben Fl., welche beim Erkalten zu gelben Blättchen erstarrt), charakterisiert wurde. — Erhitzt man diese Base 20 Stdn. mit 4—5 Tln. rauchender Salzs. auf 100°, so geht sie in *β-Äthyl-ε-chloramylamin*, $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, über, von welchem das Pikrat, $C_7H_{16}ClN \cdot C_6H_3N_3O_7$ (eigelbe Nadeln aus 50%ig. A.; F. 145°; ll. in Ä.), u. das Pt-Salz, $(C_7H_{16} \cdot ClN \cdot HCl)_2PtCl_4$ (mikr. mattgelbe Nadeln, die sich gegen 225° schwärzen und unter Aufschäumen bei 242—244° schm.), analysiert wurden. — Durch Destillieren der Chlorbase mit Kalilauge wurde das *β-Äthylpiperidin* (s. nebenstehende Formel) als wasserhelle, leicht bewegliche Fl. von mehr coniinartigem, als piperidinähnlichem Geruch gewonnen, die mit flüchtigen SS. Nebel bildete, sich in W. wenig löste und optisch-inaktiv war. Die Base, in ihren Eigenschaften und denen ihrer Salze der Beschreibung von STOEHR (J. pr. Chem. [2] **45**. 44; C. **92**. I. 302) entsprechend, besitzt nach der Unters. von P. EHRLICH ähnliche, doch um die Hälfte schwächere Giftwirkungen, als β-Propylpiperidin. — Die Spaltung des β-Äthylpiperidins in die optischen Komponenten gelang durch Überführung in die weinsauren Salze nach der Methode von LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2584. 2975) und MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 42; C. **96**. I. 554). — *l-β-Äthylpiperidin-d-ditartrat.* Feine Tafeln aus wenig W., die bei 169—170° zu einer braunen Fl. schm. — *l-β-Äthylpiperidin.* Farbloses



Öl; Kp. 155°; sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf; bildet an der Luft starke Nebel; $[\alpha]_D = -4{,}51°$ bei 15°. — Chlorhydrat. Seideglänzende Nadeln aus Bzl.; F. 142°. — *d-β-Äthylpiperidin-l-bitartrat.* Platten, die sich in federartig zerschlitzte, flache Tafeln umwandeln und bei 174° zu einer braunen Fl. schm. — Das *d-β-Äthylpiperidin* wurde nur in geringer Menge erhalten; sein Chlorhydrat schm., wie das der Linksbase, bei 141—142°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2134—42. 26/9. [10/8.] I. Berlin. Univ.-Lab.) STELZNER.

Hendrik Byvanck, *Derivate des β-Äthyllepidins (β-Äthyl-γ-methylchinolins).* Verss., das bisher wenig bekannte β-Äthyl-γ-methylpyridin (OECHSNER DE CONINCK, Ann. Chim. Phys. [5] **27**. 469; KOENIGS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1502; C. **94**. II. 213), welches höchstwahrscheinlich dem SKRAUP'schen Cincholoipon zu Grunde liegt, auf dem der kürzlich von BESTHORN und dem Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 796; C. **98**. I. 1130) veröffentlichten Synthese der Lepidins. analogem Wege (s. u.) zu synthetisieren, scheiterten schliefslich an der geringen Ausbeute, welche die Diazotierung des Amido-β-äthyllepidins ergiebt und an der Unmöglichkeit, das hierbei erhaltene Phenol oder die Amido-β-äthyllepidinsulfos. in gewünschter Weise oxydieren zu können. — *Bz-Amido-α-oxy-β-äthyllepidin* (I.) bildet sich beim 5—6-stünd. Erhitzen von m-Phenylendiamin mit Äthylacetessigester auf 165—170°. Glänzende Nadeln aus A., die bei 277° sich zu zers. anfangen und bei 284° schm.; swl. in Bzl., Ä.; die Lsgg. in Äthyl- und Methylalkohol fluoreszieren schön blau. — Chlorhydrat. Radial gruppierte Nadeln. — Nitrat. Derbe Prismen. — $CdCl_2$-Doppelsalz. Büschelförmige Nadeln. — $HgCl_2$- und $ZnCl_2$-Doppelsalz. Braungefärbte Prismen. — $FeCl_3$ giebt eine braune Färbung. — *Bz-Oxy-α-oxy-β-äthyllepidin* (II.) bildet sich beim

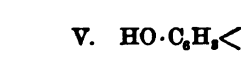
I. $H_2N \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} C(CH_3) : C \cdot C_2H_5 \\ N \!=\!\!=\!\!= C \cdot OH \end{matrix}$ II. $HO \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} C(CH_3) : C \cdot C_2H_5 \\ N \!=\!\!=\!\!= C \cdot OH \end{matrix}$

Verkochen der verd. schwefelsauren Diazolsg. von I.; Nadeln aus $CHCl_3$ oder 50%ig. A.; unl. in Ä., Bzl., Lg.; sll. in Äthyl- u. Methylalkohol; beginnt sich bei 263° zu zers. und schm. bei 273°. — Durch Erhitzen des Chlorhydrats von I. mit $POCl_3$ auf 135—140°, bis sich keine Salzs. mehr entwickelt ($2^1/_2$—3 Stdn.), wird *Bz-Amido-α-chlor-β-äthyllepidin* (III.) gewonnen; sehr feine Nadeln aus hochsd. Lg.; F. 138°; in Bzl., Äthyl- und Methylalkohol ll. mit schön blauer Fluoreszenz; die Salze mit Mineralss. liefern grün fluoreszierende Lsgg. — Pikrat. Tafeln. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Prismen. — $AuCl_3$-Lsg. wird beim Erwärmen unter Abscheidung von Metall reduziert. — Aus dieser Verb. das Cl herauszunehmen, gelingt am besten durch 18-stünd. Kochen mit HJ (D. 1,7), KJ u. amorphem P; das entstehende *Bz-Amido-β-äthyllepidin* (IV.) wird aus Ä. durch Lg. in Prismen gefällt; F. 84°; ll. in A., Bzl.,

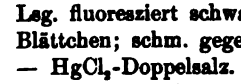
III. $H_2N \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} C(CH_3) : C \cdot C_2H_5 \\ N \!=\!\!=\!\!= C \cdot Cl \end{matrix}$ IV. $H_2N \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} C(CH_3) : C \cdot C_2H_5 \\ N \!=\!\!=\!\!= CH \end{matrix}$

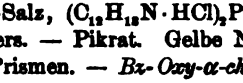
Ä., $CHCl_3$; in W. etwas schwerer mit grüner Fluoreszenz lösl.; $K_2Cr_2O_7$ färbt die schwefelsaure Lsg. dunkelrot. — Jodhydrat, $C_{13}H_{14}N_2 \cdot HJ$. Hellgelbe Nadeln aus W.; zers. bei 260°; schm. bei 276°. — Pikrat. Gelbe Nädelchen aus A. — *Bz-Oxy-β-äthyllepidin* (V.) entsteht beim Erwärmen der verd. schwefelsauren, diazotierten Lsg. von IV. in sehr geringer Menge; Krystalle aus Ä.; F. 189°. — Eine *Bz-Amido-β-äthyl-γ-methylchinolinsulfosäure*, $C_{13}H_{14}N_2SO_3$, bildet sich beim Erwärmen von IV. mit rauchender Schwefels. (14% Anhydrid) in etwa 6 Stdn.; gelbe Nadeln aus viel W., die oberhalb 300° schm.; die wss. Lsg. fluoresziert hellblau, die alkoh. oder essigsaure dagegen grün; die Oxydation mit $KMnO_4$ ergab eine in Nadeln krystallisierende S. — vielleicht eine Pyridintetracarbons. —, deren wss. Lsg. $FeSO_4$ intensiv gelb färbte, u. deren Ba-Salz auch durch konz. Salzs. nicht gel. wurde. — *β-Äthyllepidin*

(γ-Methyl-β-äthylchinolin) (VI.) gewinnt man aus seinem Bz-Amidoderivat am besten, indem man dasselbe zunächst nach V. Meyer und Lecco (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2976) in das Hydrazin verwandelt und letzteres dann nach Haller (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 92) mit Kupfersulfatlsg. erwärmt; flüchtig mit Wasserdampf; die äth. Lsg. fluoresziert schwach blau. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe, glänzende Blättchen; schm. gegen 200° unter Zers. — Pikrat. Gelbe Nadeln aus A.; F. 202°. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Dicke, gelbe Prismen. — *Bz-Oxy-α-chlor-β-äthyllepidin* (VII.) entsteht beim Erwärmen der verd. schwefelsauren, diazotierten Lsg. von III.; Krystalle aus Methylalkohol; F. 227°; swl. in Ä., leichter in Äthyl- und Methylalkohol; wird von HJ + KJ + rotem P nicht reduziert. — Chlorhydrat. Gelbe Nadeln; wird von W. zerlegt. — Jodhydrat. Hellgelbe Nadeln; zwl. in W. — Die Oxydation von VII. mit $KMnO_4$ in k. wss. Lsg. verläuft nicht glatt; die neben harzigen Prodd. entstehende *α-Chlor-β-äthyllepidinsäure (α-Chlor-β-äthyl-γ-methylpyridindicarbonsäure* (VIII.) krystallisiert aus wenig W. und ist in A. und Ä. zll.; Fe-Salze färben die wss. Lsg. gelb.

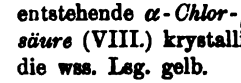
V. 

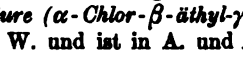
VI.

VII. 

VIII. 

Das *Lepidin (γ-Methylchinolin)* (IX.) ist von Knorr (Liebig's Ann. 236. 97; C. 87. 218) durch Erhitzen von α-Chlorlepidin mit konz. HJ + rotem P auf 170° erhalten worden; man kann auch so verfahren, daſs man das α-Chlorderivat durch mehrstündiges Erhitzen mit konstantsd. HJ + amorphem P auf 100° in *α-Jodlepidin* (X.) umwandelt und dieses dann durch Stehenlassen mit verd. Schwefels. u.

IX. 

X. 

Eisenfeile von J befreit. — α-Jodlepidin. Farblose Nadeln aus Lg.; F. 90°; ll. in Ä., Äthyl- u. Methylalkohol; Lg.; dem α-Jodchinolin von Friedländer u. Weinberg (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 1351) sehr ähnlich. — Chlorhydrat. Farblose Nadeln. — Jodhydrat. Gelbe Nadeln; in W. wl. — *Lepidin.* Sulfat, F. 224°. — Pikrat. Gelbe Nädelchen aus A.; F. 208°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2143—54. 26/9. [1/8.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) Stelzner.

Felix B. Ahrens, *Synthesen in der Piperidinreihe.* (II. Mitteilung, Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 533; C. 97. I. 765; vgl. auch die folgenden Reff.). Von der durch elektrolytische Oxydation aus Nitrosopiperidin, $C_5H_{10}N \cdot NO$, in schwefelsaurer Lsg. erhaltenen *Base* $C_{10}H_{18}N_2$ wurde durch Kochen mit Phenylsenföl in alkoh. Lsg. der Thioharnstoff, $C_{10}H_{16}(: N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, als gelbe, krystallinische, in W. u. A. nahezu unl. M. vom F. 183° erhalten. Eines der beiden N-Atome der Base lieſs sich als sekundär durch das Verhalten gegen Benzolsulfochlorid u. Benzoylchlorid erkennen, wobei ein in SS. und Alkalien unl., öliges Sulfonamid bezw. eine hellgelbe, harzige Monobenzoylverb., $C_{10}H_{17}N_2 \cdot COC_6H_5$, entstanden. Behandelt man die Base mit Sn + HCl, so wird sie zu zwei isomeren, sekundären, aliphatischen *Aminen*, $C_5H_{11}N$, reduziert, von welchen die α-Base und ihre Derivate dickölig, die β-Base und deren Abkömmlinge, z. B. das Benzolsulfonamid (Krystalle aus verd. A.; F. 160°), dagegen fest sind. — Da die Base $C_{10}H_{18}N_2$, wie die Basen $C_5H_{11}N$ mit Br unter Entw. von HBr und B. bromwasserstoffsaurer Brombasen reagiert, so kann sie kein Ringgebilde sein, sondern muſs als aliphatisches Diamin angesehen werden. — Von Prodd., die gleichzeitig mit der Base $C_{10}H_{18}N_2$ entstehen, lieſsen sich zwei iso-

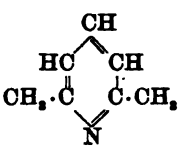
mere *Amidovaleriansäuren*, $NH_2 \cdot C_5H_9O_2$, isolieren, von denen die eine bei 176—178° schm., während die andere ölig blieb, jedoch ein in gelben, in W. sll. Blättchen vom F. 170° unter Zers. krystallisierendes Pt-Salz gab. — Die NO-Gruppe des Nitrosopiperidins wird bei der elektrolytischen Oxydation als *Salpetersäure* abgespalten; gleichzeitig tritt bei diesem Prozefs, was auffällig erscheint, B. von *Piperidin*, $C_5H_{11}N$, (u. NH_3) ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2272—76. 26/9. [2/8.] Landwirtschaftlich-technolog. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

R. Widera, *Elektrolyse von Nitroso-α-Pipecolin und Nitrosotetrahydrochinolin.* Die elektrolytische Oxydation des *Nitroso-α-pipecolins*, $CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot NO$, in schwefelsaurer Lsg. bei Ggw. von etwas A. mittels eines Stromes von 14 Amp. u. 5—6 Volt führt zu teilweiser Zerstörung der Substanz unter B. von NH_3 u. CO_2; im übrigen sind die Prodd. denen der gleichen Rk. mit Nitrosopiperidin (vergl. voranstehendes Ref.) analog. Neben einer sirupösen, hygroskopischen, nicht destillierbaren Amidos. trat eine *Amidocapronsäure*, $NH_2 \cdot C_5H_{10} \cdot COOH$, auf, die sich aus A. in feinen Nadeln vom F. 214—215° abschied, welche in W. ll., in absol. A. wl., in Ä. unl. waren. — Chlorhydrat. Luftbeständige Schuppen; F. 196°. — Pt-Salz. Nadeln; F. 204°; swl. in k. W. — Neben Ammoniak trat *α-Pipecolin*, $C_6H_{13}N$, in relativ grofser Menge auf; auch hier wurde die NO-Gruppe als Salpetersäure abgesprengt. Eine der Base $C_{10}H_{18}N_2$ wohl entsprechende *Verbindung* $C_{12}H_{24}N_2$ wurde ebenfalls beobachtet; das Amin bildete einen hellgelben, an der Luft bald verharzenden Sirup; von Derivaten wurde nur der Monophenylthioharnstoff, $C_{12}H_{28}N_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Schuppen aus A.; F. 116°), krystallisiert erhalten. — Die Elektrolyse von *Nitrosotetrahydrochinolin*, $C_9H_{10}N \cdot NO$, an der Anode ergab lediglich *Tetrahydrochinolin*, $C_9H_{11}N$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2276—78. 26/9. [3/8.] Landwirtsch.-technolog. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

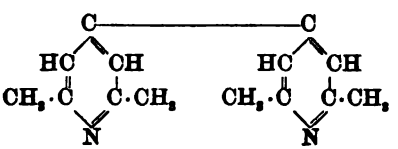
Felix B. Ahrens, *Synthesen in der Piperidinreihe. III. Mitteilung: Kondensation des Piperidins durch Natrium.* Während sich Pyridinbasen durch Na leicht in Dipyridyle überführen lassen, wird *Piperidin*, $C_5H_{11}N$, von diesem Metall nicht verändert; schwächt man den stark basischen Charakter des Hexahydropyridins jedoch durch Einführung der Nitroso- oder Benzoylgruppe ab, so führt die Einw. von Na analog zum *γ-Dipiperidyl*, $C_{10}H_{20}N_2$ (Vf.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **24** 1479; C. **91**. II. 65), bezw. dessen Monobenzoyl-, $C_{10}H_{19}N_2(COC_6H_5)$ (gelbes, dickes Öl; Kp_{91}. 224°), und Dibenzoylprod., $C_{10}H_{18}N_2(COC_6H_5)_2$ (körnige Krystalle aus verd. A.); die Ausbeuten sind jedoch gering. — *Derivate des γ-Dipiperidyls.* Pt-Salz, $C_{10}H_{20}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Wl. Nadeln und Blättchen, die bei 285° noch nicht schm. — Au-Salz, $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Nadeln, die sich oberhalb 210° allmählich zers. — Nitrosoverb. Nadeln; F. 138—139°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2278—80. 26/9. [3/8.] Landwirtschaftl.-technolog. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

Franz Huth, *Über das α-α-α'-α'-Tetramethyldipyridyl.* Die Einw. des Na auf *α-α'*-Dimethylpyridin (I.) beginnt erst bei hoher Temperatur; um letzteres in *α-α-α'-α'-Tetramethyl-γ-dipyridyl* (II.) überzuführen, mufs man 8—10 Stdn. auf 180—200° erhitzen, doch ist auch dann die Ausbeute noch keine gute. Die neue Base krystallisiert aus W. in dünnen Nadeln; F. 148—149°; l. in A., Ä.; schwer flüchtig mit

I.



II.



Wasserdampf. — Pt-Salz, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Rotgelbe Nadeln aus W., die bei 280° noch nicht schm. — Au-Salz, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Gelbe Nadeln, die nach vorher-

gehender Schwärzung sich bei 216° unter Aufschäumen zers. — Pikrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln aus W.; beginnt, sich bei 230° zu schwärzen u. schäumt bei 273° auf. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2HgCl_2$. Perlmutterartig glzde. Blättchen oder lange Spieſse; verkohlt bei 280°. — Durch $KMnO_4$ wird die Base langsam zur *α-α-α'-α'-γ-Dipyridyltetracarbonsäure*, $C_{10}H_4N_2(COOH)_4$, oxydiert, die als weiſser, unl. Nd. erhalten wird und beim 4-stündigen Erhitzen mit Eg. auf 200° *γ-Dipyridyl*, $C_{10}H_8N_2$ (vgl. voranstehendes Ref.), liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2280—82. 26/9. [Aug.] Landwirtsch.-technolog. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

W. Stiehl, *Beiträge zur Kenntnis des Lemongrasöls.* Einleitend bespricht der Verfasser die das Lemongrasöl betreffende Litteratur, insbesondere die Arbeiten von DODGE (Amer. Chem. J. **12**. 553; C. **90**. I. 127; **91**. I. 88), SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 201; C. **91**. I. 415), HEFELMANN (C. **94**. I. 45), TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2708; C. **94**. I. 151; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2182; C. **95**. II. 781; Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 820; C. **98**. II. 98), BARBIER, BOUVEAULT (C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 983. 1050. 1154; **121**. 1159; **122**. 795; C. **94**. I. 1080. 1156; II. 100; **96**. I. 375. 995), DOEBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2020; C. **94**. II. 377), und legt dar, daſs in diesen Arbeiten mehrere bisher nicht aufgeklärte Widersprüche vorhanden sind. Eine vom Vf. vorgenommene Wiederholung dieser verschiedenen Unterss. hat ergeben, daſs im Lemongrasöl, entgegen der bisherigen Annahme, nicht ein, sondern drei verschiedene Aldehyde der Formel $C_{10}H_{16}O$ vorhanden sind, daſs dagegen Citronellal und Geraniol im unverfälschten Lemongrasöl nicht vorkommen. Die drei Aldehyde sind 1. der Citriodoraldehyd von DODGE, 2. das Geranial oder Citral von TIEMANN u. SEMMLER, 3. das Linkslikarhodal von BARBIER u. BOUVEAULT.

I. Untersuchung des Lemongrasöls. Das Kapitel enthält die Beschreibung eingehender Fraktionierungsverss. mit groſsen Mengen Lemongrasöl und Überführen der verschiedenen Aldehydfraktionen in die *α*-Alkyl-*β*-naphtocinchoninsäuren (DOEBNER, l. c.). Hieraus ergiebt sich schon, daſs Lemongrasöl mehrere Aldehyde enthalten muſs.

II. Abscheidung der Lemongrasaldehyde mittels Natriumdisulfit. Vf. beschreibt die Einw. von Natriumdisulfit auf Lemongrasöl, legt dar, daſs das Geranial (bezw. Citral) ein Gemenge mehrerer Aldehyde ist, und führt aus, wie auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Lemongrasölfraktionen gegen Natriumdisulfit die folgenden drei Aldehyde isoliert werden können:

a. Citriodoraldehyd (vergl. DODGE, l. c.), $C_{10}H_{16}O$. D. 1 kg der Gesamtaldehyde des Lemongrasöls wird mit 2 kg Natriumdisulfitlsg. (35%) u. 2 kg W. bis zur B. der kryst. Verb. geschüttelt, dann abgekühlt und bis zur Verflüssigung bei Seite gestellt oder bis zur Verflüssigung geschüttelt. Die alkal. reagierende Fl. wird von dem aufschwimmenden Öl getrennt, mit Wasserdampf destilliert oder mit Soda bei 40—50° digeriert und mit Ä. extrahiert. Durch Zusatz von k. konz. NaOH-Lg. oder durch Kochen mit Sodalsg. wird der Citriodoraldehyd in Freiheit gesetzt. Der Aldehyd wird dadurch, daſs man ihn nochmals diesen Operationen unterwirft, gereinigt. Der so erhaltene *Citriodoraldehyd*, $C_{10}H_{16}O$, hat die in der untenstehenden Tabelle angegebenen Eigenschaften. — *Citriodoraldehydsemicarbazon*, F. 134°, läſst sich durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol in zwei Modifikationen zerlegen, aus denen der Aldehyd noch nicht regeneriert werden konnte. — *Citriodoraldehyd-β-naphtocinchoninsäureverbindung*, $C_{28}H_{32}NO_2$, F. 204° (aus absol. A.). Der Citriodoraldehyd verhält sich gegen Natriumdisulfitlsg. in der Weise, daſs zuerst beim Schütteln eine durch Soda zers. kryst. Verb. entsteht. Beim Stehen oder Erhitzen l. die Verb. sich auf, aus der Lsg. scheidet k. Sodalsg. keinen Aldehyd ab, wohl aber konz. k. NaOH. Beim Kochen mit Soda tritt gleichfalls Zerlegung ein. Die durch Ein-

dampfen der Lsg. gewinnbare Citriodoraldehydnatriumdisulfitverbindung hat die Zus. $C_{10}H_{16}O \cdot 2NaHSO_3$, zolllange, seidenglänzende Nadeln. — Bei der Kondensation des Citriodoraldehyds mit Aceton in Ggw. von Na-Äthylat entsteht das *Citriodorylidenaceton*, $C_9H_{15}CH:CH \cdot COCH_3$; Eigenschaften vgl. untenstehende Tabelle. — *Citriodorylidenacetonsemicarbazon*, feine Blättchen, F. 134—135° (aus Lg. vom Kp. 105—140°).

b. Citral-Geranial, $C_{10}H_{16}O$ (vgl. SEMMLER u. TIEMANN, l. c.). D. 1 kg der Lemongrasölaldehyde, 2 kg Natriumdisulfitlsg. (40—50%) und 2 kg W. werden geschüttelt (Temperatur 45—50°), nach 24-stündigem Stehen an einem kühlen Ort die kryst. Geranialdisulfitverb. abgesaugt, auf Thontellern abgepreſst und mit Sodalsg. in der Kälte zersetzt. Aus der wss. abgepreſsten Lsg. läſst sich Citriodoraldehyd (vgl. oben) gewinnen. Zur Reinigung des Aldehyds werden die Operationen wiederholt. Geranial, welches durch Oxydation von Geraniol dargestellt wurde, erwies sich als vollständig identisch mit diesem aus Lemongrasöl isolierten Citral. Eigenschaften des Citrals (bezw. Geranials) siehe in untenstehender Tabelle. Das *Geranialsemicarbazon*, F. 141°, läſst sich in zwei Modifikationen spalten, das *α-Geranialsemicarbazon*, glänzende Schuppen, F. 160°, ist schwerer l. als das *β-Geranialsemicarbazon*, lange, dünne Säulen, F. 150°. — *Geranyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{33}H_{33}NO_2$, F. 197°. — Gegen Na-Disulfit verhält sich das Geranial in der Weise, daſs die krystallinische Doppelverb., aus welcher durch k. Sodalsg. Geranial nicht wieder abgespalten werden kann, beim Stehen oder Erwärmen in Lsg. geht. Weder durch NaOH, noch durch Na_2CO_3, weder in der Kälte, noch beim Kochen läſst sich aus der Lsg. der Aldehyd regenerieren, da das Na-Salz einer Sulfons. (vergl. TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2710; C. **94**. I. 151) entstanden ist. — *Geranylidenaceton*, $C_{10}H_{16} : CH \cdot COCH_3$, entsteht in gleicher Weise wie Citriodorylidenaceton. Eigenschaften siehe unten. — *Geranylidenacetonsemicarbazon*, F. 110—112°.

c. Allo-Lemonal-Linkslikarhodal (BARBIER, l. c.). D. 1 kg der Lemongrasölaldehyde wird mit 2 kg Na-Disulfitlsg. und 2 kg W. bis zur Lsg. der zuerst entstehenden festen Verb. geschüttelt, das als Öl auf der Lsg. schwimmende Allo-Lemonal, welches aus seiner zuerst entstehenden Disulfitverb. durch die Reaktionstemperatur schon wieder abgeschieden ist, wird abgehoben u. nochmals mittels Disulfit gereinigt. Eigenschaften siehe unten. — *Allo-Lemonalsemicarbazon*, prachtvolle Tafeln, F. 169°, läſst sich nicht in zwei isomere Modifikationen spalten. — *Allo-Lemonyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{33}H_{33}NO_2$, F. 235°. Charakteristisch für das Allo-Lemonal ist, daſs seine Disulfitverb. verhältnismäſsig langsam entsteht, und daſs sie durch k. Sodalsg. und durch bloſses Erwärmen auf 60° wieder zerlegt wird. Bei längerem Erwärmen wird das Allo-Lemonal zu Allo-Lemonol reduziert. — *Allo-Lemonylidenaceton*, $C_{10}H_{16} : CHCOCH_3$, entsteht bei der Kondensation von Allo Lemonal mit Aceton in Ggw. von Na-Äthylat. Eigenschaften siehe unten. — *Allo-Lemonylidenacetonsemicarbazon*, seideglänzende, säulenförmige Krystalle, F. 142—143°.

Übergänge der drei Lemongrasölaldehyde ineinander. Bei der Einw. von SS. oder auch von starken Disulfitlsgg. gehen Citriodoraldehyd u. Allo-Lemonal in Geranial über. Andererseits entsteht beim Kochen von reinem Geranial mit 20%iger Na-Acetatlsg. ein Gemenge von Citriodoraldehyd, Allo-Lemonal u. Geranial. Diese Übergänge lassen sich durch eine Verschiebung der doppelten Bindungen in eine mittlere Gleichgewichtslage erklären:

$CH_3 \cdot C(CH_3)=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)=CHCHO$ = Citriodoraldehyd,
$CH_3 \cdot C(CH_3)=CH \cdot CH_2 \cdot CH=C(CH_3) \cdot CH_2CHO$ = Geranial (Citral),
$CH_3 \cdot C(CH_3)=CH \cdot CH=CH \cdot CH(CH_3)CH_2CHO$ = Allo-Lemonal.

Beziehungen der drei Lemongrasölaldehyde zu den Veilchenketonen. Nach TIEMENN (vergl. S. 106) können vier verschiedene Veilchenketone existieren. Vf. spricht über die Beziehungen der Lemongrasölaldehyde zu diesen vier Ketonen

und folgert hieraus, sowie aus dem Verhalten gegen Na-Disulfit, daſs das Geranial nicht die von TIEMANN (l. c.) angenommene Konstitution, sondern obige Formel haben müsse. Bezüglich der weiteren Darlegungen des Vf.'s über die Beziehungen der Lemongrasölaldehyde zu den Veilchenketonen u. zu dem künstlichen Veilchenöl (vergl. ZIEGLER, J. pr. Chem. **57**. 493; C. **98**. II. 481), welches ein Gemenge von Cyklocitriodorylidenaceton u. Cykloallolemonylidenaceton mit cedernartig riechenden Bestandteilen des Lemongrasöls darstellt, sei auf das Original verwiesen.

Übersicht über die Lemongrasaldehyde, $C_{10}H_{16}O$, und ihre Acetonkondensationsprodukte.

Bezeichnung	Citriodoraldehyd	Citral Geranial	Allo-Lemonal L.-Licarhodal
Litteratur	F. D. DODGE, Amer. Chem. J. **12**. 553	TIEMANN und SEMMLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2709; **31**. 820	BARBIER und BOUVEAULT, C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 84
Kp. unter 12 mm	108—109°	111—112°	117,5—119°
Kp. unter 760 mm	228—229°	225—227°	233—235°
D. bei 20°	0,8883	0,8868	0,9017
Brechungsexponent bei 20° n_D	1,48538	1,48752	1,48306
Drehungsvermögen für 1 dcm $[\alpha]_D$	±0°	±0°	−5° 5′
F. des Semicarbazons	134°	141°	169°
F. des α-Semicarbazons	Wurden nicht getrennt	160° (Blättchen)	Konnte nicht gesp. werden
F. des β-Semicarbazons		150° (Nadeln)	
F. der Naphtocinchonins.	204°	197°	235°
Verhalten der betreffenden Disulfitverb. bei längerem Erwärmen in ihren Bildungsflüssigkeiten	Löst sich klar auf u. scheidet sich mit NaOH wieder vollständig ab	Löst sich klar auf u. scheidet sich mit NaOH nicht wieder ab	Scheidet das Allo-Lemonal direkt wieder ab und giebt leicht Allo-Lemonol
Aus Lemongrasöl wurden erhalten	40—50%	8—10%	25—30%
Acetonkondensationsprodukte, $C_{18}H_{20}O$:			
Kp. unter 12 mm Druck	149—152°	143—145°	157—159°
D. bei 20°	0,8980	0,9037	0,9000
Brechungsexponent bei 20° n_D	1,52903	1,52736	1,53150
F. des Semicarbazons	134—135°	110—112°	142—143°

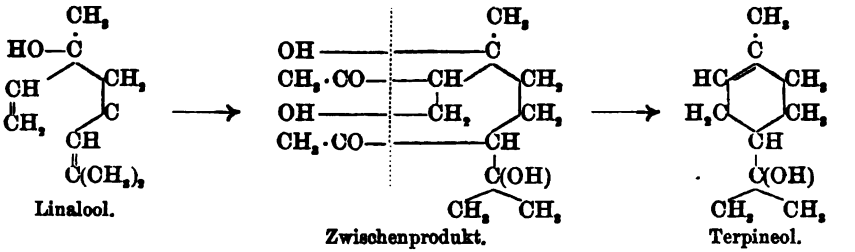
(J. pr. Chem. **58**. 51—101. 15/9. [Aug.] Hamburg. Lab. von FRANZ FRITSCHE & Co.) HESSE.

K. Stephan, *Über eine Umwandlung von Linalool in Terpineol vom Schmelzpunkt* 35°. Die Annahme von BARBIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 1200; C. **93**. II. 58), daſs Linalool bei der Einw. von Essigsäureanhydrid in einen neuen A. Licarhodol übergeht, und die Ansicht anderer Forscher, daſs durch Inversion von l.-Linalool das Coriandrol (d-Linalool) entsteht, ist nicht richtig. Aus den folgenden Rkk. geht hervor, daſs die bei der Invertierung von Linalool erhaltenen Prodd. ein Gemenge von Linalool, Geraniol und d-Terpineol, F. 35°, darstellen. Erhitzt man nach BARBIER Linalool mit Essigsäureanhydrid auf 150—160°, u. verseift das Reaktionsprod. mit alkoh. KOH, so läſst sich durch sehr häufiges Fraktionieren u. jedesmalige Behandlung der über 115° bei 15 mm sd. Anteile mit $CaCl_2$ schlieſslich eine Fraktion gewinnen, welche im Kältegemisch erstarrt, und aus welcher reines, kryst. Terpineol, F. 33—35°, Kp_{10}. 103—104°, Kp_{760}. 216—218°, D_{15}. 0,936, $[\alpha]_D = +16°12'$

gewonnen wird, welches ein Nitrosochlorid u. ein Nitrolpiperidid, F. 159—160°, u. mit Carbanil ein Terpenylphenylurethan, F. 112—113°, bildet. Wenn sich im Licarhodol BARBIER nicht noch ein dritter A. nachweisen läßt, so ist dieses als ein Gemenge von 85% Geraniol und 15% Terpineol anzusehen.

Essigs. wirkt in der Kälte auf Linalool fast gar nicht ein, beim Erhitzen entsteht wie mit Essigsäureanhydrid ein Gemenge von Linalool, Geraniol und d-Terpineol. — Bei der Einw. von Ameisens. auf Linalool entsteht unter heftiger Rk. *Terpinolen*. Bei Mäßigung der Rk. bildet sich *Terpenylformiat*. — Läßt man auf Linalool Eg. in Ggw. von H_2SO_4 einwirken (vgl. J. BERTRAM, DRP. 80 711), so wird ein Gemenge von 45% Linalylacetat, 45% Terpenylacetat und 10% Geranylacetat erhalten.

Umlagerung von d-Linalool (Coriandrol). Läßt man auf *d-Linalool (Coriandrol)*, Kp_{15}. 90—91°, Kp_{755}. 196—197°, D_{15}. 0,876, $[\alpha]_D = +10° 50'$, $n_D = 1{,}462\,98$ konz. Ameisens. reagieren und verseift das gewonnene Reaktionsprod., D_{15}. 0,954, $[\alpha]_D = -5° 20'$, Verseifungszahl 215,4, mit alkoh. KOH, so wird ein *l-Terpineol*, F. 35°, Kp_{760}. 218—119°, D_{15}. 0,938, $\alpha_D = -9° 46'$, $n_D = 1{,}480\,54$ bei 20° gewonnen, welches ein Terpenylphenylurethan, F. 112—113°, bildet. — Die Umlagerung von Linalool läßt sich durch folgende Formelbilder erläutern:



(J. pr. Chem. **58**. 109—20. 15/9. (Juli.) Leipzig. Lab. v. SCHIMMEL & Co.) HESSE.

A. Michaelis und **W. Kerkhof**, *Über die Salol-O-phosphinsäure*. Wie ANSCHÜTZ mit MOORE u. EMERY gezeigt hat (LIEBIG's Ann. **228**. 308; **239**. 306. 314; C. **87**. 1027. 1133), entsteht bei der Einw. von PCl_5 auf Salicyls. das Oxychlorphosphin, $ClOC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot POCl_2$, und aus diesem durch Einw. von W. die Salicyl-O-phosphins., $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)_2$. Beim Zusammenbringen des *Salicylsäurephenylesters (Salols)* mit $1^1/_2$ Mol. PCl_5 gewannen Vff. das *Salol-O-tetrachlorphosphin*, $C_6H_5O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PCl_4$, eine weiße, krystallinische, recht beständige Verb. vom F. 44°, die in W. oder Alkali klar l. ist; ließen sie jedoch die Rk. zu heftig verlaufen, so erhielten sie daneben den *o-Chlorbenzoësäurephenylester*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot COOC_6H_5$, als derbe Krystalle vom F. 37°, die in W. unl., sonst ll. waren und sich auch glatt bildeten, wenn das Tetrachlorphosphin im Rohr 12 Stdn. auf 180—200° erhitzt wurde. Leitet man über die auf 130—135° erhitzte Verb. $C_6H_5O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PCl_4$ während 5 Stdn. SO_2, so wird dieselbe in *Salol-O-oxychlorphosphin*, $C_6H_5O_2C \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot POCl_2$, umgewandelt; glänzende Krystalle; F. 70—71°; Kp_{12}. 125—135° unter teilweiser Zers. — Fügt man zur Bzl.-Lsg. des Salol-O-tetrachlorphosphins vorsichtig W., so scheidet sich *Salol-O-phosphinsäuremonohydrat*, $C_6H_5O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot P(OH)_4$, ab; perlmutterglänzende Krystalle aus Bzl.; F. 62°; all. in W.; ll. in $CHCl_3$, Eg., h. Bzl. — Ag-Salz, $C_{13}H_9PO_7Ag_4$. Weißer, sehr lichtempfindlicher Nd. — Beim Stehen über Schwefels. oder Erhitzen auf 58—60° verliert das Hydrat W. u. geht in die *Salol-O-phosphinsäure*, $C_6H_5O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)_2$, über; derbere Krystalle; F. 88°; wird durch Kochen mit W. zu Phosphors. u. Salol verseift, durch Erhitzen mit 3%ig. Salzs. in Phenol und die leicht veränderliche *Salicyl-O-phosphinsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)_2$, durch Erwärmen mit Alkali völlig in Salicylsäure,

Phosphorsäure und Phenol zerlegt. — Ag-Salz, $C_{18}H_9PO_6Ag_2$. Weifser, krystallinischer Nd. — Pb-Salz, $C_{18}H_9PO_6Pb$. Blättchen. — Anilinsalz, $C_{18}H_{11}PO_6 \cdot C_6H_7N$, durch Vermischen der Komponenten in alkoh. Lsg. dargestellt; Nadeln; F. 161°; ll. in A., h. W. — Phenylhydrazinsalz, $C_{18}H_{11}PO_6 \cdot C_6H_8N_2$. Nädelchen; F. 141°. — Diäthylester, $C_6H_5O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OC_2H_5)_2$, aus dem Oxychlorphosphin und Na-Äthylat in Bzl. erhalten; dickliche Fl.; Kp_{18}. 105—115°. — Diphenylester, $C_{25}H_{19}PO_6$; bildet sich analog; wasserhelle Krystalle aus A.; F. 76—77°; unzers. destillierbar. — Dianilid, $C_6H_5O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(NH \cdot C_6H_5)_2$, aus 1 Mol. Oxychlorphosphin u. 4 Mol. Anilin gewonnen; Nadeln aus A.; F. 174—175°; ll. in A., Eg., schwerer l. in Bzl., $CHCl_3$. — Di-p-toluid, $C_{27}H_{25}N_2PO_4$. Seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 165°. — Ein Amid war nicht erhältlich. — Diphenylhydrazid, $C_6H_5O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. Derbe Nadeln; F. 170°. — *Oxyphosphazoverbindung der Salol-O-phosphinsäure*, $C_6H_5O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO : N \cdot C_6H_5$; durch 12-stünd. Erhitzen des mit Xylol angeriebenen Oxychlorphosphins mit salzsaurem Anilin auf 180° dargestellt; krystallinische M. aus A. oder Bzl.; F. 152°; unzers. flüchtig; wahrscheinlich dimolekular. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2172—79. 26/9. [August.] Chem. Inst. der Univ. Rostock.) STELZNER.

Pharmazeutische Chemie.

Josef Kain, *Über die Senegawurzel.* — In einer vorläufigen Mitteilung (Pharm. Post **31**. 105. 613) hatte Vf. über die Auffindung einer neuen Substanz in der Senegawurzel berichtet. Die weitere Unters. ergab folgendes: Wenn man die Wurzel mit 96%ig. A. extrahiert und die wasserhaltigen alkohol. Auszüge in geeigneter Weise mit Ä. fällt, so scheiden sich zunächst die Saponine aus, alsdann ein neues links drehendes *Glykosid* und zuletzt rechtsdrehende *Saccharose* (vgl. HENRY SCHRÖDER, Amer. J. Pharm. **1896**. No. 4). Das Glykosid bildet ein weifses, geschmackloses Pulver, ll. in W. u. A., unl. in Ä., welches alkal. Kupferlsg. beim Erhitzen reduziert. Eine alkoh. Lsg. dieses Glykosids l. bedeutende Mengen von den in absol. A. unl. Senegasaponinen auf. Glykose ist in der Wurzel nicht vorhanden. Die von PROCTER als *Virginsäure* bezeichneten Krystalle sind weiter nichts wie Saccharose. (Pharm. (Post **31**. 329—31. 17/7; 341—43. 24/7. Wien. Lab. f. med. Chemie d. k. k. Univ.) V. SODEN.

Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, *Eucain.* — Die Firma teilt mit, dafs sie der besseren Unterscheidung wegen in Zukunft ihr Eucain A (= salzsaurer Benzoylmethyltetramethyl-p-oxypiperidincarbonsäuremethylester) als *Alphaeucain* und ihr Eucain B (= salzsaures Benzoylvinyldiacetonalkamin) als *Betaeucain* in den Handel bringen wird. — (Nach einges. Prospekt. Juli 1898.) V. SODEN.

Neue Arzneimittel. *Bromipin* und *Jodipin* werden aus den ungesättigten Fettss. — bezw. deren Glycerinestern — des Sesamöles durch Br-, bezw. J-Addition dargestellt. Die therapeutische Wirkung beruht darauf, dafs sie gleich anderen Fetten grofsenteils in den Muskeln, der Leber, dem Knochenmark und dem Unterhautzellgewebe abgelagert und erst hier infolge der Einw. des alkal. Blutes und der alkal. Gewebsäfte langsam abgespalten und grofsenteils in Halogenalkali übergeführt werden.

Chinolinwismutrhodanat, $(C_9H_7N \cdot HSCN)_2Bi(SCN)_3$, rotgelbes Pulver, F. 76°, wird durch W. zers. Gegen luetische und andere Geschwüre verwendet.

Didymium chloratum, als Antiseptikum und Desinfiziens empfohlen, wird als Nebenprod. bei Darst. der Auererden gewonnen.

Didymium sulfuricum, Streudesinfiziens für Rohdesinfektion.

Phenacylidin, $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5}$, ist kein Antipyreticum für Menschen, nur für Tiere brauchbar.

Pyrosal u. *Phenosal*. Pyrosal ist salicylessigsaures Antipyrin, Phenosal salicylessigsaures Phenetidin. Beide dienen als Antipyretica und spalten sich im Körper leicht in ihre Komponenten. (Pharm. Ztg. **43**. 579. 13/8.) HEFELMANN.

Karl E. Smith, *Wertbestimmung von roher Carbolsäure*. Vf. geht zunächst auf die Bestimmungen ein, die in der U. S. P. von 1890 zur Charakterisierung u. Prüfung roher Carbols. angegeben sind. Für die Zwecke des Apothekers, der schnelle Methoden verlangt, genügen die Vorschriften der Pharmakopöe u. die in der Litteratur angegebenen Verff. nicht. Mit Hilfe von KOPPESCHAAR's Bromlsg. läfst sich nun nach Vf.'s Verss. leicht und schnell der Gehalt der rohen Carbols. an Phenol und dem weit stärker antiseptisch wirkenden Kresol in folgender Weise bestimmen: 1 g der Probe wird in einer graduierten 100 ccm-Flasche mit W. tüchtig durchgeschüttelt, zur Marke mit W. aufgefüllt, wieder geschüttelt u. alsdann 2 ccm = 0,02 g in eine 100 ccm-Flasche abgemessen, wenn nötig unter Filtrieren. Dazu werden 10 ccm W., 12 ccm $^1/_{10}$ N.-Bromlsg. und 2 ccm HCl gegeben und das ganze des öfteren durchgeschüttelt. Nach Zusatz von 2 ccm KJ-Lsg. wird $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlsg. bis zur Entfärbung der Lsg. hinzugefügt. Enthält nun die Lsg. beträchtliche Mengen Kresol, so färbt sich die Lsg. nach kurzer Zeit gelb, wahrscheinlich infolge der allmählichen Zers. eines Additionsprod. von Tribromkresol mit Brom oder Jod. Durch kräftiges Schütteln nach Zusatz von jedem Tropfen Thiosulfatlsg. bis zur Entfärbung wird die Rk. beschleunigt. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter giebt die Zahl der von den 0,02 g der Substanz verbrauchten Kubikzentimeter der $^1/_{10}$ N.-Bromlsg. an. Vf. giebt behufs Berechnung eine kurze Tabelle der von Gemischen von Phenol mit Kresol verbrauchten Kubikzentimeter an, nach der sich leicht aus jeder verbrauchten Zahl von Kubikzentimetern der Gehalt einer Probe an Phenol u. Kresol berechnen läfst. (Amer. J. Pharm. **70**. 369—78. Aug. [Juni.] Pharm. Lab. New-York.) ROTH.

Henry Kraemer, *Notiz über Saffran*. Vf. geht zunächst auf die vielen Verfälschungen ein, denen — wenigstens nach den Litteraturangaben — der Saffran ausgesetzt ist. Für die Charakterisierung des Saffrans genügt völlig eine mkr. und mikrochemische Prüfung. Hauptsächlich bekommt man als Saffran in Amerika Narbe, Blütenkelch etc. von Crocus sativus oder von Carthamus tinctorius; als Verfälschungsmittel benutzt man noch Calendula officinalis. Vf. beschreibt zunächst mkr. Erkennungszeichen und macht auf die verschiedene Färbung von Crocus, Carthamus und Calendula mit konz. H_2SO_4 aufmerksam. Crocus wird zunächst blau, um über Violett in ein tiefes Dunkelweinrot überzugehen. Bei Carthamus bleibt die Lsg. zunächst farblos, um dann gelb und schliefslich sich ähnlich wie Crocus zu färben. Calendula färbt sich dunkelbraun. Zum Schlusse giebt Vf. ausführliche Litteraturzusammenstellung von Arbeiten über Saffran. (Amer. J. Pharm. **70**. 386 bis 391. August.) ROTH.

P. V. D. Wielen, *Das Sterilisieren in der Rezeptur*. (Forts. zu Seite 554.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**. 227—39. August.) MUHLERT.

O. Hesse, *Notiz über Rhabarberstoffe und damit verwandte Körper*. — Anläfslich der Abhandlung von TSCHIRCH (S. 211) über Oxymethylanthrachinone macht Vf. auf seine frühere Veröffentlichung (Pharm. Journ. **55**. 325; C. **95**. II. 1089) aufmerksam. Reine *Chrysophansäure* hat F. 186—188°. — Das Rheïn des Vf. vom F. 262—265° ist augenscheinlich nahe verwandt dem Aloëxanthin von TSCHIRCH. — Das in Rumex nepalensis aufgefundene *Rumicin* (LIEBIG's Ann. **291**. 305; C. **96**. II. 44) vom F. 186° ist identisch mit Chrysophansäure. — (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 244—45. 2/6.) V. SODEN.

A. Beddies, *Über Jodeiweifspräparate.* Vf. hat die *Eigonpräparate* von E. DIETERICH, HELFENBERG, unters. u. bestätigt die von K. DIETERICH (S. 375) darüber gemachten Angaben. — α-Eigon enthielt 19,34%, α-Eigonnatrium 14,6% und β-Eigon 14,75% Jod. (Pharm. Centr.-H. **39**. 665—67. 15/9.) v. SODEN.

Neue Arzneimittel, *Amylenchloral*, $CCl_3—CH(OH)OC(CH_3)_2C_2H_5$, entsteht durch Vereinigung molekularer Mengen Chloral und Amylenhydrat und bildet eine farblose, ölige, kühlend brennend schmeckende, campherartig riechendende Fl. von D. 1,24, unl. in k. W., mischbar mit A., Ä., Aceton und fetten Ölen. Soll ein unschädliches Schlafmittel sein. — *Antipyrinum tannicum* bildet sich beim Versetzen einer Lsg. von 3,2 g Antipyrin in 10 ccm W. mit einer Lsg. von 1,88 g Tannin in 10 ccm W. als käsiger Nd. Gelbliches, in W. unl. Pulver, wird durch SS. zers. — Zus. nach SZTÁNKAY, $C_{11}H_{12}N_2O \cdot C_{14}H_{10}O_9$. — *Eudermol* ist salicylsaures Nikotin, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_6O_3$, farblose Krystalle, F. 118°, ll. in W. etc. Mittel gegen Scabies nach WOLTERS. — *Gomenol* ist das ätherische Öl von Melaleuca viridiflora, Mittel gegen Tuberkulose, Rheumatismus, Blasenentzündung. — *Jodolmenthol* ist eine Mischung von Jodol mit 1% Menthol, welche frei von dem unangenehmen Jodolgeruch sein soll. — *Vanadin* ist eine Lsg. eines Vanadiumsalzes mit chlorsaurem Natrium. Mittel gegen Tuberkulose nach WEBER. (Pharm. Ztg. **43**. 667—68. 17/9.) v. SODEN.

Analytische Chemie.

J. Bergmann, *Über die Beobachtung des Flüssigkeitsstandes in durchsichtigen kreiscylindrischen Röhren an Marken auf der Aufsenseite der Wandung.* Zur Erleichterung des Ablesens des Flüssigkeitsstandes sind besonders folgende Vorschläge gemacht worden: 1. Die Benutzung eines Spiegels nach JOLLY. — 2. Das Ablesungsblatt von FRESENIUS. — 3. Die Ablesestreifen nach SCHELLBACH. — 4. Der ERDMANN'sche, resp. GEISSLER'sche Schwimmer. Die beiden letzten Mittel, allerdings nur für eine beschränkte Zahl von Geräten verwendbar, gestatten entschiedene zuverlässige und dabei leicht ausführbare Ablesungen des Flüssigkeitsstandes in chemischen Mefsgeräten an Marken auf der Aufsenseite der Wandung. Weit mehr anwendbar sind — 5. Marken von geeigneter Beschaffenheit, wie sie von der Kaiserl. Normalaichungskommission in Berlin hergestellt werden. Die Teilabschnitte der geteilten Geräte werden durch Marken unterschieden, welche den Umfang der Glaswand voll oder zu $^3/_5$ bedecken. Die vier Markengruppen (Fig. 45) veranschaulichen

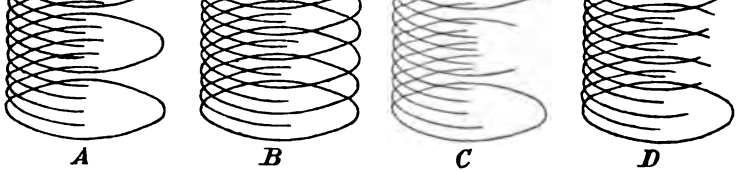


Fig. 45.

Beispiele von so erhaltenen Skaleneinrichtungen für je zehn Teile; bei den nicht geteilten Geräten werden die den Inhalt abgrenzenden Marken voll herumgezogen. Als Ablesungsstelle gilt im allgemeinen diejenige, an welcher eine Ebene, die man sich durch den tiefsten Punkt des Flüssigkeitsmeniskus horizontal gelegt denkt, die Wandung an der Stelle durchschneidet, auf welcher sich die Marken befinden. Daran reiht sich — 6. die Meniskuseinstellungsblende. Die Wahl des tiefsten

Meniskuspunktes zur Einstellung wird bekanntlich leicht ermöglicht durch Abdunkelung des Meniskus u. die damit herbeigeführte Hervorhebung seines Randes. Dazu hat sich besonders geeignet die Blende erwiesen, die im wesentlichen aus einer geschwärzten, aus Holz angefertigten Klammer u. einer von ihr getragenen Platte aus mattem Glase besteht. Die Klammer bilden zwei Schenkel, die je in ein zum Umfassen des Gerätes eingerichtetes Stück und in einen Griff auslaufen. Die Schenkel sind gegen einander drehbar u. werden von einem straffen Gummibande umschlossen derart, daſs man durch Zusammendrücken der Griffe die Umfassungsstücke von einander entfernt. Die Blende kann daher seitlich an das zu benutzende Gerät angesetzt werden. An einem der Schenkel ist die Glasplatte befestigt, die den hellen Hintergrund schafft. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 853—57. 13/9. [Juli.] Köln.) ROTH.

M. Vogtherr, *Über den Ersatz des Schwefelwasserstoffs und des Schwefelammoniums in der Analyse.* Vf. schlägt als geeignetes Ersatzmittel das *Ammoniumdithiocarbonat*, $CO(SNH_4)_2$, vor und beschreibt dessen Verhalten gegen Metallsalzlsgg. und dessen Anwendung im Gang der qualitativen Analyse. Darst. des Reagens: 5 Tle. CS_2 werden mit 9 Tln. 20% NH_3 oder mit 6—7 Tln. 30% NH_3 unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, als noch CS_2 gel. wird. Die ammoniakal. Lsg. wird dann mit HCl (oder Essigs.) so weit neutralisiert, bis der entstehende gelbe Nd. von Dithiokohlens. nur noch langsam wieder gel. wird, und darauf mit dem 3—4-fachen Vol. W. verd. In dieser Form enthält das rotgelbe Reagens ca. 12% CO $(SNH_4)_2$, ca. 8% NH_4Cl und etwas Rhodan- und Schwefelammon. Es riecht ammoniakal. und färbt die Hände leicht braun. Es ist ebenso haltbar wie Schwefelammonium und belästigt den Experimentierenden nicht im geringsten durch H_2S-Geruch. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 228—240. 2/6.) v. SODEN.

Henri Moreigne, *Volumetrische Bestimmung des Harnstoffstickstoffs oder des Harnstoffs mittels einer alkalischen Lösung von Natriumhypobromit nach der Behandlung: 1. mit Phosphorwolframsäure, 2. mit basischem Bleiacetat und Phosphorwolframsäure.* Zur Forts. seiner früheren Mitteilung beschreibt Vf. folgendes Verf. zur Bestimmung des Harnstoffstickstoffs nach der Behandlung des Harns mit Phosphorwolframsäure allein: 10 ccm des filtrierten Harns werden in einem Kolben von 50 ccm Inhalt gegeben, mit destilliertem H_2O, 4 ccm HCl und 15—20 ccm der Phosphorwolframsäurelsg. versetzt, so daſs das Gefäſs nicht vollständig bis zum Aichstrich gefüllt ist. Nach 24—48 Stdn. wird eine Probe daraufhin untersucht, ob noch das Phosphorwolframsäurereagens eine Fällung bewirkt. Ist dieses nicht der Fall, so wird die Lsg. bis zum Aichstrich mit H_2O aufgefüllt, filtriert und 25 ccm des klaren Filtrats mit NaOH in Ggw. von Phenolphtaleïn neutralisiert, Lsg. auf 50 ccm aufgefüllt und dann 10 ccm der Lsg. in das Ureometer eingefüllt. — In einer Tabelle sind die erhaltenen Resultate mit denen zusammengestellt, welche bei der Behandlung des Harns mit Bleiacetat gewonnen wurden. Die Differenzen sind ziemlich beträchtlich ca. 9—10%. Obiges Verf. ist aber ebenso einfach, wie das Bleiacetatverf.

Bestimmung des Harnstoffstickstoffs nach der Behandlung des Harns mit basischem Bleiacetat und Phosphorwolframsäure. Zur vollständigeren Ausfällung der auſser dem Harnstoff im Harn enthaltenen N-haltigen Prodd. kann man das Bleiacetatverf. mit dem Phosphorwolframsäureverf. verbinden. Dieses kombinierte Verf. giebt keine wesentlich anderen Resultate, als obiges Verf. Die Differenzen sind im allgemeinen nicht gröſser als 1%, mit Ausnahme besonderer Fälle, wenn es sich um gewisse, pathologische Harne handelt. Die mittels Phosphorwolframs. nicht ausgefällten N-haltigen Substanzen werden also wenig oder gar nicht durch Na-Hypobromitlsg. angegriffen. Das kombinierte Verf. besteht darin, daſs 50 ccm filtrierter Harn mit 10 ccm offizineller, basischer Bleiacetatlsg. behandelt,

auf 100 ccm mit H_2O aufgefüllt und nach dem Stehenlassen filtriert werden. 40 ccm der Lsg. werden durch Zusatz von H_2SO_4 vom Pb befreit, der Überschufs der H_2SO_4 durch NaOH neutralisiert. Dann werden 1—2 Tropfen HCl zugesetzt, auf 50 ccm aufgefüllt und 25 ccm des Filtrats mit 3—4 ccm HCl und 10 ccm Phosphorwolframs. versetzt. Im weiteren wird wie oben beschrieben verfahren. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 241—45. 15/9.) HESSE.

Rózycki, *Bestimmung des Kohlenstoffs durch Verbrennung in Eisenhüttenprodukten.* Das Prinzip der Methode ist folgendes: Das zu oxydierende Metall wird mit einem grofsen Überschufs von Al_2O_3 vermischt und im O-Strom zu lebhafter Rotglut erhitzt. Die entstandene CO_2 wird in einer $Ba(OH)_2$—KOH-Lsg. aufgefangen und in dieser nach der Verbrennung CO_2 volumetrisch nach WIBORGH bestimmt. Bei Gufseisen u. Stahl dauert eine Bestimmung noch nicht 1 Stde., bei Ferrochrom 2 Stdn. Zur Ausführung vermischt man 0,25 g Ferrochrompulver oder 2—3 g Stahlspäne im Porzellanmörser mit 20 g reinstem Al_2O_3 und giebt das Gemisch in ein Pt- oder Porzellanschiffchen von 16 cm Länge, 25 mm Breite und 15 mm Höhe. Das Schiffchen schiebt man in 60 cm langes, 3,5 cm weites Porzellanrohr, dessen Enden zum Schutze der Gummistopfen mit Kühlmantel versehen sind; vor den Stopfen sitzen Asbestpfropfen. An das Porzellanverbrennungsrohr schliefst sich nach hinten ein kurzes, mit CuO beschicktes Glasverbrennungsrohr an, das an beiden Seiten ausgezogen ist und durch einen Bunsenbrenner erhitzt wird. Endlich folgt ein Gasleitungsrohr mit Dreiweghahn zu einem 6-Kugelapp. und zu einer Waschflasche, die beide mit der Absorptionsfl. beschickt sind. Zur Darst. der letzteren l. man 160 g kryst. $Ba(OH)_2$ in 2 l W. und 100 g KOH in 1 l W., mischt beide Lsgg. u. filtriert. Man verbrennt in einem O-Strom von 10—12 l pro Stunde. Bei Ferrochrom schaltet man nach $1^1/_2$ Stdn., bei Stahl nach 35 Min. den Gasstrom mittels des Dreiweghahnes so um, dafs die Gase die Waschflasche mit $Ba(OH)_2$—KOH-Lsg. passieren, und unterbricht die Verbrennung, wenn nach 5 Min. keine Trübung eintritt. Der O-Strom passiert vor Eintritt in das Verbrennungsrohr drei Waschflaschen mit konz. KOH-Lsg., $Ba(OH)_2$ und H_2SO_4. — Nach beendeter Verbrennung führt man die Absorptionsfl. aus Kugelrohr und Waschflasche in den WIBORGH'schen App. über, zers. mit HNO_3 und verfährt weiter nach WIBORGH's Vorschriften. (Mon. scient. [4] **12**. II. 636. Sept.) HEFELMANN.

B. Neumann, *Abscheidung des Nickels durch Elektrolyse bei Gegenwart von Eisen.* Diese Operation ist neuerdings mehrfach in der Weise ausgeführt worden, dafs man nach Oxydation des Eisens, mit NH_3 und Ammoniumsulfat versetzte und ohne Rücksicht auf das abgeschiedene Eisenhydroxyd die Nickellsg. elektrolysierte. Hierbei wird aber auch etwas Eisen reduziert, welches sich dem abgeschiedenen Nickel beimengt. DUCRU, welcher diese Methode zur Best. des Nickels in Stahl empfiehlt, hält für technische Zwecke die nachträgliche Best. des mitgefällten Eisens für unnötig, da die Menge desselben ziemlich konstant sei. Vf. zeigt nun, dafs mit zunehmender Eisenmenge auch die Reduktion des Eisens fortschreitet, und dafs auch bei technischen Analysen es nicht ratsam ist, die mit niedergeschlagenen Eisenmengen zu vernachlässigen, wenn der Eisengehalt 0,05—0,1 g Fe überschreitet. Auch die Dauer der Elektrolyse ist für die Mitfällung des Eisens von Bedeutung. Es scheint, dafs die Reduktion des aufgeschlämmten Eisenhydroxyds zu Oxydul zuerst durch den elektrolytischen Wasserstoff bewirkt wird. Für die Analyse des *Nickelstahls* empfiehlt Verfasser folgendes Verfahren als kurz und genügend genau. Man l. 5 g Bohrspäne in verdünnter Schwefelsäure, setzt zur Oxydation Wasserstoffsuperoxyd zu, versetzt die Lösung in einem 500 ccm-Kolben mit Ammoniumsulfat, fällt das Eisen mit einem Überschufs von Ammoniak und füllt nach Aufkochen und Erkalten zur Marke auf. 100 ccm davon werden abfiltriert u. zur Nickelelektrolyse verwendet.

Das Volum des Eisenhydroxydniederschlages kann ohne erheblichen Fehler vernachlässigt werden. — *Nickelstein* wird in Salzs. unter späterem Zusatz von Salpeters. gel., mit Schwefels. bis zum Auftreten weifser Dämpfe verdampft, mit W. aufgenommen und Cu, As, Sb mit H_2S gefällt. Man oxydiert dann das Eisen und verfährt im übrigen wie oben angegeben. Dabei scheidet sich das Nickel mit dem vorhandenen Kobalt zusammen ab. Ein Vergleich dieser Methode mit anderen bewährten, wenn auch umständlicheren Methoden ergab genügende Übereinstimmung. (Chem.-Ztg. **22**. 731—32. 7/9.) MEYER.

Franz Hundeshagen, *Zur Bestimmung kleiner und kleinster Mengen von Blei und Zinn.* Filtrate von dem in üblicher Weise gefällten $PbSO_4$ zeigten beim Übersättigen mit NH_3 wiederholt noch mehr oder weniger deutliche Mengen von $PbSO_4$; es wurde daher vers., die Fällung des Pb von vornherein durch NH_3 zu bewerkstelligen bei Ggw. ausreichender Mengen von Sulfat. Bei Abwesenheit von Weins. etc. war das ammoniakalische Filtrat stets absolut frei von Pb u. der Nd. enthielt zugleich alles etwa vorhandene Sn, selbst die kleinsten Spuren, die sonst dem Nachweis leicht entgingen. Weiter ergab sich, dafs das mit NH_3 gefällte Zinnsäurehydrat leicht filtrierbar u. vollständiger als nach der üblichen HNO_3-Methode von Cu, Zn, Ni und anderen in NH_3 l. Metallverbb. zu trennen. — Ausführung. Zur Bestimmung von Pb u. Sn, die sich zweckmäfsig mit der von Fe, Ni, Al u. Sb verbinden läfst, wird die abgewogene Probe (1—5, auch 10 g je nach der Natur des Objektes) in bedeckter Porzellanschale wie üblich mit HNO_3 behandelt und, wenn das Metall gel. ist, die Fe vom Umfange des bedeckten Trichters aus vorsichtig tropfenweise mit reichlich so viel konz. H_2SO_4 in Kubikzentimetern versetzt, als man g Metall eingewogen hat. Nach dem Abspülen des Trichters u. Mischen der Fl. verdampft man auf dem Gasofen bis zum Rauchen der H_2SO_4, läfst erkalten u. behandelt den Rückstand unter Umrühren u. Erwärmen mit W., bis alle l. Salze gel. sind. Das Vol. der Fl. betrage jetzt 40—50 ccm pro g Metall. Hierauf erfolgt unter Umrühren Zusatz von starkem wss. NH_3, bis sich die anfangs gefällten Hydroxyde von Cu, Zn etc. wieder gel. haben; ein Überschufs von NH_3 schadet nicht. Nun läfst man die ammoniakalische Fl. an einem kühlen Ort mindestens 24 Stdn. stehen und rührt von Zeit zu Zeit kräftig um. Der Nd. enthält nun, je nach der Art des Metalls, entweder nur $PbSO_4$ mit Spuren oder auch etwas mehr $Fe(OH)_3$ oder aufserdem Sn in Form von dichtflockigem Zinnsäurehydrat (anscheinend auch basischem Sulfat), unter Umständen $Bi(OH)_3$ u. $Al(OH)_3$; ferner ist auf die Ggw. von Sb, Spuren As, P, Si, sowie von C Rücksicht zu nehmen. Zur Abscheidung u. Trennung der im Nd. zu bestimmenden Stoffe verfährt man folgendermafsen: Auf einem möglichst kleinen Filter, durch das man zunächst die klare Lsg. abgiefst, sammelt man den mehrmals mit verd. ammoniakalischer $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. [ca. 2,5% NH_3 und 2,5% $(NH_4)_2SO_4$] dekantierten Nd. u. wäscht ihn aus der Schale bis zur Verdrängung der l. Metallverbb. mit der gleichen Fl. aus. Ist im Nd. aufser $PbSO_4$ nur sehr wenig Fe zugegen, so kann, wenn die Menge nicht gar zu gering ist, zu seiner Aufnahme direkt ein GOOCH-Tiegel dienen, in dem nach dem Trocknen u. Abrauchen des $(NH_4)_2SO_4$, unter Vermeidung sichtbarer Rotglut, der Rückstand als $PbSO_4$ (68,29% Pb) + $Fe_2S_3O_{12}$ (28% Fe) gewogen wird, worauf Fe nach dem Auslaugen mit verd. S. für sich bestimmt u. als $Fe_2S_3O_{12}$ (in welcher Form es thunlichst wieder gewogen wird) in Abzug gebracht wird. — Bei wenigen mg $PbSO_4$ l. man die in der Schale zurückbleibenden Spuren des Nd. in h. 1:1 verd. HCl, ebenso den auf dem Filter befindlichen Tl., wäscht Schale u. Filter einige Male mit h. S. u. zuletzt mit W. aus u. verdampft die Lsg. unter Zusatz von 1 Tropfen konz. H_2SO_4 im Porzellantiegel. Nach dem Abrauchen der S. u. des NH_4-Salzes wird wie oben gewogen u. berechnet. Bei sehr kleinen Fe-Mengen genügt die kolorimetrische Bestimmung.

Sind aufser Pb u. Fe etwa Sn, Bi, Al etc. vorhanden, so l. man den Nd. h. in HCl, wäscht das Filter gründlich aus, fällt die Lsg. zur Abscheidung von Bi mit viel W., leitet in das Filtrat bis zur Sättigung H_2S, übersättigt mit reiner NaOH-Lsg. unter Zusatz von einigen Tropfen gelben Schwefelammons, erwärmt bis zum Absetzen der unl. Sulfide, sammelt diese auf einem tarierten Porzellan-Gooch-Filter, wäscht mit Schwefelammon enthaltendem W. aus, trocknet u. glüht unter Zusatz von wenig S den Nd. gelinde im H-Strom u. läfst auch darin erkalten. Der Rückstand ist PbS (86,58% Pb) + FeS (63,64% Fe). In diesem wird nach dem Wägen Fe wie bekannt bestimmt. — Ist der Sulfidniederschlag sehr gering, so sammelt man ihn auf einem Papierfilterchen, oxydiert mit Br-Dämpfen, l. in h. HCl und verfährt weiter wie oben. — Aus dem die Sulfoss. u. ev. Al_2O_3 etc. enthaltenden Filtrat scheidet man erstere durch HCl in schwachem Überschufs ab, während aus dem zweckmäfsig konz. Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von NH_3 und etwas Schwefelammon Al_2O_3 gefällt wird, das mit einem ev. noch in dem zuerst erhaltenen ammoniakalischen Filtrat enthaltenen geringen Rest zu vereinigen und ev. von SiO_2 u. P_2O_5 zu reinigen ist. — Der Sn, eventuell auch Sb und Spuren As enthaltende Sulfidnd. wird im Gooch-Tiegel gesammelt, geglüht oder in Schwefelammon gel. u. durch Verdampfen der Lsg. im Tiegel, Oxydation mit HNO_3 und Glühen unter Überleiten eines mit NH_3 beladenen Luftstromes in SnO_2 (+ Sb_2O_4) übergeführt. Der Rückstand wird in starker h. HCl gel., Sb durch metallisches Fe abgeschieden und Sn aufs neue gefällt und gesondert bestimmt. — Das ammoniakal. Filtrat von der Abscheidung des Pb, Sn etc. her dient zur Bestimmung von Cu, Zn, Ag, Cd, Ni, Co etc. (Z. öffentl. Ch. **4**. 673—76. 8/9. [12/7.] Stuttgart. Öffentl. Lab. v. Hugershagen u. Philip.) Hefelmann.

Ferdinand Simand, *Aschebestimmung in Fetten.* Das von Ferd. Jean (S. 606) empfohlene Verf. ist schon vom Vf. im „Gerber" 1890 unter dem Titel: „*Zur Dégrasanalyse*" veröffentlicht worden. (Nach einer briefl. Mitt.) Arendt.

Welmans, *Zur Prüfung des Vanillins.* Reines Vanillin schmilzt bei 83°; ein Gehalt an Vanillins. drückt den F. herunter (78—81°). Das Vanillin läfst sich direkt mit Alkali titrieren, was für die quantitative Bestimmung in Vanillinzucker oder bei Verfälschungen mit Acetanilid wichtig ist: 1 g Vanillin, in 25 ccm A. gel. (oder 10 g Vanillinzucker in 50 ccm W. gel.), wird mit 25 ccm $^1/_2$ Normal-alkoh. Kalilauge und einigen Tropfen Phenolphtaleïnlsg. versetzt und mit $^1/_2$ N.-HCl titriert. — Eine Lsg. von Vanillin in konz. H_2SO_4 giebt mit α-Naphtol ein blaurote, mit β-Naphtol eine smaragdgrüne Färbung. (Pharm. Ztg. **43**. 634. 3/9. Köln.) v. Soden.

G. Candussio, *Bemerkungen über Lysidin.* Vf. führt einige Rkk. des Lysidins an, welches als harnsäurelösendes Mittel in der Medizin Verwendung findet. Lysidin ist eine starke Base, welche die Schwermetallsalze als Hydrate fällt. In dieser Beziehung zeigt es eine auffallende Ähnlichkeit mit Ammoniak; es schwärzt u. a. Kalomel. Für den *Identitätsnachweis des Chinins* ist von Bedeutung, dafs die wss. Lsg. seiner Salze mit etwas Chlorwasser u. 2%ig. Lysidinlsg. behandelt eine schön goldgelbe Farbe annimmt. *Morphinlösungen* färben sich unter denselben Bedingungen braun. Als harnsäurelösendes Mittel ist das Lysidin dem kohlensauren Lithium unterlegen. (Chem.-Ztg. **22**. 738. 7/9. Parenzo. Istrien.) Meyer.

Karl Dieterich, *Über Jodzahlen von Wachs nebst seinen Verfälschungen.* Vf. veröffentlicht eine gröfsere Reihe von Bestimmungen der Jodzahl reiner und verfälschter Wachse; es ergiebt sich aus denselben, dafs die Jodzahlen reiner Wachse — in ungefährer Übereinstimmung mit Guyer (Rev. intern. falsific. **11**. 19; C. **98**. I. 639) — zwischen 8,6 und 10,6 nach Hübl und zwischen 8,4 und 10,4 nach Hübl-Waller bestimmt, schwanken. Alle reinen gelben Wachse sind in Chlf. vollständig l.

Weifses Wachs zeigt sehr niedrige Jodzahlen und unvollständige Löslichkeit in Chlf. Wollfettwachs giebt sehr schwankende Jodzahlen. Bei der Unters. künstlich mit Stearins., Carnaubawachs, Japanwachs, Kolophonium, Ceresin, Baraffin, Rindstalg u. Schweinefett verfälschter Wachse ergab sich, daſs sich Rindstalg, Schweinefett, Kolophonium u. allenfalls auch Stearins. durch die erhöhte, Ceresin u. Paraffin durch die herabgedrückte Jodzahl nachweisen lassen, nicht aber Carnauba- u. Japanwachs. Eine Beimengung von Carnaubawachs macht sich, ebenso wie eine solche von Ceresin u. Paraffin, durch die unvollständige Löslichkeit in Chlf. bemerkbar. Vf. empfiehlt auf Grund seiner Verss., die Jodzahl nur als ergänzendes Merkmal bei der Unters. der Wachse heranzuziehen, ihr aber keine ausschlaggebende Bedeutung beizulegen. (Chem.-Ztg. **22**. 729—31. 7/9. Helfenberg bei Dresden.) MEYER.

M. Siegfeld, *Zur Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl.* Um das Abwägen des Butterfettes zu vermeiden, verwendet Vf. eine Pipette, welche genau 5 g Fett faſst. Zum Filtrieren desselben und zum Regulieren der Temperatur bedient sich Vf. eines mit Thermometer versehenen Wasserbades, welches für 5 Proben eingerichtet ist und zugleich auch zum Vorwärmen der Pipetten auf 45—55° dient. (Chem.-Ztg. **22**. 738—39. 7/9. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) MEYER.

Hugo Ditz u. **Robert Clauser**, *Über eine Neuerung in der Analyse des Lysols, Creolins und ähnlicher Produkte.* Bei der Analyse des Lysols und ähnlicher Prodd. ist eine Trennung von KW-stoffen, Phenolen und Fettss. durchzuführen. Die Vff. geben eine neue Methode an, welche weit genauer ist als die bisher befolgten, u. auf der Abscheidung der Fettss. (hauptsächlich Öls.) als Bariumsalze beruht. Nach experimenteller Prüfung der Grundlage ihres Verfs. kommen sie zu folgender Arbeitsweise: Etwa 5 g Lysol werden in 100 ccm lauwarmen W. gel. und zur vollständigen Bindung der Phenole 20—30 ccm 10%ig. Natronlauge zugesetzt. Zur Entfernung der KW-stoffe wird darauf mit Ä. ausgeschüttelt. Der Ä. wird, um ihn von etwas Phenolalkali zu befreien, mit etwas Natronlauge nachgewaschen. Die ätherische Lsg. wird mit Pottasche getrocknet, verdampft und der Rückstand über Schwefels. getrocknet. Die ausgeschüttelte Lsg. wird zur Vertreibung des Ä. erwärmt, mit HCl neutralisiert u. mit einem Überschusse von Chlorbarium und einer dem Kresolgehalte annähernd gleichen Menge Barytwasser in der Kälte versetzt. Nach kurzem Rühren filtriert man den Nd. von Bariumoleat ab, wäscht ihn mit barythaltigem W., hierauf mit k., schlieſslich mit h. W. Hierauf wird er vom Filter gespült und mit HCl zers.; die abgeschiedene Fetts. wird darauf filtriert und nach einer der bekannten Methoden weiter behandelt. Das Filtrat, welches die Kresole enthält, wird angesäuert und auf ein bestimmtes Volum gebracht, worauf man einen aliquoten Teil, nach der Bromid-Bromatmethode von KOPPESCHAAR titriert. Man kennt dann die Brommenge, welche den Gesamtphenolen entspricht. Infolge der unbekannten Zus. dieses Gemisches und der verschiedenen Bromadditionsvermögen von Phenolen und Kresolen wird eine beliebige Menge der Phenollsg. nach dem Ansäuern mit Ä. ausgeschüttelt und der getrocknete Ä.-Rückstand gewogen. Letzterer wird in Natronlauge oder Barytw. gel., auf ein bestimmtes Volum gebracht u. wiederum aliquote Teile nach KOPPESCHAAR titriert und auf die Gesamtmenge umgerechnet. Man erhält dann Proz. Phenole aus der Gleichung:

$$\text{Proz. Phenole} = \frac{100 \times a \times \alpha}{b \times c}.$$

a = Gramme Brommenge, die den Gesamtphenolen entspricht, α = Gramme Menge der ausgeätherten Phenole, b = Gramme Bromadditionsvermögen derselben, c = Gramme Lysolgewicht. (Cem.-Ztg. **22**. 732—34. 7/9. Wien. Techn. Hochsch.) MEYER.

Georg Gregor, *Zur Anwendung der Methoxylbestimmung auf die Untersuchung der Harze, Balsame und einiger Drogen.* (Österr. Chemiker-Ztg. 1. 253—54; 288—90. — C. **98**. II. 510.) HEFELMANN.

P. Carles, *Bestimmung des Zuckers in der Schokolade.* 16,2 g sehr fein geschabte Schokolade werden mit 80 ccm H_2O auf dem Wasserbade ½ Stde. erhitzt, 2—3 ccm Bleiacetatlsg. zugesetzt, Lsg. wird kräftig geschüttelt und auf 100 ccm aufgefüllt. Nach dem Abkühlen wird das Filtrat im Saccharimeter geprüft. Ist N die abgelesene Zahl und x das gesuchte Resultat, so ist:

$$x = N - \frac{N \times 8{,}10}{100}.$$

(J. Pharm. Chim. [6] **8**. 245—47. 15/9.) HESSE.

R. Thal, *Chemische Untersuchungen von Kautschukleim.* Die Unterss. erstrecken sich auf die nalyse von Kautschukleimsorten, d. h. von Kautschuklsgg., welche zum Zusammenkleben von undurchlässigen Kautschukumhüllungen für antiseptische Verbandpackete dienen sollten. Die Unterss. sind im Auftrage des kaiserlich russischen Haupt-Militärmedizinalinspektors ausgeführt und beziehen sich auf folgende Punkte: 1. Trockenrückstand bei 105°; 2. Asche; 3. Schwefel; 4. mineralische Einzelbestandteile; 5. Unters. auf Ggw. von Harzen oder Kautschuksurrogaten nach der Methode von HENRIQUES; 6. Abscheidung des Lösungsmittels nach einer vom Vf. ausgearbeiteten Methode. (Abscheidung mit 95% A. und Kochsalz.) Ferner wurde an fertigen Verbandpacketen, die mit Hilfe der zur Unters. stehenden Leimproben verklebt waren, eine Prüfung der Einw. von andauernd höherer Temperatur, von W. und 1% wss. Borsäurelsg. auf die Verklebung ausgeführt. Die Ergebnisse der Unters. werden mitgeteilt und die Anforderungen erörtert, welche praktisch an die verschiedenen Sorten je nach ihrer Komposition zu stellen sind. Es sei hier nur erwähnt, daſs die untersuchten Leime keine Harze oder Surrogate enthielten, und daſs als Kautschuklösungsmittel in drei Fällen Bzn., in einem Falle ein hauptsächlich aus den Homologen des Bzl., einer geringen Menge Phenol und einer sehr geringen Menge anderer Steinkohlenteerprodd. bestehendes Gemisch angewandt worden war. Diese letztere Probe sollte, der Anweisung nach, als Vorbereitungsmittel auf die zu verklebenden Stellen zuerst aufgetragen werden. (Chem.-Ztg. **22**. 734—38. 7/9. Lab. beim militärmedizinischen Komitee des russischen Kriegsministeriums.) MEYER.

Technische Chemie.

Richard Lorenz, *Der elektrische Lichtbogen im Dienste der chemischen Industrie.* In ansprechender Weise giebt der Vf. einen populären und sachgemäſsen Überblick über die Prozesse, bei denen die hohe Temperatur des elektrischen Lichtbogens chemische Rkk. hervorruft. Nach einer Erläuterung der Prozesse zur Umwandlung von Elektrizität in Wärme und der Methode, hohe Temperaturen zu messen, geht der Vf. zur Besprechung der Aluminumfabrikation, ihrer Erze und ihrer Methoden, über. Es folgt die Schilderung anderer Reduktionsvorgänge im elektrischen Ofen, namentlich der Darstellung von Chrom. Von den Carbiden werden das Calciumcarbid und das Siliciumcarbid, das Carborundum, ausführlich besprochen. An das Carborundum schlieſst sich die Schilderung des Vorkommens und der künstlichen Darst. der Diamanten, sowie der Darst. von Graphit für elektrochemische Zwecke. (Das Licht, Zeitschr. f. d. Beleuchtungswesen, Zürich **1898**. Sep. vom Vf.) BODL.

Georg Kassner, *Über Abscheidung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft.* Das bekannte Verf. des Vf. (DRP. 52 459), welches auf der Entw. von O aus Calciumplumbat durch Einw. von CO_2 beruht (vgl. Chem.-Ztg. **17**. 1242 u. **22**. 225; C. **93**. II. 741 u. **98**. I. 1211) ist jetzt technisch so weit ausgearbeitet worden, daſs auf dem Kohlensäurewerk von C. G. ROMMENHÖLLER zu Herste bei Driburg in

Westphalen eine gröfsere Anlage errichtet wird. (Zeitschrift f. komprim. u. fl. Gase **1898**. II. 54; Pharm. Centr.-H. **39**. 671—72. 15/9.) v. SODEN.

Wyrouboff und **A. Verneuil**, *Industrielle Gewinnung von Thorerde.* Vf. teilen ein auf der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 340; C. **98**. I. 529) beschriebenen Ausfällungsmethode der Thorerde durch H_2O_2 beruhendes, einfaches, schnelles und wenig kostspieliges Verf. zur Gewinnung der gesamten Thorerde eines Minerals mit. Bezüglich der Einzelheiten des Verfs., welches sich im Auszug nicht wiedergeben läfst, sei auf das Original verwiesen. Das Hauptvorteil des Verf. besteht darin, dafs gleich im Anfang mittels Baaiumsuperoxyd die gesamte Thorerde des Minerals vermischt mit ca. $^1/_3$ Verunreinigungen ausgefällt wird. — Bei der Behandlung von ca. 5 Tonnen Monazitsand wurde weder bei der direkten Ausfällung mit H_2O_2, noch bei der fraktionierten Extraktion mit Ammoniumcarbonat eine von der Thorerde verschiedene Erdart ausgefällt, in welcher etwa das *Russium* von CHROUSTCHOFF (Bull. de la Soc. mineral de St.-Petersbourg 1896) hätte enthalten sein können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 412—14. [12/9.*].) HESSE.

André Dubois, *Die blauen Gläser, welche Chromoxyd als basischen Bestandteil enthalten.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1977—79. 26/9. [20/7.] Clermont-Ferrand. — C. **98**. II. 453.) STELZNER.

W. S. Horry, *Über elektrische Schmelzung.* Zur vollständigen Entschwefelung von Nickelerzen, welche in Regenerativöfen nicht gelungen war, wurde das Erz, welches 3% Nickel und 42% Schwefel enthielt, mit Kalk und Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, wobei entweder die eine Elektrode der Ofen selbst war, oder beide Elektroden neben einander in die rotierende Masse tauchten. Im ersteren Fall wurde eine schwefelfreie Metallmasse mit 40% Ni, 28% Fe, 12% C, 15% „kieselhaltiger Substanz" 5% „nicht festgestelltem Rückstand" erhalten. Es hatte also eine beträchtliche Anreicherung des Nickels und Trennung vom Eisen stattgefunden. Auch eine Trennung des Kupfers vom Eisen und Nickel glaubt der Vf. im elektrischen Ofen erhalten zu haben. (El. World **1898**. 784; Elektrochem. Ztschr. **5**. 124—25.) BODLÄNDER.

Emil Wohlwill, *Über Goldscheidung auf elektrolytischem Wege.* (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **57**. 345—47. — C. **98**. I. 910. 1042.) MEYER.

W. Seifert, *Über das Verschwinden der Salpetersäure in Weinen, welchen Nitrate enthaltendes Wasser zugesetzt wurde.* Es ist schon längere Zeit bekannt, dafs selbst bei Zusatz von nitrathaltigem W. der Nachweis von N_2O_5 nach EGGER schon nach einiger Zeit nicht mehr gelingt. HERZ, der diese Erfahrung zuerst machte, ging der Ursache dieser Erscheinung nicht nach, während BORGMANN durch seine Verss. zu der Vermutung geführt wurde, dafs entweder der Kahmpilz oder in der Kahmhaut verborgene Bakterien N_2O_5 zum Verschwinden gebracht hätten. T. LEONE endlich (Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **13**. 247; C. **96**. I. 327) beobachtete, dafs Nitrate verschwanden, wenn das nitrathaltige W. vor der Gärung dem Most zugesetzt worden war, dafs N_2O_5 jedoch stets nachzuweisen war, wenn der Zusatz von nitrathaltigem W. nach der Gärung stattgefunden hatte. Zur Klärung der Sachlage suchte Vf. durch Verss. zu entscheiden, ob durch die alkoh. Gärung im Traubenmost, d. h. durch die Thätigkeit der Hefe, N_2O_5 wirklich zum Verschwinden gebracht wird, u. ob das Verschwinden von N_2O_5 im Wein thatsächlich auf die Thätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen ist, und welche Organismen dies sind. Es ergab sich, dafs weder durch die Gärthätigkeit von Reinhefe im Traubenmost, noch durch die Einw. von Reinkulturen zweier Arten von Mycoderma vini (Kahmpilz) auf den Wein darin vorhandene Nitrate aufgebraucht oder verändert werden, sondern dafs zunächst die Essigbakterien als die Ursache dieser Erscheinung anzusehen sind. Damit

ist natürlich nicht ausgeschlossen, daſs auch andere Bakterien eine ähnliche Einw. ausüben; allein in erster Linie kommen die im Wein am häufigsten auftretenden Essigbakterien in Betracht. Zur Entscheidung der Frage, in welchem Stadium der Einw. der Essigbakterien sich die Denitrifikation vollziehe, lieſs Vf. den sterilen, mit Essigbakterien infizierten Wein bei 32° nur so lange stehen, bis sich auf der Oberfläche ein zarter Schleier von Bakterien gebildet hatte. Die Prüfung auf N_2O_5 ergab jetzt ein deutlich positives Resultat. Darauf wurde die Fl. umgeschüttelt, so daſs sich die Bakterien zu Boden senkten, und das Gefäſs mit einem sterilen Kork fest verschlossen bei Zimmerwärme hingestellt. Nach dreiwöchigem Stehen war die Fl. völlig klar, ohne daſs eine sichtbare Vermehrung der Bakterien u. des Säuregehaltes eingetreten war. N_2O_5 war nun völlig verschwunden; die Essigbakterien hatten also, in der Fl. untergetaucht, unter Luftabschluſs die Denitrifikation zu Ende geführt. (Österr. Chemiker-Ztg. **1**. 285—87. 1/9. [Internat. Congr. f. ang. Ch. Juli. Wien.] Klosterneuburg. Gärungsphysiol. Lab. d. k. k. chem.-physiol. Vers.-Stat. f. Wein- u. Obstbau.) Hefelmann.

Alfred Zucker, *Esterharze und Esterlacke.* Vf. hebt in der Abhandlung die Wichtigkeit der Schaal'schen Harzsäureester für Lackfabrikation hervor. (Pharm. Ztg. **43**. 572. 10/8.) v. Sodeн.

Alfred Zucker, *Chinesisches und japanisches Holzöl* (Wood-Oil). Dieses neuerdings nach Europa importierte Öl wird in China u. Japan zur Lackfabrikation verwendet und wird aus den Kernen der Früchte des Ölfirnisbaumes Aleurites cordata und Elaeococca vernicia durch h. oder k. Auspressen gewonnen (Ausbeute ca. 40%). Es giebt 2 Handelssorten: Kantonöl und Hankowöl. Das importierte Öl ist dem Ricinusöl ähnlich, D. 0,937, F. der Fettss. 43,84°, E. 31,4°, Verseifungszahl 197, Jodzahl 163, Säuregehalt 2,06% (auf Öls. ber.), Viskosität 38. Das Öl ist mit Chlf., Ä., PAe., aber nicht mit A., mischbar. 5 g reines Öl geben mit 2 ccm CS_2 und 2 ccm Chlorschwefel eine dicke Gallerte, während ein mit Öl von Dipterocarpus turbinatus verfälschtes Öl diese Rk. nicht giebt. Echtes Öl giebt ferner bei der Elaidinprobe eine rotbraune M. Das für die Lackfabrikation sehr wichtige Öl muſs vor dem Gebrauch einem Reinigungsprozeſs unterworfen werden (Abscheidung von Schleim- und Eiweiſsstoffen), weil es sonst bei höherer Temperatur gelatiniert. Es kommen auch vielfach verfälschte Öle in den Handel, welche für die Lackfabrikation untauglich sind. (Pharm. Ztg. **43**. 628. 31/8.) v. Sodeн.

Arthur Binz, *Über Küpenbildung durch galvanisch abgeschiedenes Zink.* (Vgl. Z. f. Elektrochemie **5**. 5; C. **98**. II. 517.) Bei der Einw. des elektrolytischen Wasserstoffs auf Indigo findet eine Reduktion nur in geringem Umfange statt. Dies ist schon deshalb der Fall, weil der Indigo nicht wie in der gewöhnlichen Zinkstaubküpe ruhig am Boden bleibt, sondern schon durch den geringsten Strom aufgewirbelt und dabei der Einw. des Wasserstoffs entzogen wird. Daraus schlieſst der Vf., daſs in der Zinkstaubküpe das Zink das wirksame Agens ist, nicht der aus Zink und Alkali entwickelte Wasserstoff. Auch wenn durch Anwendung eines den ganzen Kathodenraum ausfüllenden Kupferdrahtnetzes als Kathode eine möglichst innige Berührung des Indigos mit dem elektrolytischen Wasserstoff gesichert war, wurde durch den Strom bei Anwendung von Natronlauge als Elektrolyt nur $^1/_{15}$ der Menge Indigo reduziert, die bei Anwendung von Zinkoxydnatrium als Elektrolyt durch den gleichen Strom in Indigweiſs verwandelt wurde. Die elektrolytische Zinkoxydnatriumküpe funktionierte um so besser, je konzentrierter sie an Zink war. Es findet dabei schon in der Kälte durch die elektrolytische Abscheidung von Zink aus alkal. Lsg. eine vollkommene Überführung von Indigblau in Indigweiſs statt. Der Vf. glaubt, aus seinen Verss. den Schluſs ziehen zu können, daſs in der elektrolytischen Zinkoxydnatriumküpe nur die Einw. des Zinks auf das Indigotin erfolgt, während bei

der gewöhnlichen Zinkstaubküpe daneben noch die Wasserzersetzung durch den Zinkstaub eine Rolle spielt. Die Hydrogenation des Indigotins beruht wahrscheinlich nicht auf direkter Wasserstoffanlagerung; wie sie aber zustandekommt, kann der Vf. noch nicht erklären. (Z. f. Elektrochemie **5**. 103—8. 1/9. Zürich u. Bonn.) BODL.

E. Müller, *Über pyrogene Zersetzung von Gasöl, Phenol und Kreosot.* (J. pr. Chem. [2] **58**. 1—50. 31/8. Karlsruhe. Chem.-techn. Lab. der techn. Hochschule. — C. **98**. I. 1084. 1085. 1218. 1249.) POSNER.

R. Auzenat, *Über die Nitrierung des Glycerins mit nitrosen Säuren.* Je reicher die Nitriers. an N_2O_4 ist, um so gröfser ist der Gehalt des Nitroglycerins an unbeständigem Dinitroglycerin. Zur Prüfung auf den Säuregehalt des Nitroglycerins, sowie auf unbeständige Glycerinnitrate dient die sogen. Hitzeprobe. Ein gutes Nitroglycerin darf bei 71° das amtlich vorgeschriebene Reagenspapier nicht vor Ablauf von 15 Min. färben, d. h. S. anzeigen. HNO_3 mit 2% N_2O_4 gilt in der Technik als ein brauchbares Nitriermaterial, das ein die Hitzeprobe aushaltendes Nitroglycerin liefert. Vf. zeigt nun, dafs auch HNO_3 mit bis 3% N_2O_4 eine probehaltiges Prod. liefert, dafs aber HNO_3 mit über 2% N_2O_4 während der Nitrierung häufig zu Zerss. Anlafs giebt. Durch das Waschen des Nitroglycerins mit 4% NaOH-Lsg. bei 45 bis 80° wird das Prod. nur verbessert, wie die Hitzeprobe deutlich beweist. Die Hitzeprobe zeigt nicht eine H_2SO_4-Acidität, die stets gefährlich für die Aufbewahrung des Sprengstoffes ist, an, aber sie erlaubt, ein Nitroglycerin zu beanstanden, das $>0{,}003$% freie HNO_3 bei 71° enthält. Reagiert eine Dynamitprobe auf Lackmus neutral oder alkal., so hat man nur noch die Ggw. von unbeständigen Nitraten zu fürchten, und für den Nachweis dieser Verbb. genügt die Hitzeprobe. Die Lackmusprobe darf in keinem Falle vernachlässigt werden. (Mon. scient. [4] **12**. II. 635. Sept. Paulilles. Dynamiterie.) HEFELMANN.

Bibliographie.

Erdmann, H., Lehrbuch der anorganischen Chemie. Braunschweig 1898. gr. 8. 26, 756 und (chemische Rechentafel) 8 SS. mit 4 kolorierten Tafeln u. 276 Abbildungen. Leinenband. Mark 18.

Lassar-Cohn, Die Chemie des täglichen Lebens. Gemeinverständliche Vorträge. 3. Auflage. Hamburg 1898. 8. Mit Abbildungen. Leinenband. Mark 4.

Mathews, J. A., Review and Bibliography of the Metallic Carbides. Washington 1898. 8. 32 pg. Mark 2.

Muspratt, Theoretische, praktische u. analytische Chemie in Anwendung auf Künste u. Gewerbe. Encyklopädisches Handbuch der Technischen Chemie von F. STOHMANN und B. KERL. 4. Auflage. (In 8 Bänden.) Band VI. Lieferung 36. Braunschweig 1898. 4. SS. XIX u. 2241—2282 mit Abbildungen. Jede Liefg. Mark 1,20.

Band VI (Nahrungs- u. Genufsmittel — Petroleum), jetzt vollständig, 2301 SS. mit 761 Abbildungen. Mark 43, in Halbfranzband Mark 45,80. — Band I—V (Äther — Molybdän). 1886—96. 10766 SS. mit 3079 Abbildungen. Mark 196,80, in 5 Halbfranzbänden Mark 209,80.

Ostwald, W., Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2., umgearbeitete Auflage. (2 Bände in 3 Teilen.) Band II. Teil 2: Verwandtschaftslehre. (In 4—6 Lieferungen.) Liefg. III. Leipzig 1898. gr. 8. SS. 417—680 mit 38 Holzschnitten. M. 4,60.

Schäfer, Lehrbuch der Milchwirtschaft. 6. Auflage, von H. SIEGLIN. Stuttgart 1898. gr. 8. XII u. 263 SS. mit 161 Abbildungen. Leinenband. Mark 3,50.

Schlickum, O., Die Ausbildung des Apothekerlehrlings und seine Vorbereitung zum Gehilfenexamen. Nebst einem tabellarischen Repetitorium der Chemie u. Pharmakognosie. 9., gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben

von C. Gaenge, C. Jehn u. R. Schlickum. 1. Hälfte. Leipzig 1898. gr. 8. SS. 1—448 mit 109 Holzschnitten.

Die 2. Hälfte erscheint in einigen Wochen. Preis des vollständigen Werkes Mark 12.

Thausing, J. E., Die Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation. 5. Auflage. Leipzig 1898. Lex. 8. XXIV und 1080 SS. mit 279 Abbildungen und Atlas von 19 zum Teil kolorierten Tafeln in fol. Mark 36.

Thompson, G. F., Acetylene Gas, its Nature, Properties and Uses, also Calcium Carbonide. London 1898. 8. cloth. Mark 3,80.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Organische Verbindungen. **Joseph Turner & Co., Limited**, Queensferry, Flintshire (England), *Verfahren zur Herstellung einer Verbindung von Piperidin und Guajakol.* Piperidin vermag sich mit Guajakol zu einem Körper der Zus. $(C_7H_8O_2)_2C_5H_{11}N$ zu vereinigen, der ausgesprochene pharmakologische u. therapeutische Eigenschaften besitzt. Man läfst Piperidin und Guajakol entweder allein oder in Ggw. eines geeigneten Lösungsmittels (eine Mischung von Bzl. und Petroleumbenzin) mit oder ohne Anwendung von Wärme auf einander einwirken.

Durch Krystallisation des Reaktionsprod. aus einer Mischung von Benzol und Petroleum-Benzin erhält man farblose Nadeln oder Prismen von oft beträchtlicher Gröfse, die in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich löslich sind; ll. in k. und h. A., Ä., Aceton, Bzl., Essigester, Chlf., schwerer l. in k. Petroleum-Benzin. Der Körper schmilzt bei 79—81° und wird durch Alkalien und SS. in seine Komponenten zerlegt. — Nebenbei wurde beobachtet, dafs das Piperidin auch mit *Hydrochinon* (1 Mol.) und *Brenzkatechin* (2 Mol.) krystallisierte Verbb. bildet. Es verbindet sich auch mit *o-* und *p-Nitrophenol* (1 Mol.), *Dinitro-α-naphtol* (1·2·4 und *Pyrogallussäure* (1 Mol.), aber nicht mit Resorcin, m-Nitrophenol, *α-* und *β-*Naphtol. (Patentbl. **19**. 565. DRP. 98465. 30/12. 96.)

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Oxynaphtaldehydsulfosäuren und -carbonsäuren.* In dem Hauptpatent wurde gezeigt, dafs gewisse Sulfoss. des *α-* wie *β-*Naphtols mittels der Reimer'schen Rk. überraschend leicht in die zugehörigen Aldehydonaphtolsulfoss. sich überführen lassen. Es wurden nun einige weitere Oxysulfoss. sowie auch Oxycarbonss. der Naphtalinreihe auf ihr Verhalten gegenüber dieser Rk. geprüft. Hierbei hat es sich gezeigt, dafs je nach Wahl der Sulfos. es gelingt, die Aldehydgruppe nicht nur in *α-*Ortho- und *β-*Ortho-, sondern auch in *α-*Parastellung zum Hydroxyl einzuführen. Nicht in gleicher Weise verhalten sich die Oxynaphtoëss., denn während z. B. die *β-*Oxynaphtoës. vom F. 216° u. ebenso ihre β_2-Sulfos. in normaler Weise in die Aldehyde übergehen, liefert die α_1-Oxy-β_1-naphtoës. nur Spuren eines Aldehydes. — *β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd-β_2-carbonsäure* (aus β_1-Oxy-β_2-naphtoës.), aus Sprit ein gelbes mikrokrystallinisches Pulver, F. 170°. *β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd-β_2-sulfo-β_2-carbonsäure* (aus β_1-Oxy-β_2-sulfo-β_2-naphtoës.), das saure Na-Salz ein gelber, wenig krystallinischer Nd. *α_1-Oxy-α_2-naphtaldehyd-β_1-sulfosäure* (aus α_1-Naphtol-β_1-sulfos.), Ba-Salz feine glänzende Nädelchen, nach dem Trocknen blaugrau. *α_1-Oxy-β_1-naphtaldehyd-α_2-α_4-disulfosäure* (aus α_1-α_4-Naphtosulton-α_2-sulfos.), Ba-Salz swl., grüngelber, feiner Nd. *α_1-Oxy-β_1-naphtaldehyd-α_2-β_4-disulfosäure* (aus α_1-Naphtol-α_2-β_4-disulfos.), Ba-Salz, feine Nädelchen. *β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd-β_2-β_4-disulfosäure* (aus β_1-Naphtol-β_2-β_4-disulfosäure), saures Na-Salz, gelber, voluminöser Nd., Ba-Salz in W. swl. Die Phenylhydrazone der vorgenannten Aldehydonaphtolsulfoss. sind hübsch krystallisierende, gelb bis orange gefärbte Verbb. (Patentbl. **19**. 566. DRP. 98466. 28/9. 97. — Zus.-Pat. zu 97934. 31/7. 97.; vergl. oben.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen der Diphenylnaphtylmethanreihe.* Neue Leukoverbb. der Diphenylnaphtylmethanreihe, welche eine freie Amidogruppe in Orthostellung zum Methankohlenstoff enthalten, entstehen äufserst glatt, wenn man alkylierte Di-

amidobenzhydrole mit α_1-α_2-*Naphtylaminsulfosäure*, α_1-α_2-*Naphtylaminsulfosäure* oder solchen Derivaten dieser Säuren kondensiert, in welchen die Orthostellung zur Amidogruppe unbesetzt ist. Dagegen ist es nicht möglich, bei Verwendung von β-Naphtylaminsulfos. (in Ggw. verd. SS.) zu einheitlichen Prodd. zu gelangen. Den neuen Prodd. kommt besonders aus dem Grunde eine technische Bedeutung zu, weil sie sich durch Austausch der orthoständigen Amidogruppe gegen negative Radikale in die Leukokörper wertvoller Farbstoffe überführen lassen. — Das Sulfat des Leukokörpers aus der α_1-α_2-Naphtylaminsulfosäure krystallisiert in farblosen Nädelchen. (Patentbl. **19**. 582. DRP. 98546. 11/8. 97.)

Cyanverbindungen. **The United Alcali Company Limited**, Liverpool, *Verfahren zur Darstellung von Cyaniden aus Sulfocyaniden.* Man läfst unter sorgfältigem Luftabschluſs 20—30%ig. Sulfocyanidlsg. mit überschüssiger Salpeters. in getrennten Strahlen in ein mit Rührwerk versehenes Gefäſs einlaufen. Im Gefäſs befindet sich bis nahe zum Siedepunkt erhitztes W. oder h. Mutterlauge von einer früheren Operation. Der Schwefel des Sulfocyanids geht hierbei vollständig in Schwefels. über, u. das Cyan tritt als Cyanwasserstoffgas in Freiheit. Nachdem man es durch h. W. von etwa vorhandener salpetriger oder Untersalpeters. befreit hat, läfst man es von k. W. absorbieren, während Stickoxyd und Kohlens. entweichen, die noch etwas Cyanwasserstoff enthalten u. daher durch Kalkmilch geleitet werden. Das hieraus noch entweichende Stickoxyd wird in bekannter Weise auf Salpeters. verarbeitet. (Patentbl. **19**. 515. DRP. 97896. 7/12. 95.)

Farben, Anstriche. **Otto Schmidt**, Berlin, *Farbsiebmaschine mit feststehendem Sieb und cykloidenförmig bewegtem Pinsel.* (Patentbl. **19**. 543. DRP. 97870. 7/7. 97.)

Oskar Liepmann, Berlin, *Verfahren zum Aufbringen von zur Vergoldung dienenden Flüssigkeiten auf Holzleisten für Bilder- und Spiegelrahmen.* Die unter Druck stehende Fl. wird mittels Düsen, die nach dem Leistenprofil angeordnet sind, auf die vorbeibewegte profilierte Leiste aufgetragen. Die überflüssige Fl. wird durch rotierende oder feststehende Bürsten oder Schwämme, die in der Bewegungsrichtung der Leiste den Düsen voranstehen und nach dem Leistenprofil angeordnet oder profiliert sind, abgenommen. (Patentbl. **19**. 585. DRP. 97952. 7/1. 97.)

Chemische Fabrik Zimmer & Gottstein, Eidelstedt, Hamburg, *Masse und deren Herstellung zum Ausfüllen der bei Eisenkonstruktionen sich ergebenden Ecken und Luftsäcke.* Die Ausfüll- u. Isoliermasse wird dadurch hergestellt, daſs die leicht sd. KW-stoffe von Ölgasteer abgedampft werden und der Destillationsrückstand mit Cement vermischt wird. (Patentbl. **19**. 520. DRP. 98071. 4/3. 97.)

Appretieren, Bleichen, Färben. **Rheingauer Dünger- u. Farbwerke Dr. Dietrich & Brockhues**, Oberwalluf, *Verfahren zur Herstellung einer dem Linoleum ähnlichen Masse unter Benutzung von geröstetem Leder.* Geröstetes Leder oder Lederkohle wird mit oxydiertem Leinöl, event. unter Zusatz von Klebmitteln und Harzen, wie Schellack, Kolophonium, Gummi, Traganth oder dergleichen, zu einem steifen Brei gemischt und dieser auf ein grobes Gewebe als Gerippe aufgetragen u. darauf gewalzt oder gepreſst. (Patentbl. **19**. 515. DRP. 97932. 9/7. 97.)

Erich Homberg, Barmen-Rittershausen, *Vorrichtung zum Bleichen, Färben etc. von Gespinnstfasern und dergleichen mittels durch eine Dampfstrahlpumpe in Umlauf gesetzter Flotte.* (Patentbl. **19**. 551. DRP. 98092. 29/12. 96.)

B. Thies, Oberlangenbielau, *Verfahren zur Hervorbringung von Farbmustern auf Geweben.* (Patentbl. **19**. 515. DRP. 98235. 23/4. 97.)

Farbstoffe. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Darstellung von blauen stickstoffhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe.* Werden nach dem durch Patent 95547 (vgl. C. **98**. I. 816) geschützten Verf. die im Zus.-Pat. 93223 (vgl. C. **97**. II. 966) beschriebenen Monoanilidoleukooxanthrachinone mit Oxydationsmitteln behandelt, so werden wertvolle Farbstoffe erhalten, welche direkt chromgebeizte Wolle blau anfärben und durch Sulfieren in wasserlösl. Farbstoffe überführbar sind. Als Beispiele werden zwei der so erhaltenen Farbstoffe charakterisiert:

Chinizarinmonoanilid aus dem Leukochinizarinmonoanilid des Patentes 93223, sowie Bordeauxmonoanilid, das aus α-, β- und p-Leukobordeauxmonoanilid desselben Patentes durch Oxydation erhalten wird. Beide krystallisieren aus Eg. u. bzw. aus Anilin in blauschwarzen Nadeln, F. 158°, bezw. 250°; Farbe in Anilin rotstichigblau, bezw. reinblau; Farbe in Schwefels. grün, bezw. violett, auf Zusatz von Bors. beide blau. (Patentbl. **19**. 538. DRP. 98011. 19/9. 96.; Zus.-Pat. zu 95547. 11/3. 96.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung alkaliechter grüner bis blauer Farbstoffe der Trialphylmethanreihe.* Nach dem Verf. des Hauptpatentes sind weitere wertvolle Farbstoffe der Triphenylmethanreihe mit analogen Eigenschaften aus substituierten p-Diamidobenzhydrolen gewonnen worden, welche neben Alkylgruppen Benzylreste enthalten. Die neuen Farbstoffe, die sich durch ihre reine Nuance auszeichnen, werden aus folgenden Leukoverbb. dargestellt: 1. symm. Dibenzyldiäthyl-p-diamidobenzhydrol + m-Methoxybenzolsulfos. 2. symm. Dibenzyldimethyl-p-diamidobenzhydrol + m-Methoxybenzolsulfos., 3. Benzyltrimethyl-p-diamidobenzhydrol + α_1-β_2-β_3-Methoxynaphtalindisulfos.

Farbstoff Nr. 1 bildet einen dunkel kupferrot glänzenden Körper, der in W. mit grüner Farbe sich leicht auflöst; er färbt Wolle in saurem Bade in alkaliechter, grüner Nuance sehr gut an. Farbstoff Nr. 3 bildet in trockenem Zustande eine tief kupferrot glänzende M., die sich in W. mit grünblauer Farbe leicht auflöst; er färbt die tierische Faser in saurem Bade in grünblauer Nuance sehr gut an. (Patentbl. 19. 520. DRP. 98012. 14/11. 97.; II. Zus.-Pat. zu 97638. 17/6. 97.)

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von alkaliechten grünen Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen.* Grüne, durch ihre Alkaliechtheit besonders wertvolle Säurefarbstoffe der Diphenylnaphtylmethanreihe lassen sich erhalten, indem man die nach dem Verfahren des Patentes 97934 erhältlichen o-Oxynaphtaldehyd-(Aldehydonaphtol-)mono- und -disulfosäuren mit alkylierten aromatischen Aminen kondensiert und die erhaltenen Leukosulfos. durch Oxydation in saurer oder alkal. Lsg. in die Farbstoffe überführt. Besonders beschrieben sind in der Patentschrift die sich aus der Kondensation von β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd-β_2-β_3-disulfos. mit Dimethyl- und Diäthylanilin und von β_1-Oxy-α_1-naphtaldehyd-β_2-monosulfos. mit Dimethylanilin ergebenden Farbstoffe. (Patentbl. **19**. 554. DRP. 98072. 1/8. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Amidoazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure G des Patentes 53076* (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 521). In Weiterverfolgung der durch das Patent 91283 und dessen Zusatz 95856 geschützten Erfindung wurde gefunden, dafs man zu einem gleichfalls sehr wertvollen Farbstoff gelangt, wenn man an Stelle der im Hauptpatent genannten Nitramine die p-Nitranilin-m-sulfosäure benutzt. Der so erhältliche Farbstoff ist durch eine besonders gute Waschechtheit ausgezeichnet, durch welche er den Farbstoff des Hauptpatentes noch übertrifft, und wodurch er zu einem wertvollen Prod. in der Färberei der Strumpf- und Strickgarne wird. In fester Form stellt er ein dunkel rotbraunes Pulver dar; seine wss. Lsg. ist gelblichrot und wird durch Ammoniakzusatz nicht verändert. In konz. Schwefels. l. sich der Farbstoff mit braunroter Farbe; beim Verdünnen mit W. fällt ein ebenso gefärbter Nd. aus. 1%ig auf Wolle gefärbt, erhält man ein schönes Rot. (Patentbl. **19**. 538. DRP. 98073. 21/9. 97.; III. Zus.-Pat. zu 91283. 6/12. 92.; vergl. II. Zusatz 96496. — C. **98**. I. 1253 u. 1256.)

Leon Paul Marchlewski, Manchester, **Edgar Siddons Wilson**, Stroud, und **Ebenezer Steward**, London, *Verfahren zur Darstellung eines braunen, beizenfärbenden Farbstoffes aus Gossypol.* Zur Gewinnung des Gossypols (englische Patentschrift Nr. 24418/1895) wird rohes Baumwollsamenöl mittels schwach alkal. Lsg. raffiniert. Die Lsgg. enthalten nach der Abscheidung des Öles unter anderem einen Körper, welcher durch mehrmalige Umkrystallisation aus Eg. u. A. in Form gelber Krystalle erhalten werden kann; diese Krystalle sind in A. u. Ä., sowie in kochender Essigs. ll., nicht l. in W., dagegen ll. in Alkalien. Die Reinigung dieses Körpers von den Beimengungen erfolgt in der Weise, dafs man die Lsgg. einer fraktionierten Fällung mit Erdalkalisalzen, wie Magnesium- oder Calciumchlorid, bezw. Magnesium- oder Calciumsulfat, unterwirft, welche die in den betreffenden Lsgg. enthaltenen Fettss. in unl. oder wl. Seifen umwandeln. Die zurückbleibende Fl. wird dann mit einer S., wie Salzs., behandelt, welche die Alkalicarbonate u. dgl., sowie die Alkali-

verb. des Farbstoffes zers. Der hierbei gebildete flockige Nd. ist das oben genannte Gossypol. Dasselbe läßt sich durch Oxydation in alkal. Lsg. bei Ggw. von Alkali in einen beizenfärbenden Farbstoff überführen. Die Oxydation wird durch Einleiten von Luft ausgeführt, wobei die ursprünglich braune Lsg. allmählich eine braunviolette Farbe annimmt. Der so gewonnene Farbstoff wird als Oxy-Gossypol-Braun bezeichnet; er ist unl. in W., l. in Alkalien oder konz. Schwefels. unter Erzielung einer braunen Farbe, ferner l. in Alkohol. Eisenbeizen liefern die dunkelsten Nuancen. (Patentbl. **19**. 554. DRP. 98074. 30/9. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von halogensubstituierten Beizenfarbstoffen aus Resorcincöruleïnen.* Durch Einw. der Halogene auf die aus Fluoresceïn u. den im Phtalsäurerest substituierten Fluoresceïnen erhältlichen Resorcincöruleïne (BAYER, LIEBIG's Ann. **183**. 59) erhält man neue beizenfärbende Farbstoffe, die in ihren Eigenschaften denjenigen des Pat. 86225 gleichen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 53 u. C. **96**. II. 408). Die so erhaltenen Farbstoffe, bromiertes u. jodiertes Resorcincöruleïn, bromiertes Dichlor- u. Tetrachlorresorcincöruleïn, färben die chromgebeizte Wolle blaugrün bis bräunlich violett. Das bromierte Resorcincöruleïn bildet getrocknet ein dunkelbraun violettes Pulver. Es l. sich in Alkalien mit blauer Farbe, wird aus dieser Lsg. durch überschüssiges Alkali, sowie Kochsalz sehr leicht als Alkalisalz durch SS. in braunvioletten Flocken gefällt. Konz. Schwefels. l. es mit kirschroter Farbe. Es färbt chromierte Wolle blaugrün. Die Überführung des Fluoresceïns in das Resorcincöruleïn, welche BAYER durch längeres Kochen mit gewöhnlicher konz. Schwefels. bewirkte, wird vervollständigt u. erleichtert, wenn man der Schwefels. andere anorganische SS. oder deren Anhydride, wie Phosphors., Phosphorsäureanhydrid, Borsäure etc., zusetzt, sowie statt der gewöhnlichen wasserhaltigen, konz. Schwefels. wasserfreie Schwefels. (Monohydrat) mit oder ohne Zusatz von anderen anorganischen SS. anwendet. (Patentbl. **19**. 554. DRP. 98075. 16/10. 97.)

Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Äthenyltriamidonaphtalin.* Die aus der Diazoverb. des Äthenyltriamidonaphtalins (MELDOLA und STREATFIELD, London Chem. Soc. **1887**. I. 691 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. Ref. 631) herstellbaren sekundären Disazofarbstoffe zeichnen sich dadurch aus, daſs sie sich hauptsächlich für die vegetabilische Faser eignen, während die bisherigen sekundären Disazofarbstoffe besonders für Wolle Anwendung finden. Die Affinität dieser Farbstoffe zur vegetabilischen Faser ist so bedeutend, daſs die Farbstoffe zu ausgesprochenen Baumwollfarben werden; ja, einzelne der auf diesem Wege erhaltbaren Disazofarbstoffe geben an Farbkraft selbst den mit den allgemein verwendeten Diaminen (Benzidin etc.) hergestellten Farbstoffen nichts nach. Als mittelständige Komponenten werden α-Naphtylamin, dessen -β_4-sulfos. oder die Acidyl-m-diamine gemäſs Patent 96769 (vgl. S. 319) ververwendet. Die Nuancen auf ungebeizter Baumwolle bewegen sich zwischen grau, braun und schwarz. (Patentbl. **19**. 554. DRP. 98141. 23/4. 97.)

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittels Benzaldehyd-2·4-disulfosäure.* Statt der im Hauptpatent 89397 verwendeten Benzaldehyd-o-sulfos. und der im zweiten Zus.-Pat. 91315 (vgl. **97**. II. 159) verwendeten Benzaldehyd-o-m-disulfos. wird die Benzaldehyd-o-p-disulfos.:

$$COH : SO_3H : SO_3H = 1 : 2 : 4$$

mit alkylierten aromatischen Aminen oder deren Sulfoss. kondensiert, worauf die erhaltenen Leukosulfoss. durch Oxydation in die Farbstoffe übergeführt werden. Die Benzaldehyd-o-p-disulfos. wird durch Erhitzen von o-p-Dichlorbenzaldehyd mit Natriumsulfit im geschlossenen Gefäſs auf höhere Temperatur gewonnen. Mit salzsaurem Phenylhydrazin giebt die so gewonnene Lsg. von Benzaldehyddisulfosäure keinen Nd., selbst nicht auf Zusatz von Kochsalz, während die Benzaldehyd-o-sulfos. noch in sehr verd. Lsg. das Hydrazon in Kryställchen ausscheidet. (Patentbl. **19**. 554. DRP. 98321. 3/1. 97.; IV. Zus.-Pat. zu 89397. 25/2. 96.; vgl. III. Zus.-Pat. 91818. — C. **97**. II. 510.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von basischen Polyazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.* An Stelle der im Patent Nr. 95530 genannten Komponenten wird nach vorliegendem Verf. der

diazotierte Farbstoff aus m-Amidophenyltrimethylammonium u. Amido-p-kresolmethyläther mit m-Dimethylamidophenol und m-Diäthylamidophenol, ferner der diazotierte Farbstoff aus m-Amidophenyltrimethylammonium u. α-Naphtylamin mit m-Dimethylamidophenol, m-Diäthylamidophenol, Chrysoidin und Benzolazoresorcin verbunden. (Patentbl. **19**. 567. DRP. 98435. 27/5. 96.; Zus.-Pat. zu 95530. 19/3. 96.; vgl. C. **98**. I. 815.)

Druckfehlerberichtigung.

(Forts. von S. 568.)

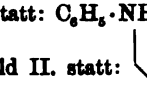
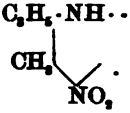
Band **1897**. I.

S. 372 Z. 16 u. 15 v. u. lies: *Äthylphenylketon-β-naphtalid.*

Band **1898**. I.

S. 1170 im Formelbild II. lies: $\dot{C}H_2 \cdot COOH$.
„ 1295 Z. 2 v. u. lies: *Dimethyl-p-amidobenzophenon.*
„ 1444 Z. 12. v. o. statt: $C_{30}H_{22}O_5(C_7H_8O_3)$ lies: $C_{30}H_{22}O_5(C_7H_8O)_2$.

Band **1898**. II.

S. 22 Z. 13 v. o. statt: $CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ lies: $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$.
„ 164 Z. 8 v. o. statt: rein lies: wie.
„ 177 Z. 11 v. u. statt: **98**. I. lies: **98**. II.
„ 196 Z. 5 v. u. statt: $C_6H_5 \cdot NH \cdots$ lies: $C_6H_5 \cdot NH \cdots$
„ 202 im Formelbild II. statt:  lies:  .
„ 251 Z. 6 v. u. statt: **28**. lies: **28**. I.
„ 252 Z. 9 v. o. statt: **28**. lies: **28**. I.
„ „ Z. 12 v. o. statt: **28**. lies: **28**. I.
„ 269 Z. 19 v. o. statt: **28**. lies: **28**. I.
„ 273 Z. 18 v. o. statt (zweimal): (OC_2H_5) lies: (OC_2H_5).
„ 300 Z. 6 v. u. statt: $C_{16}H_{17}$ lies: $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$.
„ „ Z. 6 v. u. statt: 173° lies: 163°.
„ 353 Z. 22 v. o. statt: $C_2H_4Cl \cdot$ lies: $C_2H_4Cl_2$.
„ „ Z. 17 v. u. statt: $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdots$ lies: $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH \cdots$
„ 373 Z. 3 v. o. statt: $C_6H_4(OC_2H_5)NHO_2 \cdots$ lies: $C_6H_4(OC_2H_5)NHO \cdots$
„ 432 Z. 4 v. o. statt: $C_2H_5 \cdot CH \cdots$ lies: $C_6H_5 \cdot C \cdots$
„ 540 Z. 6 v. u. statt: $C_{10}H_{13}O_2N$ lies: $C_{11}H_{13}O_2N$.
„ 544 Z. 14 v. o. statt: GINSBURG lies: GINZBERG.
„ „ Z. 25 v. o. statt: doppelten B. lies: doppelten Bindung.
„ 546 Z. 15 u. 16 v. o.: streiche den Satz: Bei längerem . . . verschiedener D.
„ „ Z. 18 v. o. hinter: gel. schalte ein: beide Teile gemischt.
„ 551 Z. 23 v. u. statt: Peptonabspaltung lies: Indolabspaltung.
„ 602 Z. 13 v. u. statt: Zusatz C lies: Zusatz von C.
„ „ Z. 9 v. u. statt: vgl. folg. Ref. lies: vgl. S. 606.
„ 663 Z. 17 v. o. statt: $CH_2{=}CH \cdot CH_2 \cdot COCl$ lies: $CH_2{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$.
„ 770 Z. 19 v. u. statt: KONDOKOFF lies: KONDAKOFF.

Schluß der Redaktion: den 26. September 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 16. 19. Oktober.

Apparate.

W. Karsten, *Ein neuer heizbarer Schüttelapparat.* Der App. besteht aus einem einfach- oder doppelwandigen Metallbehälter, welcher in Zapfen drehbar gelagert ist, eine Vorrichtung zum Festhalten des Reaktionsgefäßes besitzt und das Kühlmittel, bezw. die Heizfl. aufnimmt. Die letztere kann einfach durch einen untergestellten Brenner erwärmt werden. Seinen Antrieb erhält der Metallbehälter mittels der an seinem einen Ende befestigten Gabelstange durch eine Schnurscheibe, welche ein in die Gabel eingreifendes Exzenter trägt. Die Bewegung kann entweder durch Verschiebung des die Schnurscheibe tragenden Lagerbockes oder durch das auf der Schnurscheibe verstellbare Exzenter reguliert werden. Als Motor dient eine gewöhnliche Laboratoriumsturbine. Zu beziehen ist der App. von Dr. PETERS und ROST, Berlin N., Chausseestr. 3. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 775—76. 23/8.) DÜSTERBEHN.

Tr. Wolff, *Zwei Apparate für den Gebrauch im organisch-chemischen Laboratorium.* Als Halter für die Schmelzpunktsröhrchen bei F.-Bestimmungen im Becherglas empfiehlt Vf. den in Fig. 46 abgebildeten App. An einem metallenen Träger, dessen Enden auf den Rand des Becherglases zu ruhen kommen, ist in der Mitte und senkrecht zu ihm ein runder Metallstab mit Schraubengewinde angebracht; an dieser kleinen Spindel laufen zwei unabhängig voneinander verschraubbare Träger

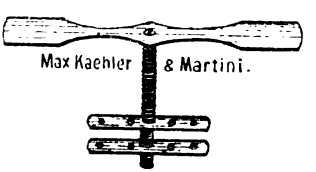


Fig. 46.

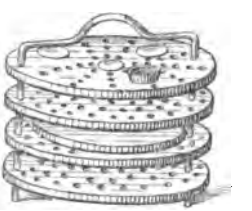


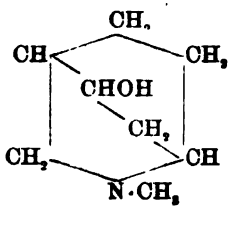
Fig. 47.

für die Schmelzpunktsröhrchen. Der App., aus Messing und vernickelt, hat sich beim Gebrauch bewährt. Der zweite App. (Fig. 47) ist ein Exsikkatoreneinsatz aus Metall; vier Messingplatten sind in Etagen angeordnet, die oberste Platte trägt Öffnungen für Uhrgläser, während die unteren Abteilungen zur Aufnahme entsprechend geformter Glasschalen dienen. Der Einsatz besitzt oben einen Bügel, der das Herausnehmen u. Transportieren desselben wesentlich erleichtert. (Bezugsquelle der App.: MAX KÄHLER und MARTINI, Berlin-W.). (J. pr. Chem. [2] **57**. 547—48. 30/7. [Mai.] Dresden. Organ. Lab. Techn. Hochschule.) ROTH.

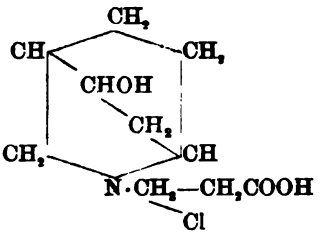
Heinrich Göckel, *Über die notwendige bessere Definition von Aräometerangaben.* Vf. legt dar, daſs bei der Herstellung von Aräometern nicht nach einheitlichem Grundsatz verfahren wird, insofern aus den auf dem Instrument oder den beigegebenen Tabellen gemachten Angaben nicht stets hervorgeht, ob die bei der Spindelungstemperatur, z. B. bei 15° gefundenen spezifischen Gewichte sich auf W. von gleicher Temperatur oder auf solches von 4° beziehen. Die Aräometer sollten daher stets

salz, lange, gelbe Nadeln, F. 216°, und das $PtCl_4$-Doppelsalz, sternförmige Prismen, F. 216—217°, enthalten kein Krystallwasser. Durch Erhitzen von *Tropin mit einem Überschuſs von Äthylenbromid* unter Druck im Wasserbad entsteht ein Additionsprod. von der Zus. $C_8H_{15}NO \cdot Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Krystalle aus A. in weiſsen, häufig

I.



II.



zu Rosetten vereinigten Blättchen, F. 205—206°. Durch Behandeln mit Silbernitrat in der Kälte wird nur ein Bromatom eliminiert. Ebenso wird beim Behandeln mit überschüssigem Chlorsilber in der Kälte ein Br durch Cl ersetzt, und es entsteht $C_8H_{15}NO \cdot Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Das $AuCl_3$-Doppelsalz letzterer Verb. bildet stark glänzende Blätter, F. 206—207°, krystallwasserfrei, das $PtCl_4$-Doppelsalz, säulenförmige Krystalle, F. 215°, ebenfalls krystallwasserfrei. (Schluſs folgt.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**. 270—82. September.) MUHLERT.

Erich Harnack, *Über das Verhalten des Schwefels im aschefreien Albumin, verglichen mit dem in den Halogeneiweiſskörpern.* Das vom Vf. zuerst dargestellte *aschefreie Albumin* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3046; **23**. 40 u. 3745; **25**. 204; C. **90**. I. 125 u. 395; **91**. I. 322; **92**. I. 537) besitzt zwar noch den vollen Schwefelgehalt des ursprünglichen Eieralbumins, jedoch nicht mehr in der bleischwärzenden Verbindungsform, so daſs Vf. seine frühere Meinung, sein aschefreies Eiweiſs sei gänzlich unverändertes Albumin, nicht mehr aufrecht erhalten konnte. Die unoxydierten Schwefelatome müssen also bei der Darst. des aschefreien Präparates innerhalb des Eiweiſsmoleküls in die oxydierte Verbindungsform übergeführt worden sein, ohne daſs sie zugleich bei diesem Prozeſs abgespalten werden. Das aschefreie Albumin hat durch die Oxydierung des S einen etwas mehr säureartigen Charakter angenommen (Überführung von SH in SO_3H oder SO_2H), ohne die erhebliche Umwandlung in Acidalbumin erlitten zu haben. An dem Oxydationsvorgang ist wahrscheinlich neben dem Luftsauerstoff auch das Kupferoxyd beteiligt. Da auch das Zink- und Platinalbuminat nicht schwärzen, reines Bleialbuminat dieses aber thut, so rät Vf. zur Darst. des aschefreien Albumins statt vom Kupfer- vom Bleialbuminat auszugehen u. letzteres durch CO_2 oder H_2S zu zers. Die von WERIGO (PFLÜGER's Arch. **48**. 127; C. **91**. I. 147) geäuſserte Ansicht, daſs die Metallalbuminate bereits kein unverändertes Albumin mehr enthalten, hält Vf. deshalb nicht für ganz zutreffend.

Vf. bespricht nunmehr die Unterss. über Halogeneiweiſskörper von BLUM und VAUBEL (J. pr. Chem. **56**. 393; **57**. 365; C. **98**. I. 257; II. 358), HOFMEISTER (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 159; C. **98**. I. 120) und von HOPKINS und PINKUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1311; C. **98**. II. 216). Aus diesen Arbeiten geht hervor, daſs das Eiweiſsmolekül bei Darst. von Halogenderivaten nie ganz unverändert bleibt, da keine Halogeneiweiſsverb. alkal. Bleioxydlsg. mehr schwärzt. Der unoxydierte S des Eiweiſsmoleküls wird anfangs nur oxydiert, dann aber abgespalten, und zwar tritt zuerst ein Drittel des gesamten S aus (Verbb. von etwa 1,1—1,2% S), dann das zweite Drittel (Verbb. von 0,6% S), und schlieſslich scheint auch der Rest des S verloren zu gehen. Hieraus ergiebt sich mit groſser Wahrscheinlichkeit, daſs mindestens drei Atome S im Eiweiſsmolekül enthalten sind, und daſs sich für das

Molekulargewicht des letzteren ein Minimum von annähernd 5000 berechnet. Verbb. von 7—8% J würden, wenn das Molekül im wesentlichen noch ungespalten ist, auch drei Atome J enthalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1938—43. 26/9. [Juli.] Halle. Pharmakol. Institut.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Ad. Lieben, *Über das Vorkommen einiger einfachster Kohlenstoffverbindungen im Pflanzenreich.* Ausgehend von einer früheren Beobachtung, daſs als Reduktionsprod. der Kohlens. durch naszierenden Wasserstoff stets nur Ameisens. auftritt, prüft Vf., ob in den grünen Pflanzen allgemein *Ameisensäure* vorhanden sei, u. demnach auch bei dem Reduktionsprozeſs in der Pflanze zunächst entstände. Die Pflanzenteile wurden mit angesäuertem W. versetzt u. mit Wasserdampf destilliert. Es wurde im Destillat stets Ameisens., Essigs. und sehr kleine Mengen höherer SS., darunter wahrscheinlich Propions., gefunden. Der Menge nach war Eg. bei weitem vorwiegend, und die Gesamtmenge der SS. sehr gering. An neutralen flüchtigen Prodd. wurden Methylalkohol u., wenn die Blätter mit dem angesäuerten W. über Nacht gestanden hatten, auch Äthylalkohol erhalten. Für die Ameisens. und die höhere S. ergaben weitere Verss., daſs dieselben nicht als solche in den Pflanzen enthalten sind, sondern erst aus den darin enthaltenen Kohlehydrate unter dem Einflusse des angesäuerten W. bei der Dest. entstehen, während *Essigsäure* von vornherein vorhanden ist. (Monatshefte f. Chemie **19**. 333—53. 27/8. [14/7.*].) POSNER.

David Fraser Harris, *Physikalisch-chemischer Zustand des Caseïnogens in der Milch.* Nach Vf. ist das Caseïnogen nicht im Milchserum gel., sondern, ebenso wie das Fett, in Form von Kügelchen darin vorhanden. Diese letzteren enthalten falls in ihnen zugleich Fett vorkommt, bei einem Maximum an letzterem ein gewisses Minimum von Caseïnogen. Auſserdem befinden sich in der Milch besondere „Körnchen", die bei einem Minimum von Fett das Maximum von Caseïnogen enthalten. Die Kügelchen sind also nicht reines Fett oder Öl und die körnigen Partikelchen nicht reines Caseïnogen. Die Kügelchen haben sphärische Gestalt mit Durchmesser zwischen 0,005—0,0025 mm; gelegentlich findet man auch einige gröſsere von 0,0103 mm Durchmesser. Die „Körperchen" mit weniger, als 0,0025 mm, nennt Vf. „Partikelchen (Körnchen)". — Rahm, welcher ein Aggregat von den gröſseren Kügelchen vorstellt, enthält so viel Caseïnogen, als ganze Milch (3,5%) Vf. sucht seine Ansicht durch die quant. Verhältnisse, in welchen Fett und Caseïnogen in der abgerahmten oder zentrifugierten Milch vorhanden zu sein pflegen, zu beweisen, und auch dadurch, daſs beim Verbuttern die Klumpen stets in gewissen Mengen mit Proteïden sich gemengt vorfinden. Das Gleiche soll auch bei der Verkäsung der Fall sein. Es ist nicht unmöglich, daſs sich Fett und Caseïnogen in der Milch ähnlich zu einander verhalten, wie das Hämoglobin und Lecithin. (Brit. Med. Journ.; Pharm. Journ. **61**. 352. 24/9.) PROSKAUER.

C. F. Langworthy, *Auszug aus der Beschreibung eines Respirationskalorimeters von den Professoren Atwater und Rosa.* ATWATER u. ROSA haben, um das Gesetz von der Erhaltung der Energie am tierischen Organismus zu studieren, ein Kalorimeter konstruiert, dessen innerer Raum so eingerichtet ist, daſs ein Mensch längere Zeit in demselben leben kann. Dasselbe besteht aus drei konzentrischen Schachteln. Die innere ist doppelwandig, u. zwar innen von Kupfer, auſsen von Zink, in einem Abstand von 8 cm. Die beiden äuſseren Schachteln bestehen aus Holz. Die beiden Metallwände werden auf genau gleicher Temperatur gehalten, so daſs weder nach auſsen, noch nach innen Wärmeabgabe stattfindet. Ebenso wird der zur Ventilation nötige Luftstrom beim Ein- und Austritt auf gleicher Temperatur erhalten. Die er-

mit der im gleichen Fuſse stehenden, mit einer Millimeterskala versehenen Niveauröhre *B*, als auch mit dem Druckgefäſse *C* kommuniziert. Das Meſsgefäſs *A* ist durch eine Anzahl mit Marken versehener Verengungen in Abschnitte geteilt, und das Volum vom Hahne *h* angefangen bis zu den einzelnen Marken ist auf den einzelnen Kugelräumen aufgeschrieben. Auf eine dieser Marken wird nun das Quecksilberniveau eingestellt und das Volum des im Meſsgefäſse eingeschlossenen Gases abgelesen. Den Druck erfährt man aus dem äuſseren Barometerstande und der Quecksilbersäule in der Niveauröhre *B*. Die Absorptionen der einzelnen Bestandteile des zu untersuchenden Gasgemenges erfolgen (ähnlich wie bei der HEMPEL'schen Gasbürette), indem man den horizontalen Zweig des Zweiweghahnes *h* mit einer Gaspipette verbindet und das Gas zum Zwecke der Absorption in dieselbe überführt. Dieser App. gestattet sehr exakte Gasanalysen bei bequemer Handhabung. — Der App. wird von PAUL HAACK in Wien, IX., Mariannengasse 2, geliefert. (Österr. Chemiker-Ztg. **1**. 313.) ARENDT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. G. Mixter, *Über Elektrosynthese.* In der weiteren Verfolgung seiner Arbeit (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **4**. 51—62; C. **97**. II. 403) hat Vf. in dem gleichen, nebenstehend abgebildeten App. (Fig. 51), der in der erwähnten Abhandlung genau beschrieben ist, in gleicher Weise weitere Gase u. Gasgemische der Einw. der Glimmlichtentladung ausgesetzt. Zum Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit diente auch hier die Volumabnahme des Knallgases in dem einen Eudiometer. Die Gase standen, wenn nichts anderes bemerkt ist, unter annähernd dem gleichen Druck, der unterhalb 200 mm lag. In dem Knallgaseudiometer befand sich festes Ätzkali zur Absorption des gebildeten W., im anderen eine gesättigte Lsg. des Alkalis.

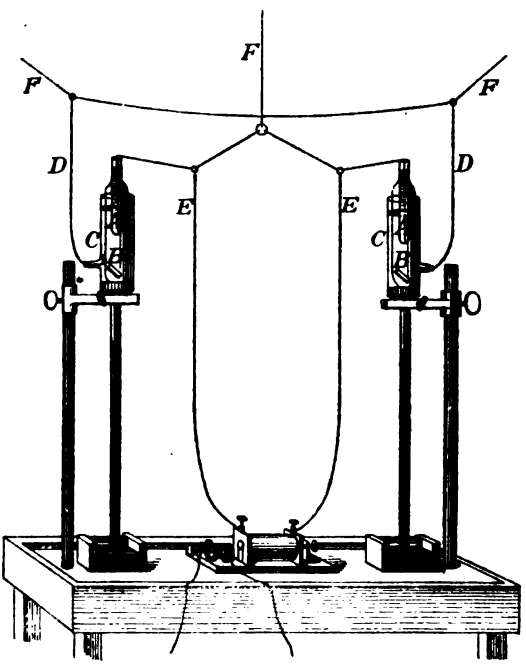


Fig. 51.

$NH_3 + O$: 23,6 ccm O + 28,8 ccm NH_3 verringerten ihr Volum um 23,9 ccm (Knallgas um 18,6 ccm), also im Verhältnis von 128 : 100. Es reagierten nach folgenden Gleichungen:

$$10NH_3 + 7^1/_2O_2 = 5N_2 + 15H_2O;$$
$$2NH_3 + 1^1/_2O_2 = NH_4NO_2 + H_2O,$$

168 Moleküle, von denen 38 auf oxydiertes NH_3, 72 auf O und 8 auf NH_4NO_2 entfielen. Bei einem zweiten Versuche traten 179 Moleküle in Reaktion; 89 Moleküle entfielen hiervon auf oxydiertes NH_3, 77 auf O u. 13 auf NH_4NO_2. — Amine + O: 20 ccm O + 10 ccm Methylamin kontrahierten 12,4 ccm (Knallgas 6,4 ccm),

also im Verhältnis von 194 : 100. Es treten folgende Reaktionen ein, die neben einander verlaufen:

$$2NH_2CH_3 + 4^1/_2O_2 = N_2 + 2CO_2 + 5H_2O;$$
$$2NH_2CH_3 + 6^1/_2O_2 = 2NO_2 + 2CO_2 + 5H_2O.$$

Legt man die erste Rk. der Berechnung zu Grunde, so sind 70, im anderen Falle 46 Moleküle NH_2CH_3 oxydiert worden. Eine Mischung von O und Dimethylamin einerseits und Knallgas andererseits kontrahierten ihre Volume im Verhältnis von 300 : 100. Unter Zugrundelegung des gleichen Reaktionsverlaufes sind entweder 70 oder 57 Moleküle $NH(CH_3)_2$ oxydiert. Trimethylamin + O: Es traten in Rk. 265 Mol.; 42 entfielen auf oxydiertes Trimethylamin und 223 auf O. B. von NO_2 konnte hier nicht beobachtet werden. Eine Mischung von Anilindampf und O bei 30° und 100 mm Druck kontrahierte ihr Volum nur langsam unter B. eines braunen Kondensationsprod. — HCN + O: Es entstand CO, CO_2, N, eine geringe Menge eines Kondensationsprod. und Stickoxyde. Aus dem Verlauf der recht komplizierten Rk. konnte immerhin geschlossen werden, daſs HCN rascher oxydiert wird als H. Reiner HCN allein der Einw. der elektrischen Entladung ausgesetzt, bildete sehr langsam ein braunes Kondensationsprod. — N_2O: Die Rk. ist kompliziert; ein Teil des Gases zers. sich im Sinne der Gleichung: $N_2O = N_2 + O$, ein anderer erleidet eine Veränderung, die durch eine der beiden folgenden Gleichungen:

$$3N_2O = N_2O_3 + 2N_2; \quad 4N_2O = 2NO_2 + 3N_2$$

ausgedrückt werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist beim N_2O wahrscheinlich gröſser, als beim Knallgas. — N_2O + H: Das Gasgemisch (etwa 1 : 1) zog sich zusammen im Verhältnis zum Knallgas, wie 56 : 100. In Rk. traten 112 Moleküle; 56 H_2 waren oxydiert nach der Gleichung: $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$. — NO: Es tritt eine Kontraktion auf $^1/_5$ ein; die Rk. verläuft allem Anschein nach sehr kompliziert. — NO + H: Eine Mischung aus gleichen Volumen NO u. H verringerte ihr Volum im Verhältnis zum Knallgas, wie 91,5 : 100, d. h. der H scheint die Rk. zu verzögern u. wird nicht oder nur in ganz unbedeutendem Maſse oxydiert. — NO + CO: Die Kontraktion des Gasgemisches ist ungefähr die gleiche, wie beim NO. Etwas CO wird oxydiert.

Zum Schluſs erwähnt Vf., daſs eine Mischung von CS_2 und O unter 138 mm Druck bei der Einw. der Glimmlichtentladung explodierte. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **6**. 217—24. 11/9. Sheffield Lab of Yale University.) DÜSTERBEHN.

Willi Bein, *Zur Bestimmung der Überführung bei der Elektrolyse verdünnter wässeriger Salzlösungen.* Der Vf. bringt in der umfangreichen Arbeit eine Vervollständigung der HITTORF'schen Unterss. unter besonderer Berücksichtigung störender Einflüsse, die durch Rkk. an den Elektroden, Einführung von Membranen, Diffusion und durch die elektrische Ausbreitung hervorgerufen werden. Der Erscheinung der Ausbreitung durch den elektrischen Strom widmet der Vf. ein Kapitel, in welchem er unter Berücksichtigung der Beobachtungen auch anderer Autoren die Verhältnisse darlegt. Entstehen bei der Elektrolyse neue Ionen, z. B. bei der Zersetzung von NaCl zwischen einer Cd-Anode und Pt-Kathode, so verteilt sich die Stromleitung in jeder Richtung auf zwei Ionen, und es bildet sich in beiden Richtungen eine wandernde Schicht aus. Von der Wanderungsgeschwindigkeit der bezüglichen Ionen hängt die Bewegung der Schichten ab; hat das nachfolgende (das während der Zers. entstehende) Ion eine kleinere Wanderungsgeschwindigkeit, so wird die von der Anode zur Kathode wandernde Schicht sich ausbreiten. Das Gegenteil findet statt, wenn OH'-Ionen an der Kathode entstehen. Hier ist der Erfolg der, daſs die Schichtengrenze verschwimmt. Diese Erscheinungen ermöglichen, unter gewissen Bedingungen

die Geschwindigkeit des schneller wandernden Ions annähernd zu bestimmen, wie es LODGE und WHETHAM gethan haben. Bei Anwendung tierischer Membranen fand Vf., daſs Störungen vorkommen, welche wohl auf die verschiedene Durchlässigkeit derselben für einzelne Ionen zurückzuführen sind. Ferner wird eine groſse Zahl Versuche angeführt, welche zur Demonstration des Phänomens der Ionenwanderung geeignet sind. Der Änderung der Konzentration durch Diffusion ist besonders nach Verss. von WARBURG keine Bedeutung beizumessen, dagegen kann die Abscheidung von basischen Salzen die Überführung störend beeinflussen. Bezüglich der Versuchsanordnung ist zu bemerken, daſs auf die Vermeidung von mechanischen Strömungen durch Verengerung der Röhren und durch Unterschiede in der D. der Lösungen und auf die Erhaltung der sich ausbreitenden Schicht Wert gelegt wird. Die horizontal angebrachten Elektroden waren bis 50 cm voneinander entfernt. Die angewendeten Spannungen waren sehr verschieden und betrugen bis 110 Volt und darüber. Die nähere Beschreibung der Apparate ist nicht im Auszuge wiederzugeben, bezüglich dieses Punktes wird auf die Originalarbeit verwiesen. Dieselben waren im allgemeinen so konstruiert, daſs entstehende Gase bequem entweichen konnten, und daſs das U-förmige Kathodengefäſs durch ein mittels Gummischläuche angeschlossenes Mittelstück mit dem Anodengefäſs verbunden war. Auf diese Weise konnte der Elektrolyt nach Beendigung des Vers. in mehrere Teile zerlegt werden. In anderen Fällen wurde dasselbe durch Glashähne oder Quecksilberverschlüsse erreicht. Die Verss. wurden bei sehr verschiedenen Temperaturen ausgeführt, welche in groſsen, mit W. gefüllten Kästen durch Durchleiten der Dämpfe verschiedener Fll. (W., A., Aceton) erzeugt wurden. Die Abweichungen betrugen 1—2°. Von den Verss. wurden nur solche verwertet, bei welchen die neutrale Trennungszone erhalten blieb, und bei welchen der nach Beendigung des Vers. gefundene Gesamtgehalt von dem ursprünglichen nur innerhalb der Versuchsfehler abwich. Besondere Nebenrkk. treten bei der Elektrolyse der Schwermetalle — beim Silberacetat z. B. Superoxydbildung — auf, wodurch der Gesamtgehalt zu klein ausfällt.

Den zahlreichen Verss. entnehmen wir die nachfolgenden Angaben für HCl und NaCl, welche am eingehendsten unters. worden sind.

Die Überführungszahl n_{Cl} des Chlors ist:

$$n_{Cl} \text{ für } \frac{n}{100} \text{ HCl bei } 0^\circ = 0{,}157,$$

$$n_t = n_0 + \frac{9}{10^4}\, t.$$

$$n_{Cl} \text{ für NaCl bei } 0^\circ = 0{,}622,$$

$$n_t = n_0 - \frac{7{,}4}{10^4}\, t.$$

Für die Überführung des Cl′ findet Vf. im Gegensatz zu HITTORF keine Abhängigkeit von der Konzentration. Bei LiCl, $CaCl_2$, $CdCl_2$, $BaCl_2$ und $SrCl_2$ beobachtet er besonders bei niederen Temperaturen gröſsere Abweichungen, welche er durch Hydrolyse erklärt. Wahrscheinlich tragen Verunreinigungen oder sonstige Störungen vielmehr dazu bei. Der Wert der Überführung für das Acetion weicht von den Angaben von NERNST und HITTORF, welche 0,385 angaben, BEIN dagegen bei 24°: 0,414, ab. n_{SO_4} bei Elektrolyse von H_2SO_4 findet Vf. bei 0° zu 0,16, und die Abhängigkeit von der Temperatur: $n_t = n_0 + \frac{15}{10^4}\, t$.

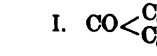
Bezüglich zahlreicher anderer Bestimmungen muſs auf die speziellen Angaben verwiesen werden.

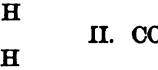
Die im Anhang gegebenen Verss. an konz. Lsgg. lassen keinen bestimmten

Schluſs über den Einfluſs der Temperatur auf die Überführungszahl zu. (Z. physik. Ch. **27**. 1—54. 13/9. Berlin.) BÖTTGER.

Ernst Edw. Sundwik, *Über die Refraktion von Lösungen und eine einfache Methode, den Gehalt der Lösungen vermittels der Refraktion zu bestimmen.* Aus Unterss. der Lichtbrechung von Chlornatrium, Eisenvitriol und Glycerin in W., sowie von Benzoësäureanhydrid in Toluol und von Toluol in A. schlieſst der Vf., daſs die um die Refraktion des Lösungsmittels verminderte Refraktion der Lsg. proportional sei der Menge des in einem gegebenen Volum enthaltenen gelösten Stoffes. Dieses Verhalten kann für die quantitative Bestimmung des Gehalts einer Lsg. benutzt werden, indem man deren Refraktion mit der Refraktion einer Lsg. derselben Substanz von bekanntem Gehalt vergleicht. Nur bei sehr konz. Lsgg. solcher Stoffe, die sich unter Kontraktion lösen, treten Abweichungen von der Proportionalität zwischen Gehalt und Refraktion ein. Sie verschwinden aber schon bei geringer Verdünnung. Die Refraktion muſs bis auf die vierte Dezimale genau bestimmt sein; besonders ist auf Gleichheit der Temperatur beider Proben zu achten. (Pharm. Centr.-H. **39**. 681—85. 22/9. Helsingfors.) BODLÄNDER.

Richard Meyer, *Über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen.* Im Anschluſs an den früher besprochenen Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution (Festschr. d. Techn. Hochsch. Braunschweig **1897**; C. **97**. II. 930; Z. physik. Ch. **24**. 468; C. **98**. I. 5) giebt Vf. einen Überblick über die Forschungen, welche sich auf den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution beziehen. Bei den anorganischen Körpern sind eigentliche Gesetzmäſsigkeiten in dieser Richtung noch nicht gefunden worden. Die natürlichen, meist dem Pflanzenreiche entstammenden organischen Farbstoffe sind bis heute nur zum kleinsten Teile ihrer Konstitution nach aufgeklärt, während die künstlichen Farbstoffe u. überhaupt die strukturell gründlich erforschten gefärbten organischen Verbb. das geeignetste und reichste Material zum Studium des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Farbe bieten. Es ist zunächst zu konstatieren, daſs die Färbung an die cyklische Gruppierung der Atome gebunden ist, da sich nur in der aromatischen Reihe gefärbte Verbb. finden. Hier steht nun die Färbung in offenbarem Zusammenhang mit der Anwesenheit gewisser Atomgruppen, worauf von GRAEBE und LIEBERMANN im Jahre 1868 zuerst hingewiesen worden ist. Für solche Atomgruppen hat O. N. WITT später die Bezeichnung „Chromophore“ eingeführt. In den Chinonen ist der Träger der Färbung die charakteristische Sauerstoffbindung, in den Azoverbb. der doppelt gebundene Stickstoff in Verbindung mit zwei Benzolkernen, da durch Reduktion zu Hydrochinonen, resp. Hydrazoverbb. die Farbe unter Lsg. der charakteristischen Bindungen verschwindet. Ein Chromophor ist ferner die Nitrogruppe, aber nicht für sich allein, sondern in Verb. mit einer Hydroxyl- oder Amidogruppe. Auſserdem macht sich hier aber auch der Einfluſs der Stellungsisomerie, charakteristisch geltend: o-Nitrophenol ist gelb, p-Nitrophenol farblos, während die Alkalisalze beider Isomeren gelb gefärbt sind. — Ebenso wie die Nitrogruppe ist die Ketogruppe in Verb. mit Hydroxyl ein Chromophor. Trioxyacetophenon $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$ u. Trioxybenzophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$ sind gelbe Farbstoffe. Ebenso das im sogenannten Indischgelb als Glykosid enthaltene Euxanthon, ein Dioxyxanthon I. und das als

I. 

II. 

III.

Methyläther in der Enzianwurzel vorkommende Gentisin, ein Trioxyxanthon II. Auch in den vom Flavon III. durch Hydroxylierung sich ableitenden gelben Pflanzen-

farbstoffen: Chrysin, Luteolin, Fisetin, Quercetin, Morin, Myricetin tritt die Ketogruppe als Chromophor auf. (Forts. folgt.) (Naturw. Rundsch. **13**. 479—82. 17/9.) MEYER.

G. Bodländer, *Über Beziehungen zwischen Löslichkeit und Bildungswärme von Elektrolyten.* Die NERNST'sche Formel, welche die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung eines gelösten Elektrolyten von der Konzentration ausdrückt, läfst sich in die Form bringen:

$$E = E_a + E_k - 0{,}116 \log p$$

E_a und E_k bedeuten die Spannungen, bei denen Anion und Kation aus ihren normalen Lagg. abgeschieden werden, p die Ionenkonzentration der Lsg. Der Faktor 0,116 gilt nur für binäre einwertige Elektrolyte; bei ternären Elektrolyten tritt an seine Stelle die Zahl 0,087 bei binären zweiwertigen die Zahl 0,058. Es ergiebt sich aus der Gleichung die Zersetzungsspannung der gesättigten Lsg., wenn man für p die Ionenkenzentration der gesättigten Lsg. einsetzt, die meist von der Gesamtlöslichkeit nicht sehr verschieden ist. Wenn aber eine gesättigte Lsg. eines wasserfreien Salzes in Ggw. des festen Salzes elektrolysiert wird, wird, vorausgesetzt, dafs sich die Bestandteile des Salzes selbst, nicht sekundäre Prodd. abscheiden, die Lsg. nicht verändert, sondern es wird nur das feste Salz zersetzt. Es läfst sich also aus der Löslichkeit und den Zersetzungsspannungen E_a und E_k von Anion und Kation die Zersetzungsspannung des festen Salzes berechnen. Diese ist aber nach der THOMSON'schen Regel angenähert der Bildungswärme proportional. Man kann also auch umgekehrt die Löslichkeit angenähert aus der Bildungswärme berechnen, da für die wichtigsten Anionen und Kationen die Werte von E_a und E_k bekannt sind. Die Prüfung dieser Folgerung an der Löslichkeit von Jodiden, Bromiden, Chloriden, Hydroxyden, Sulfiden und Sulfaten ergab, dafs die berechneten Werte wenigstens der Gröfsenordnung nach mit den gefundenen übereinstimmen. Eine genauere Übereinstimmung war wegen der nur angenäherten Geltung der THOMSON'schen Regel nicht zu erwarten. Wenn auch die gefundenen Zahlen von den beobachteten zum Teil um das 2—3-fache abweichen, so sind doch diese Abweichungen klein im Verhältnis zu den grofsen Unterschieden der verglichenen Löslichkeiten, die sich voneinander bis um das 10^{16}-fache unterscheiden.

Es lassen sich für die Löslichkeit der wl. Salze zwei empirische Regeln aufstellen. 1. Bei verschiedenen Salzen desselben Metalls ist die Löslichkeit um so gröfser, je gröfser die Tendenz des Säurerestes ist, aus dem elektrisch neutralen in den Ionenzustand überzugehen. — 2. Bei verschiedenen Salzen derselben Säure ist die Löslichkeit um so gröfser, je gröfser die Tendenz des Metalls ist, aus dem elektrisch neutralen in den Ionenzustand überzugehen. Für Regel I. bietet die Reihe der Haloide ein Beispiel, da die Löslichkeit der wl. Salze immer in der Reihe Jod, Brom, Chlor, Fluor zunimmt. Regel II. tritt klar bei den Sulfiden hervor, die um so weniger l. sind, je edler das Metall ist; sie zeigt sich auch darin, dafs von den schwachen SS. immer die Alkalisalze am leichtesten, die Silbersalze schwer l. sind. Beide Regeln gelten nur angenähert, und ihre angenäherte Geltung läfst sich theoretisch begründen. Die tiefere Grundlage beider Regeln ist darin zu suchen, dafs die Differenzen der Bildungswärmen entsprechender Glieder homologer Reihen um so kleiner sind, je kleiner die Bildungswärmen selbst sind. Die Bildungswärmen der Salze sind nicht einfach additive Gröfsen. Es läfst sich daraus ableiten, dafs für die Salze mit hoher Bildungswärme das umgekehrte gilt, wie für die Salze, deren Bildungswärme gering ist. Es nimmt bei ersteren die Löslichkeit in der Reihenfolge Jod, Brom, Chlor, Fluor ab, bei letzteren zu. (Z. physik. Ch. **27**. 55—74. 13/9. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.) BODLÄNDER.

R. A. Lehfeldt, *Bemerkung über die Dissociation des Wassers.* Der Vf. glaubt, daſs die von LUTHER (Z. physik. Ch. **26**. 367; C. **98**. II. 326) gegebene Berechnung der Knallgasdissociation des W. deshalb auf unsicherer Grundlage ruhe, weil dabei Entfernungen der Einzelmoleküle sich ergeben, die die Anwendbarkeit der kinetischen Hypothese ausschlieſsen. (Z. physik. Ch. **27**. 94. 13/9. London.) BODLÄNDER.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte im System: Wasser, Alkohol und Bernsteinsäurenitril.* In einem fl. System von zwei Komponenten kann Schichtenbildung nur zwischen der Übergangs- und der kritischen Mischungstemperatur stattfinden. Der Vf. bezeichnet als Entmischungstemperaturen die zwischen beiden Punkten liegenden. Sie liegen im System Wasser-Bernsteinsäurenitril zwischen 18,5 u. 55,5°, im System Alkohol-Bernsteinsäurenitril zwischen 13 u. 31°. Der Vf. untersuchte das Gleichgewicht mit 3 Komponenten. Durch Zusatz von A. sinkt die kritische Mischungstemperatur und die Übergangstemperatur des ersten Systems, bei Zusatz von W. zum zweiten System wird dessen Übergangs- u. kritische Mischungstemperatur gleichfalls erniedrigt. Schichtenbildung auf Zusatz von Nitril kann nur in Wasseralkoholgemischen mit weniger als 56,1 oder mehr als 71,4% A. auftreten. Während bei 5° 1000 mg W., 60 mg Nitril und 1000 mg A. 72 mg Nitril lösen, lösen 1000 mg A. von 71% bei dieser Temperatur 2320 mg Nitril. (Z. physik. Ch. **27**. 95—122. 13/9. Leiden.) BODLÄNDER.

M. Herschkowitsch, *Beitrag zur Kenntnis der Metallegierungen.* Die Ergebnisse der Unters. der kathodischen Polarisation bei der Abscheidung zweier oder mehrerer Metalle veranlassten den Vf. zur Unters. der allgemeinen Frage nach der Natur der Metallegierungen. Nach einer kritischen Zusammenstellung der zu diesem Zwecke unternommenen früheren Unterss. legt der Vf. die theoretischen Gesichtspunkte dar, nach welchen die Ergebnisse der Messung der Potentiale verschieden zusammengesetzter Legierungen gegen bestimmte Lagg., welche Ionen des unedleren Metalles enthalten, zu beurteilen sind. Dieselben sind — kurz charakterisiert — folgende: Wenn ein homogenes Gemenge zweier Metalle erstarrt, so sind vier Fälle zu unterscheiden:

1. Die Metalle bilden ein mechanisches Gemenge, welches stets das Potential des unedleren Metalles zeigt.

2. Die Metalle lösen sich in beschränktem Grade im festen Zustande, es entsteht ein System aus zwei Phasen. Solange diese vorhanden sind, hat die Legierung ein bestimmtes, und zwar niedrigeres Potential als das unedlere Metall. Verschwindet das eine Metall, so hat die Legierung ein Potential, welches zwischen dem der Legierung und dem des anderen Metalles liegt.

3. Bei vollständiger Löslichkeit der Metalle im festen Zustande ändert sich das Potential kontinuierlich zwischen den beiden Endwerten der Potentiale der reinen Metalle.

4. Es scheidet sich ein neuer Stoff, eine chemische Verb., aus; ist dann das unedlere Metall nicht im Überschuſs vorhanden, so wird ein plötzlicher Abfall des Potentials eintreten.

Die Versuchsanordnung bestand in einer nach Angaben von OSTWALD abgeänderten Kompensationsmethode, welche gestattete, bis 0,1 Millivolt genau zu messen. Das Elektrometer hatte eine besonders handliche Form; die Legierungen wurden in kleinen, cylindrischen Gefäſsen luftdicht befestigt und durch ein gebogenes Ansatzröhrchen die Verb. der umgebenden Fl. mit dem in einer Schale befindlichen Elektrolyten hergestellt. Die Legierungen wurden abgedreht oder mit der Feile behandelt und mit Sandpapier abgerieben. Beim Schmelzen der Legierungen wurde durch Darüberleiten von H oder CO_2 die Oxydation verhindert. Schwer schmelzbare Legierungen wurden unter Borax oder Cyankalium, ganz schwer schmelzbare in Öfchen

aus Kalk im Luft- oder Sauerstoffgebläse geschmolzen. Bei Besprechung der Vers. hebt der Vf. besonders hervor, daſs frisch geschmolzene Metalle u. Legierungen ein höheres Potential haben, als lagernde, und bringt diese Erscheinung mit den verschiedenen Zuständen — *labil* — *metastabil* — *stabil* — in Zusammenhang, die ein Körper durchläuft. Von den untersuchten Legierungen erwiesen sich die Paare: *Cd-Sn*, *Cd-Pb*, *Zn-Sn*, *Zn-Bi*, *Cu-Ag* als zur Gruppe 2 der obigen Klassifikation gehörig. *Cd-Bi* scheinen nicht oder nur äuſserst wenig ineinander l. zu sein. Mit groſser Wahrscheinlichkeit lassen sich die Legierungen der Zus.: Zn-Sb_2, Sn-Ag_3, Zn_4-Ag, Zn_3-Cu und Sn-Cu_3 als *chemische Verbindungen* charakterisieren.

Im zweiten Teile der Arbeit teilt der Vf. über die auf Messung der Wärmetönung bei B. von Legierungen gerichteten Verss. mit. Die Bestimmung geschah nach der indirekten Methode, und zwar durch Auflösen der fein zerteilten Metalle, bezw. Legierungen in Brom-Bromkaliumlsg. Die Anordnung war so, daſs durch Bewegung des Cylinders, in welchem sich das Gemisch befand, ein schneller Temperaturausgleich im Kalorimeter stattfand, welcher an einem in $^1/_{50}$ Celsiusgrade geteilten Thermometer beobachtet werden konnte. Bei Herstellung der Legierungen wurde durch schnelles Abkühlen eine Entmischung möglichst verhindert. Die spezifische Wärme der aus 1 T. KBr, 2 T. Br u. 2 T. H_2O bestehenden Lsg. wurde zu 0,457 bestimmt. Die tabellarische Zusammenstellung und graphische Darst. der Versuchsresultate lassen eine wechselnde Veränderlichkeit der Bildungswärme mit der Zus. erkennen. Es trifft nur für die Verb. Cu_3Sn zu, daſs in der Nähe dieser Zus. das Minimum (bei anderen Paaren eventuell auch das Maximum) der Kurve liegt, wie dies für chemische Verbb. zu erwarten ist. In anderen Fällen sind die Unterschiede der Wärmetönungen sehr klein, und eine Beeinträchtigung durch gegenseitige Auflösung der Verb. u. des überschüssigen Metalles ist nicht ausgeschlossen. (Z. physik. Ch. **27**. 123—66. 13/9. Leipzig. Phys.-chem. Inst.) BÖTTGER.

Rudolf Schenck, *Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten. II.* Für diese interessanten Körper besteht die Auffassung, daſs dieselben Krystalle von sehr kleiner Zähigkeit oder innerer Reibung sind. Vf. vervollständigt seine früheren Unterss. durch Bestimmung der Werte dieser Eigenschaft der flüssigen Krystalle bei höheren Temperaturen nach den Angaben von OSTWALD und Vergleichen mit der Zähigkeit der isotropen Fll. Als Material diente *Cholesterylbenzoat* u. *p-Azoxyanisol*. Die abgewogene Substanzmenge wurde zur Schmelze gebracht, vermittels eines Handgebläses durch die Kapillare getrieben, die Ausflufszeit bestimmt u. aus den Werten der Ausflufszeiten und der D., sowie des Reibungskoeffizienten für Bzl. jener Werte berechnet. Die Koeffizienten sind auf den des W. — bei 0° = 100 gesetzt — bezogen, und daraus sind die absoluten Werte berechnet worden. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich nur auf die ersteren:

	Anisotrope Modifikation		Isotrope Modifikation	
	Temperatur	η	Temperatur	η
Cholesterylbenzoat . . .	153,3°	892,8	180,5°	420,7
	169,2°	620,7	216°	218,7
p-Azoxyanisol	118,5°	141,4	136,5°	172,0
	121,5°	138,3	151,8°	133,6
	131,1°	131,7		

Das Cholesterylbenzoat zeigt beim Umwandlungspunkt einen Knick in der aus diesen Daten konstruierten Kurve, das p-Azoxyanisol zeigt das überraschende Er-

gebnis, dafs die isotrope Modifikation eine gröfsere innere Reibung besitzt, als die flüssigen Krystalle, trotzdem letztere bei tieferen Temperaturen das Beständigkeitsgebiet haben.

Das Cholesterylbenzoat ist sehr empfindlich, da gewisse Zersetzungsprodd. eine teilweise Umwandlung bedingen. Zur Darst. des p-Azoxyanisols empfiehlt der Vf., das p-Nitroanisol des Handels durch Umkrystallisieren aus A. von der Orthoverb. zu reinigen. (Z. physik. Ch. **27**. 167—71. 13/9. Marburg. Chem. Inst. der Univers.) BÖTTGER.

S. Tanatar und **B. Klimenko**, *Salzbildung in alkoholischer Lösung.* Nach der elektrolytischen Dissociationstheorie ist die Wärmetönung beim Neutralisieren von SS. und Basen gleich der Bildungswärme des W. aus seinen Ionen. In alkoh. Lagg. dieser Stoffe ist wegen der geringen Dissociation der Vorgang ein anderer, und dementsprechend sind beträchtliche Abweichungen von den Neutralisationswärmen in wss. Lagg. zu erwarten, wie frühere Verss. von DEVENTER u. REICHER (Z. physik. Ch. **5**. 177; C. **90**. 789; Z. physik. Ch. **8**. 536; C. **92**. I. 7), DEVENTER u. COHEN (Z. physik. Ch. **14**. 124; C. **94**. II. 14), TANATAR und PISSARJEWSKY (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 185; C. **97**. II. 171) bestätigen. Die Vff. bestimmten die Neutralisationswärmen von *Benzoë-* u. *Milchsäure* mit Kaliumhydroxyd u. Ammoniak in $^1/_{10}$ N.-alkoh. Lagg. nach der Methode von BERTHELOT. Wegen der abweichenden Angaben der spezifischen Wärmen von A. wurde dieser Wert ebenfalls ermittelt und gleich 0,5 gesetzt. Die Ergebnisse sind die folgenden Neutralisationswärmen:

	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Temperatur
Benzoësäure + KOH . .	6,762	6,933	6,847	15,8—15,6°
Benzoësäure + NH_3 . . .	12,682	12,659	12,643	15,6—17,5°
Milchsäure + KOH . .	7,320	7,041	7,180	15,1—15,2°
Milchsäure + NH_3 . . .	14,011	14,052	14,031	20,7—20,9°

In wss. Lagg. beträgt die Neutralisationswärme der Benzoësäure mit KOH — 13,4 Cal. mit NH_3 — 12,2 Cal. (Z. physik. Ch. **27**. 172—74. 14/6. [13/9.] Chem. Lab. d. neuruss. Univ.) BÖTTGER.

Frank Clowes, *Äquivalente Ersetzung von Metallen.* Den Vf. beschäftigt die Einw. von Magnesium auf Kupfersulfat noch weiter, ohne dafs er zu dem früher (Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. 221; C. **98**. I. 88) berichteten Neues nachtragen kann. (British Association. [Section B.] Bristol Meeting 1898; Chem. News **78**. 155 bis 156. 23/9.) BODLÄNDER.

O. Ohmann, *Versuche über Verbrennung von Metallen zu Demonstrationen.* 1. Verbrennungsverss. in Sauerstoff auf Asbestpappe in Glasgefäfsen: Kupfer-, Zink-, Blei-, Eisen-, Zinnpulver, Stahl, Stanniol, Aluminiumfeile, Aluminium-, Magnesiumpulver, Natrium u. Kalium, Antimon, Wismut, Blattmetalle. — 2. Verbrennung in der Luft: Zink-, Kupfer-, Zinn-, Aluminium-, Magnesiumpulver, Natrium u. Kalium. — Verbrennung von Metallen auf Asbest an der Luft mittels direkter Zuführung von Sauerstoff. (Z. physik.-chem. Unterr. **11**. 226—31.) ARENDT.

A. Schmidt, *Asbest als Hilfsmittel für den Experimentalunterricht.* Unter Verweisung auf die Verss. von OHMANN (s. vorst. Ref.) zeigt Vf., mit welchem Nutzen Asbestpappe, Asbestschnur etc. für Vorlesungsverss. angewendet werden kann. (Z. physik.-chem. Unterr. **11**. 232—34.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

B. J. Knoll, *Über Ogier's Schwefeloxychlorid.* Die von OGIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **94**. 446; Bull. Soc. Chim. Paris [2] **37**. 293; C. **82**. 227. 228) durch Erhitzen von S_2Cl_2 mit SO_2Cl_2 auf 250° oder aus SCl_2 u. $SOCl_2$ erhaltene u. S_2OCl_2 formulierte Verb. ist kein einheitliches Prod., sondern ein Gemisch von S_2Cl_2, SO_2Cl_2 und $SOCl_2$ in wechselnden Mengen; dies ergab sich durch das Verh. der Substanz beim Erhitzen für sich oder mit S und durch die Bestimmung der DD., welche nur etwa die Hälfte des theoretischen Wertes lieferte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2180 bis 2185. 26/9. [August.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

O. Neovius, *Über das vermutliche Vorkommen eines bis jetzt unbekannten Stoffes in der Atmosphäre.* Vor einiger Zeit hat der Vf. das Spektrum der Luft und des aus Luft durch Absorption des Sauerstoffs dargestellten „Stickstoffs" untersucht. Im Spektrum des Stickstoffs aus Luft fanden sich Linien, die mit denen des blauen Argonspektrums zusammenfallen. Auffallend war es, daſs einige dieser Linien im unreinen Stickstoff fast ebenso intensiv waren, wie im reinen Argon. Es muſs also dem unreinen Stickstoff ein Gas beigemengt sein, das in fast ebenso groſser Menge im Argon vorkommt und demnach nicht vollständig aus der Luft in das Argon übergegangen sein kann. Von den übereinstimmenden Linien ist nur eine von λ 4736 mit der des Kryptons identisch, keine mit der des Neons. Die Banden des Metargons stimmen mit denen des Kohlenstoffs nahezu überein. (WIEDEMANN's Ann. [N. F.] **66**. 162—69. [28/6.].) BODLÄNDER.

William Ramsay und **Morris W. Travers**, *Über die Extraktion der Begleiter des Argons und über Neon.* (Vgl. Z. physik. Ch. **26**. 564; C. **98**. II. 624.) Durch fraktionierte Dest. von fl. Argon wurde ein Gas erhalten, das leichter flüchtig ist als Argon. Nach mehrfacher Verflüssigung und erneuter Dest. gelang es, ein Gas von D. 9,76 zu erhalten, welches beim Kp_{10}. der atmosphärischen Luft nicht weiter verflüssigt werden konnte. Wurde das Gas auf 2 Atmosphären komprimiert und der Druck schnell auf $^1/_4$ Atmosphäre herabgesetzt, so trat bei dieser niedrigen Temperatur eine kleine Menge eines Nebels auf, welcher hauptsächlich aus festem Argon und festem Stickstoff zu bestehen scheint. Der Partialdruck des Argons im Gas kann höchstens 10 mm sein; der Gehalt an Stickstoff ist weit niedriger. Die Hauptmenge des Gases scheint aus einem neuen Element, dem *Neon*, zu bestehen. Dessen D. ist angenähert 9,6, das Verhältnis der spezifischen Wärmen 1,655, das Atomgewicht also 19,2. Das Brechungsvermögen ist 0,3071, also höher als das des Heliums, 0,1258, aber niedriger als das des Wasserstoffs, 0,4733. 18 l Argon geben 100 ccm Neon. Es ist also 1 Teil Neon in 40000 Teilen Luft enthalten. Das Spektrum des Neons ist durch glänzende Linien in Rot, Orange und Gelb charakterisiert. Im Blau und Violett sind nur wenige schwache Linien vorhanden, im Grün 2 Linien von λ 5030 und 5400.

Bei der Dest. des fl. Argons blieben drei Gase zurück, die relativ wenig flüchtig sind. Es sind dies *Krypton*, *Metargon* u. ein bisher nicht beschriebenes Element Xenon.

Das Krypton ist durch zwei glänzende Linien im Gelb u. Grün charakterisiert. Das Spektrum des Metargons ist dem des Kohlenoxyds sehr ähnlich. Das Gas wird aber nicht verändert, wenn durch ein Gemenge von Sauerstoff in Ggw. von Kalilauge Funken durchschlagen. Xenon wird leicht isoliert, weil es den höchsten Kp. besitzt. Sein Spektrum ist dem des Argons analog, unterscheidet sich aber durch die Lage der Linien. Bei der gewöhnlichen Entladung zeigt es 3 Linien im Rot und etwa 5 sehr glänzende Linien im Blau. Bei Einschaltung einer Leidener Flasche u. einer Funkenstrecke verschwinden diese Linien und werden durch vier glänzende Linien

im Grün ersetzt, die zwischen den beiden Gruppen der Argonlinien liegen. Vom Xenon kommt nur eine sehr kleine Menge in der Atmosphäre vor. — D. des von seinen Begleitern befreiten Argons ist angenähert 19,89, also nur wenig von der des atmosphärischen Argons, 19,94, verschieden. (British Assoc. [Section B], Bristol Meeting; Chem. News **78**. 154—55. 23/9.) BODLÄNDER.

Hans Goldschmidt, *Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Metallen u. Legierungen und von Korund, sowie zur Erzielung hoher Temperaturen.* (Z. f. angew. Ch. **1898**. 821—27. — C. **98**. I. 1183. II. 84.) MEYER.

Pocklington, *Über Ammoniumamalgam.* Es ist noch unentschieden, ob die schaumige M., welche bei Behandlung von Natriumamalgam mit Salmiaklsg. oder bei Elektrolyse von Salmiaklsg. mit Quecksilber als Kathode entsteht, ein Ammoniumamalgam enthält, oder nur ein Gemisch von Quecksilber mit gasförmigem Wasserstoff und Ammoniak ist. Der Vf. stellte die M. durch Elektrolyse von Salmiaklsg. mit Quecksilber als Kathode dar und maſs die Spannung von Quecksilber, das mit der M. in Berührung war, gegen Kupfer in Kupfersulfatlsg. Es ergab sich, daſs die Spannung, die vor Durchleiten des Stroms nur 0,16 Volt betrug, schnell auf 1,89 Volt stieg. Nach Unterbrechung des Stroms fällt die Spannung in sehr kurzer Zeit beträchtlich. Auch wenn der auf der Quecksilberoberfläche entstandene Schaum abgeschöpft wird, zeigt das darunter befindliche Quecksilber eine hohe Spannung gegen das Kupfer. Wurde statt Salmiaklsg. verdünnte Schwefels. oder Salzs. als Elektrolyt benutzt, so zeigte das Quecksilber nur eine Spannung von —0,1 Volt gegen das Kupfer. Bei Elektrolyse von Chlorkalium- oder Chlornatriumlsg. stieg die Spannung allmählich, aber weit langsamer als bei der Elektrolyse von Salmiaklsg. Das Quecksilber war in allen Fällen durch eine nicht ganz auf den Boden reichende Wand in zwei Abteilungen getrennt, deren eine als Kathode für die Salzlsg. diente, während die andere gegen das Kupfer geschaltet werden konnte. Das in der einen Abteilung gebildete Ammoniumamalgam diffundierte schnell in die andere Abteilung, so daſs deren Spannung gegen das Kupfer nach wenigen Sekunden Stromschluſs fast auf zwei Volt anstieg. Das Natriumamalgam diffundiert nur langsam, so daſs die Spannung nach $12^1/_2$ Minuten erst auf 0,62 Volt gestiegen war. Wurden einige Amalgamkrystalle von der einen auf die andere Seite gebracht, so stieg die Spannung auf 2,146 Volt. Kaliumamalgam diffundiert noch langsamer als das Natriumamalgam. Erwärmt man das Ammoniumamalgam, so tritt eine gröſsere Volumvermehrung ein, als der Ausdehnung der Gase zuzuschreiben wäre. Das alles läſst darauf schlieſsen, daſs primär ein Ammoniumamalgam entsteht, welches schnell in Quecksilber, Wasserstoff u. Ammoniak zerfällt. (Elektrician **41**. 457; Z. f. Elektrochemie **5**. 139—41. 22/9.) BODLÄNDER.

Mourlot, *Über die Krystallisation der wasserfreien Sulfide von Calcium und Strontium.* Erhitzt man ein Gemenge der Sulfate des Sr und Ca mit C im elektrischen Ofen, so erhält man durch Carbide verunreinigte Sulfide. Erhitzt man aber nur 4 Minuten mittels eines Stromes von 1000 Amp. und 60 Volt und nimmt eine gröſsere Menge Substanz, so entstehen keine Carbide, sondern nur die kryst. Sulfide. Auch durch Schmelzen der amorphen Sulfide im elektr. Ofen entstehen die krystallinischen Sulfide. Das *krystallisierte Schwefelcalcium*, CaS, krystallisiert im kubischen System, hat D_{15}. 2,8, ist ohne Einw. auf polarisiertes Licht. Das *krystallisierte Schwefelstrontium*, SrS, krystallisiert gleichfalls im kubischen System, hat D_{15}. 3,7, ist ohne Einw. auf polarisiertes Licht. Die chemischen Eigenschaften dieser Sulfide sind denen des Bariumsulfids (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 643; C. **98**. I. 770) analog. Die krystallisierten Sulfide sind durch chemische Agenzien weniger leicht veränderlich, als die amorphen Sulfide. Bei der Einw. von C bei hoher Temperatur

(1000 Amp. u. 50 Volt) werden die Sulfide in die entsprechenden Carbide verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 408—10. [12/9*.] Lab. v. Moissan.) Hesse.

Georges Viard, *Zersetzung von Monobarium- und Monocalciumphosphat durch Wasser bei 100°.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 749—51. 5/9. — C. **98**. II. 495.) Hesse.

Heinrich Struve, *Erfahrungen über die Verbindungen der Phosphorsäure mit Magnesia.* (2. Mitteilung.) (Vgl. Z. anal. Ch. **36**. 289; C. **97**. II. 97.) Beim Studium des bekannten Salzes $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$ fand Vf. folgende neue Thatsachen: 1. Beim Trocknen bei 100° verliert das Salz nicht allein W., sondern auch eine bestimmte Menge NH_3. — 2. Bei höherer Temperatur tritt wieder ein Verlust von NH_3 und W. ein. — 3. Beim schwachen Glühen entweichen die letzten Anteile von NH_3 und N unter Oxydationserscheinungen des N unter B. von N_2O_3 u. W. — 4. Bei Rotglühhitze erfolgt Erglühen des Rückstandes unter Ausscheidung von Spuren von Kohle. — 5. Beim Glühen dieses Rückstandes im O-Strome bildet sich CO_2 durch Oxydation der ausgeschiedenen Kohle. — Eine Erklärung für das Auftreten von N_2O_3 beim schwachen Glühen vermag Vf. nicht zu geben, ebensowenig einen Aufschluſs über die Menge von N_2O_3. Obwohl sich das Salz an der Luft bei 30° nicht verändert, giebt es im Exsikkator über H_2SO_4 sowohl W. wie NH_3 ab, allerdings bei nicht >30° sehr langsam. Relativ stark ist dieselbe im ersten und zweiten Monat (0,56 u. 0,62%), sinkt aber nach drei Monaten auf ein Minimum herab u. ist nach sechs Monaten abgeschlossen. Bei diesen Verss. beobachtete Vf. zugleich, daſs konz. H_2SO_4 im Exsikkator etwas flüchtig ist, so daſs sich bei Ggw. von NH_4-Salzen Anflüge von $(NH_4)_2SO_4$ zeigen. Glasige Phosphors. entzog der basischen phosphorsauren Ammonmagnesia weder NH_3 noch W. im Exsikkator. — Das Ausbleiben des Erglühens beim starken Glühen des Salzes wurde bisher als beweisend für die Ggw. fremder Salze, insbesondere von Ca-Salzen, erachtet, Vf. konnte jedoch zeigen, daſs Gemische des Salzes mit Ca-Phosphat beim Glühen stets vollständig erglühen. — Läſst man Glycerin auf lufttrockene Krystalle von basischphosphorsaurer Ammonmagnesia bei Zimmertemperatur einwirken, so verlieren die Krystalle nicht nur W. sondern auch alles NH_3 u. gehen in die charakteristischen Krystalle des Phosphats $Mg_2P_2O_7 + 3^1/_2 H_2O$ über, sehr viel schneller bei höherer Temperatur, so daſs man die B. der sechsseitigen Plättchen u. Mikr. verfolgen kann. (Z. anal. Ch. **37**. 485 bis 496. Sept. [18/4.] Tiflis.) Hefelmann.

R. Peters, *Über die Zersetzung von Wasser durch Chromoxydulsalze und über die Verwendung dieser Salze zur Absorption von Sauerstoff.* Die von Berthelot (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 24; C. **98**. II. 409) und dem Vf. (Z. physik. Ch. **26**. 193; C. **98**. II. 321) gleichzeitig gemachte Beobachtung der Entw. von Wasserstoff aus Lsgg. von Chromosalzen, ist der zweite Fall der Entw. von Wasserstoff aus einer homogenen Lsg. Auch Kaliumkobaltocyanid oxydiert sich in wss. Lsg. bei Ausschluſs von Sauerstoff von selbst unter Entw. von Wasserstoff. Wenn bei der Gasanalyse Chromosalze zur Sauerstoffabsorption benutzt werden, muſs man die aus der Wasserstoffentw. entspringende Fehlerquelle berücksichtigen. (Pharm. Centr.-H. **39**. 695. 22/9.) Bodländer.

Hanns Freiherr von Jüptner, *Beiträge zur Lösungstheorie von Eisen u. Stahl.* Ausgehend von der sich immer mehr Bahn brechenden Auffassung, daſs Eisen und Stahl, wie andere Metalllegierungen, als feste Lsgg. aufzufassen sind, wendet Vf. die Lösungsgesetze auf Eisen mit gel. Kohlenstoff, Mangan und Silicium an. Bezüglich der Molekulargröſse dieser gel. Elemente kommt Vf. auf Grund der Schmelzpunkterniedrigung zu folgenden Schlüssen: 1. Bei Abwesenheit von Mangan und Silicium bestehen die Moleküle des gel. Kohlenstoffs wahrscheinlich aus 3 Atomen. — 2. Mit steigendem Siliciumgehalt wächst im allgemeinen die Gröſse der (CSi) Molekule.

ebenso wie mit steigendem Mangangehalt. Die gel. Siliciummoleküle sind wahrscheinlich siebenatomig Si_7. (Forts. folgt.) (Österr. Z. Berg-Hütt. **46**. 537—39. 3/9.)
MEYER.

L. Vanino und **F. Treubert**, *Über Wismutoxydul.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1113; C. **98**. II. 89.) Die verschiedenartig variierten Verss., *Wismutoxydul*, BiO, aus Wismutsalzen durch Anwendung von alkal. $SnCl_2$-Lsg. oder anderen Reduktionsmitteln darzustellen, ergaben stets entweder lediglich das Metall oder Gemische desselben mit Bi_2O_3, BiOCl etc. — Das von H. SCHIFF (LIEBIG's Ann. **119**. 331) als BiO beschriebene Prod. ist ein Gemisch von $2Bi + 2Bi_2O_3$; der Grund, den SCHIFF als wesentlichste Stütze für seine Annahme anführt, dafs er thatsächlich BiO erhalten habe, nämlich dafs Hg aus seinem Prod. kein Metall aufnahm, ist nicht stichhaltig; wie Vff. sich überzeugten, l. Hg wohl frisch gefälltes Bi, nicht mehr aber solches, das mit Oxyd oder anderen Wismutverbb. verunreinigt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2267—72. 26/9. [15/8.] Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss. München.)
STELZNER.

C. Lenormand, *Über ein Zinnchlorojodid.* Erhitzt man ein Gemenge von J u. Zinnchlorür über freier Flamme, so entsteht eine lebhafte Rk., das J verschwindet, und ein Teil der M. verflüssigt sich. Arbeitet man im Rohr bei 100°, so ist die Rk. weniger lebhaft, aber nach einigen Stdn. vollendet. Nach dem Abkühlen erhält man eine rote, bewegliche, schwere Fl., in welcher das überschüssige Zinnchlorür schwimmt. Die Fl. ist das *Zinnchlorojodid*, $SnCl_2J_2$, rote fl., D_{15}. 3,287, l. in W. unter starker Wärmeentw. und B. eines Hydrats. Mit Ä. bildet das Chlorojodid eine unl. Verb., mit Äthyl-, Propyl-, Butyl- u. Amylalkohol entstehen krystallinische Verbb. Beim Erhitzen zers. sich die Verb. nach der Gleichung: $2(SnJ_2Cl_2) = SnCl_4 + SnJ_4$. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 249—53. 15/9.)
HESSE.

E. Vigouroux, *Über ein Wolframsilicid.* 100 g Si und 230 g Wolframoxyd werden im elektrischen Ofen erhitzt, wobei eine weifse, schwere Kugel von metallisch-krystallinischem Bruch entsteht. Zur Isolierung des Wolframsilicids wird das Reaktionsprod. in 10%ige HCl-Lsg. gehängt und mit dem positiven Pol einer Batterie von 2—3 Elementen verbunden, während der negative Pol in Verb. mit einem in die gleiche Lsg. tauchenden Kohlestab ist. Durch die kombinierte Einw. der S. u. des Stromes wird das Metall gel., während das Silicid intakt bleibt. Durch Einw. von HF wird das Silicid von etwas Si befreit und dann durch Schlämmen in Methylenjodid vom Kohlenstoffsilicium gereinigt. Das *Wolframsilicid*, Si_3W_2, ist ein graues Krystallpulver, D. 10,9, im Reverberierofen bei starker Hitze schmelzbar. Cl wirkt bei 200—300° lebhaft unter Erglühen, Brom ohne Erglühen unterhalb Rotglut unter B. eines Bromids ein, Jod desgl. In trockenem O verbrennt das Silicid bei 500° unter lebhaftem Glühen. HCl, HF, HNO_3 wirken auch in der Wärme nicht ein, gasförmige HCl auch nicht bei der Temperatur des Gasofens. Ein k. Gemenge von HNO_3 u. HF greift das Silicid lebhaft an. Alkalilsgg. wirken schwach, geschmolzene Alkalien sehr lebhaft ein. Geschmolzene Alkalicarbonate bewirken die B. von Alkalisilicowolframaten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 393—95. [5/9*.].)
HESSE.

P. Williams, *Über ein Eisenwolframcarbid.* Durch Erhitzen von 150 g Wolframs., 250 g Eisen u. 80 g Koks in einem Kohletiegel mittels eines Stromes von 900 Amp. und 45 Volt (6 Min. lang) entsteht eine Metallkugel, welche durch Behandlung mit konz. w. HCl oder Königsw. ein Gemenge von Carbiden und Graphit liefert. Die Doppelcarbide werden mittels eines Magneten von den Beimengungen getrennt. Das *Eisenwolframdoppelcarbid*, $2Fe_2C \cdot 3Wo_2C$, ist ein krystallinisches, metallisches, magnetisches Pulver, D_{18}. 13,4, welches aus kleinen glänzenden Prismen besteht. Dasselbe wird beim Erhitzen im H-Strom auf Rotglut nicht verändert, Cl bildet bei Rotglut Eisen- und Wolframchlorid, Br und J wirken langsamer als Cl ein. Es oxydiert

sich beim Erhitzen im O-Strom langsam, S ist ohne Einw. Gasförmige Hydracide wirken nicht ein, beim Erhitzen mit Lsgg. der SS. auf 250° (Rohr) wird das Carbid zers. HNO_3 und H_2SO_4 lösen das Carbid schnell auf, durch KOH, $KClO_3$, K_2CO_3 und $KHSO_4$ wird es zers. — Neben diesem Doppelcarbid enthält das Reaktionsprod. noch die Carbide WoC und Wo_2C und noch andere Doppelcarbide als das Obige. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 410—12. [12/9*.] Lab. v. Moissan.) Hesse.

L. A. Hallopeau, *Über ein Kaliumwolframwolframat und über eine neue Darstellungsmethode des Wolframdioxyds.* Über den ersten Tl. dieser Arbeit ist bereits früher (S. 410) berichtet. Der zweite Teil handelt von der Einw. von H auf *Lithiumparawolframat*. Wenn Lithiumparawolframat $^3/_4$ Stdn. im H-Strom bis zum Weichwerden des Glases erhitzt wird, so entsteht *Wolframdioxyd*, WoO_2, welches von HCl und Alkalilsgg. weder in der Kälte, noch in der Wärme angegriffen wird. — Das zum Ausgangsmaterial dienende Lithiumparawolframat entsteht durch Lösen von Wolframs. in einer w. Lithiumcarbonatlsg. und Zusatz von HCl bis zur schwach sauren Rk. Beim Eindampfen erhält man das Salz in Tafeln oder rhombischen Prismen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 746—49. 5/9. Sorbonne. Allgem. Lab.) Hesse.

Albert Granger, *Über die Bildung von Wolframblau, welches von der Reduktion der Wolframate im Scharffeuer des Porzellanofens herrührt.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 793—95. 5/9. — C. **98**. II. 410.) Hesse.

Organische Chemie.

G. Denigès, *Neue Reaktion der tertiären Alkohole und deren Ester.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 751—54. 5/9. — C. **98**. I. 1309.) Hesse.

Ferd. Tiemann und **Fr. W. Semmler**, *Über ω-, bezw. δ-Dimethyllävulinsäure (Methyl-2-hexanon-3-säure).* Die bei der Oxydation von β-Tanacetogendicarbons. u. Tanacetophoron mit $KMnO_4$, und bei Einw. von alkal. Bromlsg. auf das Keton $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, entstehende S., (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30** 429; C. **97**. I. 706), *ω-Dimethyllävulinsäure* genannte S. ist identisch mit der von Fittig und Wolff (Liebig's Ann. **288**. 183; C. **95**. II. 1034) und von Conrad (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 864; C. **97**. I. 1018) dargestellten *δ-Dimethyllävulinsäure*. Mehrfach aus Lg. unkrystallisiert, zeigt die δ-Dimethylävulinsäure den F. 42—43°. — *Dimethyllävulinsäureoxim*, $(CH_3)_2CH \cdot C(NOH)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, krystallisiert aus Bzl. in glänzenden, harten Krystallen, F. 88—89°. — Ag-Salz dieser Ketoxims. ist ein weifser, voluminöser Nd., l. in sd. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2311—12. 29/9. [13/S.] Hesse.

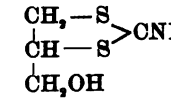
J. H. van't Hoff und **Wolf Müller**, *Über die racemische Umwandlung des Rubidiumracemats.* Es ist durch H. Traube (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **10** 795; C. **97**. I. 145) nachgewiesen worden, dafs aus Lsgg. von Gemischen von rechts- und linksweinsaurem Rubidium bei niedriger Temperatur das Racemat, $(Rb_2C_4O_6H_4)_2 \cdot 4H_2O$, krystallisiert, bei höherer Temperatur ein Gemisch oder Zwillinge von Krystallen des Rechts- u. Linkstartrats. Die Vff. unterss. die Lage des Umwandlungspunktes des Gemisches in das Racemat. Da das Racemat wasserhaltig, die Tartrate aber wasserfrei sind, mufs die Umwandlung von einem partiellen Schmelzen begleitet sein. Thatsächlich wurde eine teilweise Verflüssigung bei etwa 40° beobachtet. Dilatometrisch liefs sich der Umwandlungspunkt wegen Kleinheit der Volumunterschiede nicht feststellen, wohl aber mit Hilfe des Thermometers. Es wurde beobachtet, bis zu welcher höchsten Temperatur das unterkühlte Gemisch der Tartrate mit W. sich erwärmte, wenn die Racematbildung durch Einimpfung eines Krystallsplitters eingeleitet wurde. Diese Temperatur betrug 40,41°. Sie wird nicht ver-

ändert, wenn eines der beiden Tartrate im Überschuſs vorhanden ist, während ein Überschuſs von Rubidiumcarbonat den Umwandlungspunkt der Theorie entsprechend ziemlich bedeutend erniedrigt. Es ist also unterhalb 40,4° nur das Racemat, oberhalb nur das Gemisch stabil. Es wurde ferner die Lage des Umwandlungspunktes durch Löslichkeitsbestimmungen ermittelt. Das Gemisch der Tartrate hat unterhalb 40,4° eine gröſsere Löslichkeit als das Racemat; bei 40,4° hat das Gemisch die gleiche Löslichkeit, wie das Racemat, nämlich 13,48 Mol. in 100 Mol. W. Bei 25° l. 100 Mol. W. 10,9 Mol. reines r-Tartrat, 10,91 Mol. reines Racemat und 13,03 Mol. Tartratgemisch. Ist r-Tartrat neben Racemat vorhanden, so werden gel. 5,6 Mol. Racemat und 6,35 Mol. r-Tartrat. Die Löslichkeitsverhältnisse werden durch eine Parallelprojektion eines räumlichen Modells veranschaulicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2206—12. 26/9.) BODLÄNDER.

G. Denigès, *Über die organischen Funktionen, welche sich mit Merkurisulfat verbinden können. Fall der Ketone.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 754—56. 5/9. — C. **98**. II. 420.) HESSE.

Léo Vignon, *Über die Oxycellulose.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 790—93. 5/9. — C. **97**. II. 843.) HESSE.

Wilber Dwight Engle, *Die Einwirkung von Metallthiocyanaten auf aliphatische Chlorhydrine.* Vf. versucht die Darst. von Alkoholen, welche eine Thiocyangruppe enthalten. Bei der Einw. von Rhodankalium auf Monochlorhydrin, $\alpha\gamma$-Dichlorhydrin und Acetodichlorhydrin entstehen nur sehr unbeständige Prodd., welche sich sofort zers. Beim Erhitzen der berechneten Mengen von Rhodankalium und $\alpha\beta$-Dibromhydrin in alkoh. Lsg. (8 Stdn. auf 110—115°) erhält man ein Öl von knoblauchartigem Geruch, unl. in W., l. in A. u. Ä., leicht zersetzlich und nach seinen Rkk. *Dithiocyanhydrin* ist, sich aber nicht reinigen läſst. Reduziert man das Öl mit Zinn und Salzs., so erhält man durch Eindampfen der mit H_2S entzinnten Lsg. *Iminomethanpropylalkoholchlorhydrat* von nebenstehender Formel. Durchsichtige, farblose, tetragonale Kryst. aus A., sll. in W., l. in A., unl. in Ä. u. Chlf. Entsprechend entsteht aus Acetodibromhydrin das *α-Acetodithiocyanhydrin*, $C_2H_3(SCN)_2OOC_2H_3$, welches eine rotgefärbte Fl. darstellt. Rhodankalium wirkt auf Epichlor-, bezw. -brom-hydrin schon bei 40—50° leicht ein. Bei höheren Temperaturen wird die Rk. zu heftig.



Das *Epicyanhydrin*, $CH_2(O)CH—CH_2SCN$, ist eine klare, dunkelrote Fl. von unangenehmem Knoblauchgeruch, die sich nicht destillieren läſst u. unl. in W., l. in A., Ä., Chlf. ist. Erhitzt man Epithiocyanhydrin mit dem dreifachen Volum Methyljodid 6 Stdn. im Rohr auf 100°, so scheiden sich beim Stehen klare, farblose, monokline Platten aus der Fl. ab. Dieselben lassen sich aus W. umkrystallisieren und sind

Epihydrindimethylsulfinjodid, $CH_2(O)CH—CH_2(CH_3)_2SJ$. Die Krystalle zers. sich bei 195°, ohne zu schmelzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 668—78. Sept. Org. Lab. Havemeyer Hall. Columbia University.) POSNER.

F. Bodroux, *Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf einige Phenole.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 756—61. 5/9. — C. **98**. I. 1294. II. 477.) HESSE.

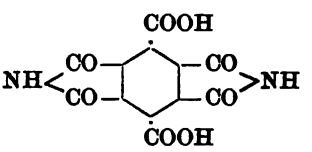
Ch. Moureu, *Über einige Acetale des Brenzcatechins.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 761—64. 5/9. — C. **98**. II. 285.) HESSE.

W. Bräutigam, *Über das Vorkommen von Vanillin im Korke.* Man kocht Korkschnitzel mit verd. Schwefels. u. zieht die Lsg. mit Ä. aus. Der Rückstand der äth. Lsg. riecht intensiv nach Vanillin. — Die Redaktion der Pharm. Centr.-H. bemerkt hierzu, daſs **W. Büttner** vor längerer Zeit eine ähnliche, bisher nicht veröffentlichte Beobachtung gemacht habe. Er erhielt einen Geruch nach Vanillin, als er Korkschnitzel längere Zeit mit Natronlauge stehen lieſs und die Lsg. mit Schwefels. versetzte. Der riechende Körper ging in die äth. Lsg. über und hinterblieb bei deren Verdunstung in Form von Nadeln. (Pharm. Centr.-H. **39**. 685—86. 22/9. Possendorf-Dresden.) BODLÄNDER.

John Alexander Mathews, *Die Einwirkung organischer Säuren auf Nitrile.* Nach den bisherigen Erfahrungen entstehen bei der Einw. einbasischer SS. auf ebensolche Nitrile meist sekundäre Amide; nur bei Einw. aromatischer SS. auf fette Nitrile wurden fette SS. und aromatische Nitrile erhalten. Waren entweder die S. oder das Nitril zweibasisch, so entstand stets das Imid dieser zweibasischen S. Diese Verss. setzt Vf. nun fort.

I. Über die Einwirkung fetter Nitrile auf einbasische aromatische Säuren, mit einer vorläufigen Notiz über Malonimid. Bei der Einw. von *Malons. auf Äthylencyanid* im zugeschmolzenen Rohr durch $5^1/_2$ stündiges Erhitzen auf 150° wurde eine krystallinische Substanz vom F. 115° erhalten, welche l. in Aceton, Ä., A. u. W., fast unl. in Bzl. war u. wahrscheinlich das bisher unbekannte *Malonimid* darstellt. *Benzoës.* und *Äthylencyanid* wurden 7 Stdn. auf 145° u. dann $5^1/_2$ Stdn. auf 195° erhitzt. Es hatte sich neben Zersetzungsprodd. Benzonitril und Succinimid gebildet. Wahrscheinlich bildet sich zuerst β-Cyanpropions., die sich dann in das isomere Succinimid umlagert. *Phenylessigs.* und *Äthylencyanid* gaben beim 6stündigen Erhitzen auf 150° Phenylacetonitril und Succinimid. Ist Phenylessigs. im Überschuſs vorhanden, so giebt dieselbe mit dem Phenylacetonitril Diphenyldiacetamid. *Salicyls.* und *Acetonitril* reagierten erst bei 215—230° u. ergaben als einziges identifizierbares Prod. Phenol. Ein aus *Anthranils.* und *Acetonitril* erhaltener Körper (F. 232°) konnte nicht aufgeklärt werden.

II. Über die Einwirkung fetter Nitrile auf aromatische mehrbasische Säuren. Beim Erhitzen gleicher Moleküle von *Phtals.* und *Propionitril* während $5^1/_2$ Stdn. auf 180—200° wurden 92% der theoretischen Menge von Phtalimid erhalten. Aus *Phtals.* und *Äthylencyanid* entstehen die Imide der Phtals. und der Bernsteins., während Phtals. mit Acetonitril unter den gegebenen Bedingungen nicht reagiert. Ebenso wenig wirken Terephtals. und Propionitril auf einander ein. Auch aus *Homophtals.* und *Acetonitril* bildet sich Homophtalimid nur schwierig. Dagegen entsteht *Diphenimid* aus Diphens. und Acetonitril bei 6stündigem Erhitzen bis 240° in fast theoret. Menge. *o-Sulfobenzoës.* u. *Acetonitril* liefert bei 165—170° eine Verb. in kleinen, weiſsen Krystallen aus A. vom F. 225°. Dieselben sind isomer, aber nicht identisch mit Saccharin u. stellen wahrscheinlich *unsymmetrisches o-Sulfobenzimid*, $C_6H_4\begin{cases}CNH\\ >O\\ SO_2\end{cases}$ dar. Erhitzt man *Melliths.* mit *Acetonitril* im Verhältnis



von 1 : 3 Mol. auf 265—275°, so entsteht das Triimid, *Paramid*, $C_6(C_2O_2NH)_3$, und das Diimid *Euchrons*, $C_6(C_2O_2NH)_2(COOH)_2$, da letztere beim Erhitzen mit überschüssigem Acetonitril Paramid liefert, stellt dieselbe die o-Verb. dar. Sättigt man 2 Wasserstoffatome der Melliths. mit Natron u. erhitzt das durch Eindampfen isolierte *Dinatriumsalz der Mellithsäure* mit Acetonitril, so entsteht ebenfalls ein Diimid. Da dasselbe weder mit o-Euchrons. identisch, noch in Paramid umwandelbar ist, stellt es die noch unbekannte *p-Euchronsäure* von nebenstehender

Formel dar. Groſse, dünne Platten mit 2 Mol. H_2O aus W., die unter 295° noch nicht schmelzen, aber ihr W. verlieren. Die beiden ersten Natriumatome bei der partiellen Sättigung der Melliths. treten also in die Stellung 1,4. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 648—68. Sept. Organ. Lab. Havemeyer Hall. Columbia University.) POSNER.

Ch. Rabaut, *Einwirkung von Kupferchlorür auf die Nitrile.* Einfache Nitrile verbinden sich in salzsaurer Lsg. mit Kupferchlorür unter B. von krystallinischen, in W. und neutralen Lösungsmitteln unl. Verbb., welche bei Einw. von viel W. oder eines Alkalis zers. werden, wobei das Nitril in Freiheit gesetzt wird. Die Verbb. werden an der Luft leicht oxydiert. Enthält das Nitril noch irgend eine andere Gruppe, so entsteht eine Verb. mit Kupferchlorür nicht, ein beachtenswertes Beispiel für den Einfluſs, den zwei Funktionen derselben Verb. aufeinander ausüben können. Folgende Verbb. wurden von dem Vf. dargestellt:

Fettreihe: *Ameisensäurenitril* wird von einer gesättigten Lsg. von $CuCl_2$ in HCl vollständig absorbiert unter B. des *Ameisensäurenitrilkupferchlorürs*, $Cu_2Cl_2 + HCN + 2H_2O$, farblose, an der Luft leicht oxydierbare Krystalle. — *Acetonitril* giebt beim Vermischen mit der Lsg. von Cu_2Cl_2 in HCl einen krystallinischen Nd. von *Acetonitrilkupferchlorür*, $(CH_3CN)_2Cu_2Cl_2$. — *Propionitril* verbindet sich mit Cu_2Cl_2 nicht. Bei längerem Stehen mit der Kupferchlorürlsg. wird das Nitril verseift, und es entsteht das Doppelchlorid $CuCl_2 + 2NH_4Cl + 3H_2O$. — Ebenso werden Butyronitril und Amylcyanid einfach verseift, eine Verb. entsteht nicht. — *Cyan* wird von der Kupferchlorürlsg. vollständig absorbiert, es entstehen hellgelbe Krystalle von *Cyankupferchlorür*, $(CN)_2 \cdot (Cu_2Cl_2)_2$. — *Äthylendicyanid* giebt in alkoh. Lsg. direkt einen Nd. von *Äthylendicyanidkupferchlorür*, $(CH_2CN)_2Cu_2Cl_2$.

Aromatische Reihe: *Benzonitril* liefert weiſse Krystalle von *Benzonitrilkupferchlorür*, $(C_6H_5CN)_2Cu_2Cl_2$. Diese Rk. ist so empfindlich, daſs beim Zusatz von 1 ccm der gesättigten Kupferchlorürlsg. zu 1 ccm einer 10%igen alkoh. Lsg. von Benzonitril die Mischung vollständig erstarrt. — *Benzylcyanidkupferchlorür*, $(C_6H_5CH_2CN)_4 \cdot Cu_2Cl_2$, weiſse Krystalle. — *o-Tolunitrilkupferchlorür*, $C_6H_4CH_3 \cdot CN \cdot Cu_2Cl_2$, weiſse Krystalle. — m-Tolunitril reagiert nicht. — *p-Tolunitrilkupferchlorür*, $(C_6H_4CH_3CN)_2 \cdot Cu_2Cl_2$, weiſse Krystalle. — *Xylylsäurenitrilkupferchlorür*, $[C_6H_3(CH_3)^1 \cdot (CH_3)^3 \cdot (CN)^4]_2 \cdot Cu_2Cl_2$, weiſse Krystalle. — *α-Naphtonitrilkupferchlorür*, $(C_{10}H_7CN)_2 \cdot Cu_2Cl_2$, weiſse Krystalle. — *β-Naphtonitrilkupferchlorür*, $(C_{10}H_7CN)_2 \cdot Cu_2Cl_2$, weiſse Krystalle.

Cyanessigsäurenitril, Glykolsäurenitril, Propionylpropionitril, Amygdalin, p-Chlorbenzonitril, p-Brombenzonitril, p-Nitrobenzonitril, o-Nitro-p-tolunitril, Isogeraniumsäurenitril zeigen dagegen diese Rk. nicht. — Man kann die Kupferchlorürverbb. auch durch Lösen von trockenem Kupferchlorür in dem fl. Nitril oder in der alkoh. Lsg. der krystallinischen Nitrile u. Abkühlen der Lsgg. erhalten. — Zur Isolierung und Reinigung der Nitrile kann diese Rk. mit Kupferchlorür vorteilhaft angewandt werden. Um aus den Kupferchlorürverbb. die Nitrile zurückzugewinnen, behandelt man erstere entweder mit Eisenchlorid, wodurch das Chlorür in Chlorid übergeführt wird, das freie Nitril wird durch Behandlung mit Bzl. extrahiert. Oder man leitet in die Suspension des Nitrils in W. H_2S ein. Erstere Methode giebt die besten Resultate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 785—88. 5/9. Paris. Medizin. Fakultät.) HESSE.

P. Cazeneuve u. Moreau, *Über neue aromatische Diurethane des Piperazins.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 764—67. 5/9. — C. **98**. II. 336.) HESSE.

P. Cazeneuve u. Albert Morel, *Über einige gemischte Phenylalkylkohlensäureester.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 767—71. 5/9. — C. **98**. II. 476.) HESSE.

E. Lambling, *Über die Phenylurethane der Ester u. Nitrile einiger Oxysäuren.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 771—76. 5/9. — C. **98**. II. 431.) HESSE.

E. Lambling, *Über die Phenylurethane einiger Körper mit tertiär-alkoholischer Funktion.* 1. Trimethylcarbinol giebt beim Erhitzen mit einer äquimolekularen Menge Phenylisocyanat auf 110° das *Trimethylcarbinolphenylurethan*, $(CH_3)_3CO \cdot CONH \cdot C_6H_5$, leichte Nadeln, F. 134—135°, wl. in PAe., l. in A., Ä., Chlf. — 2. Amylenhydrat liefert bei 135° das *Amylenhydratphenylurethan*, $\begin{matrix}(CH_3)_2CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5\\ \vert\\ C_2H_5\end{matrix}$, feine Nadeln, F. 42°, ll. in A., Ä., PAe., Chlf., Bzl., neben einer größeren Menge Diphenylharnstoff. — 3. α-Oxyisobuttersäureäthylester wird mit Phenylisocyanat auf 180° so lange erhitzt, bis ein Tropfen des Gemenges bei Zusatz von PAe. erstarrt. Durch Umkrystallisation aus PAe. mit wenig Ä. erhält man das *α-Oxyisobuttersäureäthylesterphenylurethan*, $\begin{matrix}(CH_3)_2CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5\\ \vert\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$, in langen, feinen Nadeln, F. 77,5°, ll. in A., Ä., Chlf. Beim Kochen dieser Verb. mit der theoretischen Menge wss. NaOH erhält man eine Lsg., aus welcher beim Abkühlen das *α-Oxyisobuttersäureanilid*, $(CH_3)_2COH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, F. 130° (vgl. Tiegerstedt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2927; C. **92**. II. 901) sich ausscheidet. — Bei Zusatz der theoretischen Menge HCl zu den Mutterlaugen dieser Krystalle entsteht ein Nd., das *α-Oxyisobuttersäurephenylurethan*, $\begin{matrix}(CH_3)_2CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5\\ \vert\\ CO_2H\end{matrix}$, kleine Prismen oder Nadeln, F. 129°, l. in A., wl. in Chlf.

4. Pinakon. Beim Erhitzen eines Gemenges von Pinakon u. Phenylisocyanat (2 Mol.) auf 150—160° entsteht eine Entw. von CO_2, gleichzeitig destilliert eine kleine Menge einer scharf pfefferminzartig riechenden Fl. über, welche wahrscheinlich *Pinakolin* ist. Im Kolben bleibt ein kryst. Rückstand, mit einer harzigen M. vermischt, zurück, aus welchem Gemenge nur Diphenylharnstoff isoliert werden konnte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 776—79. 5/9.) Hesse.

E. Lambling, *Über die Diketone des Tetrahydro-β-oxazols, welche sich von den Phenylurethanen einiger Oxysäuren ableiten.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 779 bis 785. 5/9. — C. **98**. II. 480.) Hesse.

Ferd. Tiemann, *Über Jonon aus Lemongrasöl.* Aus den folgenden Vers. geht hervor, daſs Citral der einzige wesentliche Aldehyd des Lemongrasöls ist: Behandelt man Lemongrasöl, Drehung: −3° 45′, mit dem gleichem Volum konz. Natriumdisulfitlsg. und etwas Ä. und zers. die nach mehreren Stunden auskrystallisierte Na-Disulfitverb. mit Sodalsg., so erhält man 60% reines Citral, Kp_{12}. 110—112°, welches vollständig inaktiv ist und die α-Citryl-β-naphtocinchonins., F. 197°, liefert. Die nicht mit Disulfit in Rk. tretenden Anteile, welche durch Kochen mit alkoh. KOH von dem in denselben noch vorhandenen Citral befreit werden, betragen ca. 15% des Gesamtöls, zeigen Kp_{17}. 75—135°, drehen 21° 55′ nach links. Hieraus folgt, daſs das Drehungsvermögen des Lemongrasöls durch die Nichtaldehyde bedingt ist. Citralgehalt des Lemongrasöls: 85%. Durch Abscheiden der Nichtaldehyde des Lemongrasöls mittels Überführung des Citrals in das Semicarbazon ergiebt sich, daſs die aldehydischen Bestandteile des Lemongrasöls im wesentlichen aus optisch inaktivem Citral bestehen. Doebner (S. 482) hat ebenfalls bewiesen, daſs nur Spuren eines anderen Aldehyds und kleine Mengen Citronellal neben groſsen Mengen Citral im Lemongrasöl enthalten sind.

Kondensation von Citral u. Aceton mittels des alkalischen Agens, Chlorkalklösung, zu Pseudojonon. Die von Ziegler (S. 481) aufgestellte Hypothese, daſs das sogen. Pseudoveilchenöl von einem höher als Citral sd. Aldehyd des Lemongrasöls herrührt, ist falsch, da im Lemongrasöl andere Aldehyde als Citral in nennenswerter Menge nicht vorkommen. Ebenso ist die Behauptung Ziegler's,

daſs Pseudoveilchenöl vom Pseudojonon verschieden ist, und daſs das „Veilchenöl künstlich“ kein Jonon enthält, unrichtig. Wie schon DOEBNER (l. c.) dargelegt hat, und Vf. durch Verss. bestätigt, wirkt unterchlorigsaures Ca infolge des bei Ggw. von A. eintretenden Zerfalles in Chlf. und Calciumhydrat als alkal. Kondensationmittel, und es entsteht, den Angaben in dem Jononpatent (DRP. 73089) entsprechend, aus dem Citral des Lemongrasöls und Aceton stets Pseudojonon. Auch die von ZIEGLER (l. c.) angegebenen Eigenschaften des Pseudoveilchenöls u. des „Veilchenöls künstlich“ beweisen keine wesentliche Verschiedenheit dieser Prodd. vom Pseudojonon und vom Jonon.

Zur Entfernung aller Zweifel über den Sachverhalt hat Vf. die in den Patentvorschriften von FRITSCHE & Co. (engl. Patent Nr. 26350, franz. Patent Nr. 260319, amerikan. Patent Nr. 601193) enthaltenen Angaben genau nachgemacht und festgestellt, daſs das *Pseudoveilchenöl* im wesentlichen aus Pseudojonon u. das *„Veilchenöl künstlich“* im wesentlichen aus Jonon besteht. Das Pseudojonon wurde aus dem Pseudoveilchenöl durch Überführen in das Pseudojononsemicarbazon isoliert u. aus letzterem durch Zersetzen mit alkoh. H_2SO_4 regeneriert u. dann in β-Jonon, Jonen und Jonirigentricarbonsäure übergeführt. — Aus dem „Veilchenöl künstlich“ wurde durch Überführen der darin enthaltenen Ketone in die p-Bromphenylhydrazone etc. ca. 12% eines Öles isoliert, welches frei von Ketonen war, keinen Veilchengeruch mehr zeigte u. Kp_{18}. 130—145°, D^{22}. 0,949 u. eine Linksdrehung von 13° 45′ besaſs. Aus der Analyse ergab es sich, daſs dieses Öl wesentlich aus Terpenen bestand. Durch Einw. von Semicarbazid etc. wurde aus dem Veilchenöl ca. 60% eines Gemenges von Jonon mit Pseudojonon isoliert. Desgleichen wurden α- u. β-Jonon im „Veilchenöl künstlich“ direkt nachgewiesen, das Veilchenöl auch durch Behandlung mit HJ und P in Jonen übergeführt, und dieses zu Jonirigentricarbons. oxydiert. — J. ZIEGLER (l. c.) macht also aus denselben Ausgangsmaterialien mittels alkal. Kondensation und sodann saurer Invertierung dieselben Prodd. Pseudojonon und Jonon, welche früher (vgl. DRP. 73039 und TIEMANN und KRÜGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2675; C. **93**. II. 1090) beschrieben worden sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2313—29. 29/9. [13/8.] Berlin.) HESSE.

A. B. Prescott und **H. M. Gordin**, *Über einige Alkaloidperjodide und die volumetrische Bestimmung der Alkaloide als höhere Perjodide.* Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist zum gröſsten Teil bereits an anderer Stelle mitgeteilt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 329; C. **98**. II. 113 u. Pharmaceut. Archives **1898**. (1) 121; C. **98**. II. 512). Vff. geben zunächst eine historische Übersicht und dann eine Zusammenfassung ihrer bisherigen Erfahrungen über den genannten Gegenstand. Wenn man Jodjodkaliumlsg. zur Lsg. eines Alkaloidsalzes bringt und dafür sorgt, daſs stets Alkaloid im Überschuſs vorhanden ist, so entsteht das niedrigste Perjodid, und zwar meist ein Trijodid. Giebt man umgekehrt die Alkaloidlsg. zu einem groſsen Überschuſs der Jodlsg., so entsteht das höchste Perjodid. Diese Regel bestätigt sich bei Atropin, Strychnin, Brucin, Aconitin u. a. Einige der höheren Perjodide zers. sich leicht in niedere und Jod. Vom Morphin ist nur das eine, schon bekannte Tetrajodid zu erhalten. Auſser den schon früher (l. c.) beschriebenen Verbb. des Atropins und Morphins werden angeführt: *Strychninheptajodid*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HJ \cdot J_6$, dunkelbraunes Pulver, wl. in Ä., Chlf., Bzl., l. in ziemlich viel A.; zerfällt leicht in Trijodid und Jod. *Brucinheptajodid*, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HJ \cdot J_6$, von ähnlichen Eigenschaften, wie das Strychninsalz; reduziert Silbersalze. Auſserdem wurden noch ein Aconitinheptajodid(?) und ein Aconitintrijodid(?) erhalten. Letzteres krystallisiert aus A. in schönen, braunroten Krystallen, ist sll. in A., unl. in W. und wl. in Ä., Bzl., Chlf. F. 211—212°. Die Ausführung der volumetrischen Bestimmungen ist ebenfalls schon früher beschrieben. Die bisher festgestellten Alkaloidfaktoren für 1 ccm $^1/_{10}$N.-Jodlösung sind:

Atropin	$C_{17}H_{23}NO_3HJ \cdot J_3$	0,0036048
Strychnin	$C_{21}H_{22}N_2O_2HJ \cdot J_6$	0,00555467
Brucin	$C_{23}H_{26}N_2O_4HJ \cdot J_6$	0,00655299
Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HJ \cdot J_2$	0,00947937
Caffeïn	$C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HJ \cdot J_4$	0,00485.

(Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 706—28. Sept. [Juli.] Chem. Lab. of the University of Michigan.) POSNER.

A. Kossel, *Über die Eiweiſsstoffe.* Den Amidoss. im engeren Sinne des Wortes (Monoamidoss.) als Spaltungsprodd. des Eiweiſses stehen nach den neueren Forschungen eine Reihe von wohlcharakterisierten Basen, die *Hexonbasen*, gegenüber, die ebenfalls aus dem Eiweiſs hervorgehen und, wie das Leucin, 6 Atome C, aber aufsteigenden N-Gehalt besitzen: Leucin, $C_6H_{13}NO_2$, Lysin, $C_6H_{14}N_2O_2$, Histidin, $C_6H_9N_3O_2$, Arginin, $C_6H_{14}N_4O_2$ (letztere drei sind Hexonbasen). Die Hexonbasen haben im Stoffwechsel eine andere Bedeutung, als die übrigen Spaltungsprodd., da man durch Hydrolyse aus ersteren direkt Harnstoff gewinnen kann. Nach den Unterss. des Vf.'s existiert im Eiweiſsmol. eine bestimmte Atomgruppe, aus der sich diese Basen abspalten, und die man als „Kern" des Eiweiſsmol. ansehen kann, da sie bei keinem eiweiſsartigen Körper fehlt. Nur beim Elastin waren bisher Zweifel über das V. solcher basischen Kerngruppen vorhanden (S. 497) gewesen; neuere vom Vf. und KUTSCHER ausgeführte Unterss. haben aber auch hier Arginin ergeben. Es existiert eine Gruppe von Substanzen, die sehr wesentliche Rkk. mit den Eiweiſskörpern gemein haben und durch Zusammenfügen von Hexonbasen unter Verlust von W. entstanden zu denken sind. Diese Gruppe ist die der *Protamine* (S. 436), wozu das *Salmin*, $C_{30}H_{57}N_{17}O_6$, gehört. Ein zweites Protamin hat wahrscheinlich die Zus. $C_{26}H_{49}N_{19}O_7$, und zerlegt sich mit W. anscheinend in Histidin, Arginin und Lysin. Diese Protamine zeigen also eine Analogie zu den Polysacchariden, sie setzen sich aus einer Anzahl Hexongruppen zusammen, wie die Polysaccharide aus Hexonmolekülen. Deshalb nannte Vf. erstere Hexonbasen.

Die Protamine geben wie die Eiweiſskörper die Biuretrk., u. zwar schon in der Kälte, werden von Trypsin gespalten (S. 500), gehen unter Einw. der Hydrolyse in peptonartige Körper über, die *Protone*, und zeigen auch gegenüber Fällungsmitteln, wie Ferrocyankalium, Pikrins., Benzoylchlorid, ein ähnliches Verhalten wie die Eiweiſsstoffe. — Eine gewöhnliche Lsg. von Eiweiſs mit ammoniakal. Lsg. von Histon lieferte einen neuen Eiweiſskörper von den Eigenschaften des vom Vf. in den Kernen der Vogelblutkörperchen nachgewiesenen.

Die Eiweiſskörper kann man klassifizieren je nach den Gruppen, die am Protaminkern angelagert sind, je nachdem diese oder jene Seitenkette: Leucin, Tyrosin, Glykokoll, Glykosamin eingefügt, und je nachdem eine oder mehrere dieser Gruppen wiederum Einlagerungen von Schwefel, Jod oder Eisen erlitten haben. Vf. setzt die Unterss. über die quantitativen Verhältnisse der genannten Spaltungsprodd. auseinander, welche er u. seine Schüler ausgeführt haben (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 276; C. **98**. I. 343; II. 433). Die bisherigen Resultate stellen erst die ersten Anfänge einer quantitativen Erforschung des Eiweiſsmoleküles dar, aber sie geben doch schon physiologisch wichtige Winke. Die *Histone* sind darnach als Eiweiſsstoffe anzusehen, die durch Anlagerung von mehr Protamin an einen der gewöhnlichen Eiweiſskörper entstehen; sie enthalten 18,46% N und nehmen daher eine besondere Stelle ein. SAINT HILAIRE (Sitzungsber. Ges. f. d. Beförd. d. ges. Naturw. Marburg. 5/8. 98.) hat eine mikrochem. Rk. gefunden, die uns die histologische Lokalisation der Histone zeigt; er modifizierte die Biuretrk. für den mkr. Nachweis, indem er das durch den Eiweiſskörper in alkal. Lsg. gebundene Kupfer durch Behandlung mit K_4FeCy_6 in das rotbraun gefärbte Ferrocyanat überführte. Auf diese Weise können diejenigen

Bestandteile der Gewebe, welche die Biuretrk. geben, durch eine besondere Färbung kenntlich gemacht werden. An dieser Färbung ist besonders das Histon beteiligt. Die Färbung ist an den Zellkern gebunden, und bestätigt daher dieser Befund die früheren Ansichten des Vf.'s über das Histon. Es treten also bei den Geweben gewisse typische N-reiche Gruppen in den Vordergrund, in den sauren Nukleïnstoffen die Alloxurbasen (Adenin, Guanin u. deren Derivate), in den basischen Kernbestandteilen, den Protaminen und Histonen, die Hexonbasen, beide Gruppen reich an N, während die chem. Gruppen, die Monoamidoss. liefern, zurücktreten. Offenbar sind es die ersteren Komplexe, von denen die B. organischer Substanzen ausgeht. (Dtsch. med. Wchschr. **24**. 581—82. [5/8.*] Physiologenkongreſs in Cambridge.) Prosk.

J. Flatau und **H. Labbé**, *Über das Menthon des Bourbon-Geraniumöls.* Verseiftes Geraniumöl wird mit Phtalsäureanhydrid behandelt, die Na-Salze der Ester mit Ä. gewaschen und der Verdampfungsrückstand der äther. Auszüge (ca. 15% des Gewichtes des Öles) im Vakuum fraktioniert. 40—50% haben Kp_{11}. 105—110°. Durch mehrfache Dest. unter gewöhnlichem Druck wird ein bei 204—206° sd., pfefferminzartig riechendes Öl gewonnen. Das Semicarbazon des so gewonnenen Menthons hat F. 179,5°, krystallisiert in Primen. — Das nach dem Verf. von Atkinson und Yoshida durch Kochen von Menthol mit K-Dichromat und H_2SO_4 erhaltene *α-Menthon*, Kp. 206,5—207°; giebt ein bei 180°, schm. in kleinen Prismen krystallisierendes Semicarbazon, swl. in k. A., ll. in h. A., unl. in Ä., l. in k. Bzl.; das nach dem Verf. von Beckmann durch Oxydation von Menthol bei 45° gewonnene *l-Menthon* hat Kp. 205,5—206° und giebt ein Semicarbazon, F. 184—184,5°. — Das Menthon aus Bourbongeraniumöl ist also mit dem α-Menthon identisch. — Nach den Bestimmungen der Vff. enthält das Bourbongeraniumöl neben 10% Geraniol und 70% Citronellol 8% α-Menthon. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 788—90. 5/9.) Hesse.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Dunbar und **Ph. Kryck**, *Versuche zur Enteisenung von Grundwasssr.* Wenn man in den von Dunbar und Orth (J. f. Gasbel. **41**. 285; C. **98**. II. 55) beschriebenen Sandfiltern das W. von Eisen reinigt, genügt es, den nötigen Sauerstoff dadurch zuzuführen, daſs man das W. mittels einer über dem Filterfaſs befindlichen Brause einströmen läſst. Filter, die eingearbeitet u. dadurch mit einer Schicht von Eisenoxyd bedeckt sind, wirken weit besser als frische Filter. Trägt man Eisenschlamm auf ein frisches Filter, so ist die Wirkung bei weitem nicht so gut, als wenn sich der Sand durch Filtration mit einer Eisenoxydschicht überzogen hat. Natürlicher eisenschüssiger Sand wirkt ebensogut wie ein eingearbeitetes Filter. Auf eine Bakterienwirkung ist die Enteisenung nicht zurückzuführen. (J. f. Gasbel. **41**. 528—30. 13/8.) Bodländer.

Symanski, *Über die Desinfektion von Wohnräumen mit Formaldehyd vermittels des Autoklaven und der Schering'schen Lampe „Äskulap".* Die Desinfektionskraft der durch den Autoklaven von Trillat erzeugten Formaldehydgase übertrifft die des Schering'schen Apparates (Z. Hyg. **25**. 168; C. **97**. II. 425). Sichere Erfolge (selbst bloſse Oberflächendesinfektion) werden durch beide Apparate nicht erzielt; Sporen wurden nie abgetötet. Die sehr günstigen Resultate, welche andere Untersucher teilweise zu verzeichnen haben, sind vielleicht auf besonders günstige Desinfektionsbedingungen zurückzuführen, denen man in der Praxis jedoch meist nicht begegnen wird. Ein Penetrationsvermögen besitzt das Formaldehyd in gasförmigem Zustande nicht. Der beste Beweis dafür ist der, daſs bei verschiedenen der geschilderten Versuche in dünnster Schicht auf Glasplatten ausgebreitete Diphtheriebacillen (von einer Bouillonkultur) nach dem Schering'schen Verfahren nicht nur nicht abgetötet wurden, sondern sogar virulent blieben. Eine schädigende

Einw. auf die den Dämpfen ausgesetzten Stoffe findet nicht statt, ebensowenig eine Entfärbung, doch werden einzelne farbige Stoffe (z. B. auch mit Anilinfarben gefärbte) gleichmäfsig umgefärbt (Rot in Violett).

Je höher die Temperatur u. je trockener die Atmosphäre des zu desinfizierenden Raumes ist, um so mehr scheint auch die Desinfektionskraft des Formalins zuzunehmen. Vf. nimmt an, dafs vielleicht seine teilweise sehr schlechten Resultate darauf zurückzuführen sind, dafs ein grofser Teil der Versa. in einem Zimmer angestellt wurde, welches zu ebener Erde lag und von nicht geheizten Räumen umgeben und daher wohl relativ feucht war. In der Praxis wird man es jedoch öfter mit feuchten Wohnungen (Kellerwohnungen) zu thun haben, und würde dann dieser Umstand den Wert der Desinfektion sehr herabsetzen, ev. gleich Null machen.

Der Formaldehydgeruch ist öfter sehr schwer aus den desinfizierten Räumen zu entfernen und macht sich zuweilen noch tagelang unangenehm bemerkbar. Die Desinfektion mit Formaldehyd ist zur Zeit noch kostspielig und erfordert mehr Zeit, als andere Desinfektionsverff. (Z. Hyg. **28**. 219—38. Hyg. Inst. Königsberg.) Prosk.

L. Barthe, *Über das Email der Kochgefäfse.* Vergiftungsfälle, welche nach dem Genufs von Crême vorgekommen waren, der in einer emaillierten Blechkasserole bereitet worden war, gaben dem Vf. Veranlassung, die Emaillierung derartiger Utensilien zu untersuchen. In verschiedenen Emaillen fanden sich in gröfserer Menge Silicium, Zinn und Aluminium, in geringerer Menge Zink, Calcium und Kalium, in Spuren Eisen u. Kobalt. Arsenige S., Bors. u. Blei konnte Vf. in solchen Emaillen, die französischen Ursprungs waren, nicht nachweisen. Hieraus ersieht man, so schliefst Vf., dafs es möglich ist, widerstandsfähige Emaillen ohne Zuhilfenahme toxischer Materialien anzufertigen. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 105—9. 1/8.) Prosk.

H. Gühler, *Über Tafelhonig und dessen Herstellung.* Degener u. H. Classen hatten vor Gericht und in der Fachpresse ein Mischprod. von wenig Naturhonig und viel invertierter Raffinade unter der Handelsbezeichnung „Tafelhonig" für zulässig erklärt und den Genufs eines solchen Prod. warm empfohlen. Vom Standpunkte des reellen Honighandels aus, sowie auch mit Rücksicht auf die grofse wirtschaftl. Bedeutung der Bienenzüchterei weist Vf. diese den wahren Charakter dieses Mischprod. verschleiernde Bezeichnung als unzulässig zurück u. verlangt für obiges Prod. u. andere Nachahmungen des Naturhonigs den Handelsnamen: **künstlicher Honig**. Die Bezeichnung Tafelhonig für ein Mischprod. aus Naturhonig und Invertzucker führt den Konsumenten ebenso irre, wie etwa die Bezeichnung Tafelbutter für Margarine das Publikum über die wahre Natur der letzteren täuschen würde. Hierbei falle noch besonders ins Gewicht, dafs das Beiwort „Tafel" gerade den besten Qualitäten eines Lebensmittels als Kennzeichen zuerteilt werde. Der Ausspruch Classen's, dafs reiner Naturhonig den meisten Menschen widerlich sei, wird als unhaltbar und tendenziös zu gunsten der Bestrebungen zur Hebung des Zuckerverbrauchs abgewiesen. (Z. öffentl. Ch. **4**. 676—84. 8/9. Berlin.) Hefelmann.

H. Weigmann und **A. Backe**, *Über die Frage der Zersetzung des Milchfettes bei der Käsereifung.* O. Henzold stellte (Milch-Ztg. **24**. 729; C. **96**. I. 140) fest, dafs die aus derselben Milch gewonnenen Prodd. Butter, frische Käsemasse u. reifer Käse in der Hauptmenge ein Fett enthalten, das gleiche Reichert-Meissl'sche Zahlen aufweist, dafs also das Fett im Käse seiner Hauptmenge nach von der bei der Reifung stattfindenden energischen Zers. nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Vff. suchten nun an der Hand von Henzold's Methode, welche das Fett in einfacher Weise aus dem Käse gewinnen läfst, zu ermitteln, ob das Fett überhaupt, also auch in geringer Menge, eine Zers. erleidet. Sie gingen von der Annahme aus, dafs, wenn eine Zers. des Fettes, sei es durch eine Oxydation, sei es durch eine Verseifung oder durch eine sonstige indirekte Einw. stattfindet, nicht nur flüchtige

Fettss., sondern auch die höheren Fettss., wie Palmitins., Stearins. u. Öls., freigelegt werden, und entweder als solche oder gebunden an Ammoniak etc. vorhanden sein müssen. Zum Nachweis dieser Fettss. extrahierten die Vff. das Fett samt den Zersetzungsprodd. des Fettes direkt aus dem Käse, um dann mittels Behandlung mit Kalilauge die freien Fettss. zu gewinnen. Die Unterss. wurden an acht verschiedenen Käseproben ausgeführt und ergaben ohne Zweifel das Vorhandensein von freigewordenen, nicht flüchtigen Fettss. Damit darf als erwiesen angesehen werden, daſs bei der Käsereifung eine Zers. des Fettes stattfindet, wenngleich nur eines Teiles desselben. Der weitaus gröſste Teil bleibt unverändert. Bei den in Betracht gezogenen Käsesorten bestanden zwischen 1—7% der aus Käse gewöhnlichen Reifegrades extrahierten Fettmasse aus höheren, nicht flüchtigen Fettss. Ein Vergleich der für diese Fettss. gefundenen Zahlen mit dem Alter der Käse zeigt, daſs der Grad der Zers. des Fettes nicht bloſs vom Alter des Käses, sondern auch von der Intensität der Reifung der Sorte selbst, und zwar von letzterer mehr abhängt. Vff. ziehen ferner aus ihren Unterss. den Schluſs, daſs, wenngleich sich die Veränderungen des Milchfettes im reifenden Käse vornehmlich oder wenigstens in erster Linie auf die Glyceride der flüchtigen Fettss. erstrecken, selbst nach einer kurzen Reifezeit, schon nach $2^1/_2$ Monaten, die Zers. des Fettes so weit fortgeschritten sein kann, daſs sie auch bereits die Glyceride der nicht flüchtigen Fettss. ergriffen hat. (Landw. Vers.-Stat. **51**. 1—14. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) HAEFCKE.

Hugo Schmidt, *Über die Vorgänge beim Ranzigwerden und den Einfluſs des Rahmpasteurisierens auf die Haltbarkeit der Butter*. Vf. hat die Säurebildung und den Keimgehalt mit einander verglichen und gefunden, daſs bei ungesalzener Butter ein steiles Ansteigen des letzteren stattfindet, welches zwischen dem 20. und 40. Tage den Höhepunkt erreichte, um von da ab im raschen, wenn auch minder starken Abfall mehr u. mehr zu sinken. Einen Unterschied hiervon machte die dem Sonnenlichte ausgesetzte Butter, bei der der Keimgehalt schon am 20. Tage ungewöhnlich niedrige Beträge erreichte und im weiteren fort und fort zurückging, so daſs am 35. Versuchstage von 6 Butterproben 2 und am 73. sämtliche Butterproben keimfrei befunden wurden. Diese Befunde stehen mit demjenigen des Säuregehaltes im Einklang. Dieser nahm von Tag zu Tag zu, hatte er eine gewisse Höhe erreicht, so ging die Keimzahl herab. Bei der Aufbewahrung an der Sonne bedarf es der Säurebildung nicht, um die Keime zu vernichten, hier wirkt das Licht u. wohl auch die Temperatur vernichtend ein. — Im Gegensatze zu den Erfahrungen v. KLECKI's ging die B. von S. weiter, wenn der Bakteriengehalt sank, ja der Säuregehalt zeigte z. Z. des Niederganges der Keimzahl fast ein lebhafteres Ansteigen, u. in der Butter, welche der Sonne ausgesetzt war, schritt die Säurebildung auch nach dem völligen Absterben der Bakterien weiter. Vielleicht beteiligen sich an der Säurebildung anaërobe Keime, vielleicht kommt dieselbe durch ein im Protoplasma der Keime vorhandenes Enzym zustande. — Bei der gesalzenen Butter haben die Kurven für Keimzahl u. Säuregehalt im allgemeinen denselben Verlauf, wie bei der nicht gesalzenen, nur liegen sie entschieden tiefer. Das Verhältnis zwischen Butter aus gewöhnlichem und aus pasteurisiertem Rahm bleibt im Ansteigen der Kurven für beide Faktoren bestehen, höchstens mit dem Unterschiede, daſs im Keimgehalt der Höhepunkt der ersteren Art von Butter früher erreicht wird, und damit auch der Niedergang zeitiger beginnt.

Bezüglich der Aufbewahrungsweise ergab es sich, daſs bei Zimmertemperatur und Luftzutritt, aber mit und ohne Zulassung von zerstreutem Tageslicht, insofern ein Unterschied war, als im Dunkeln nicht nur der Säuregehalt, sondern auch die Keimzahl niedriger ausfiel. Höhere Temperaturen (Brutwärme) boten günstigere Bedingungen sowohl für die Vermehrung, wie für das Absterben der Keime dar.

Bei Luftzutritt und Sonnenlicht zeigten die Kurven für den Keimgehalt kein Ansteigen, sondern von vornherein einen steilen Abfall. Die Keime starben alsbald ab und sind gegen Ende der Beobachtung alle vernichtet gewesen. Die Säurekurven stiegen flach, aber gleichmäßig an, die B. von S. war unter den gegebenen Bedingungen eine geringe, sie beruhte wahrscheinlich vornehmlich auf rein chem. Vorgängen. Bei Luftabschluß und ohne Zulassung des zerstreuten Tageslichtes hielten sich die Keimzahlkurven in der anfänglichen Reihenfolge, nur überholte die gesalzene Butter aus nicht pasteurisiertem Rahm die anderen im Höhepunkte. In der Säurebildung überragte am Ende der Beobachtung die Butter aus dem bei 90—95° pasteurisierten Rahm die Butter aus dem gewöhnlichen und bei 70—75° pasteurisierten Rahm, und zwar sowohl bei der gesalzenen, wie bei der nicht gesalzenen Butter.

Was Acidität u. Ranciditât anlangt, so traf es beim Prüfen von Geruch u. Geschmack der Butter im allgemeinen zu, daß Butter mit hohem Säuregehalt auch mehr oder weniger ranzig befunden wird, aber dies doch nicht ohne Ausnahme. Die größte Abweichung hiervon erbrachte die Aufbewahrung bei Sonnenlicht; die Butter ward bald hochgradig ranzig, talgig, körnig, gebleicht u. völlig ungenießbar, obwohl die Acidität nur zwischen 0,55—10 ccm N-Alkali pro 100 g erforderte. Als „stark ranzig" erwiesen sich nach Geruch und Geschmack Butterproben mit 16,09—31,25—45,98 Acidität, während solche mit 1,39—2,79 ccm als „sehr wenig ranzig" geschätzt wurden. — Das Ranzigwerden trat bei der Aufbewahrung im Sonnenlicht am raschesten auf und erreichte die höchsten Werte; nach dem Sonnenlicht begünstigte es die Aufbewahrung bei 23° im Dunkeln am meisten. Am besten schützte vor dem Ranzigwerden das Aufbewahren im Eisschrank. Butter aus gewöhnlichem Rahm wurde rascher und erheblicher ranzig, als solche aus pasteurisiertem Rahme, und zwar gewann die Butter an Haltbarkeit, je höher die Pasteurisierungswärme war. Gesalzene Butter wurde weniger rasch u. weniger stark ranzig, als nicht gesalzene. Bisweilen erwies sich das Salzen aber weniger wirksam, wie das Pasteurisieren. Die beste Haltbarkeit erreicht man durch Verb. des Rahmpasteurisierens mit dem Salzen der Butter und der Aufbewahrung in der Kälte. Derart behandelte Butter war am 15. Tage noch normal, am 30. Tage erst ganz schwach ranzig, aber selbst am 70. Tage noch genießbar. (Z. Hyg. **28**. 163—87. Hyg. Inst. Göttingen.) Proskauer.

Medizinische Chemie.

Anton Krokiewicz, *Zur Ehrlich'schen Diazoreaktion im Harne.* Vf. bediente sich für seine Unterss. einer stets frisch bereiteten Lsg. von 50 ccm des Reagens I. (5 g Sulfanils., 50 g konz. Salzs. im Liter), die er mit 1 ccm des Reagens II. (0,5 Natriumnitrit in 100 W) mischte. 4 ccm dieser Mischung wurden mit dem gleichen Volum des zu unters. Harnes und nach dem Durchschütteln mit 1 ccm Ammoniak versetzt. Nur die blut- oder burgunderrote Färbung kann als charakteristisch für die Rk. angesehen werden. Die Prüfung vollführte Vf. in 1105 Krankheitsfällen verschiedenster Art, er verwertet seine Resultate für klinisch-diagnostische Zwecke. Das Eintreten der Rk. vermag namentlich bei Fällen von Phthise und Typhus wichtige Anhaltspunkte zu liefern. Die Toxine, welche bei den Infektionskrankheiten sich bilden, bedingen das Auftreten der Rk. nicht, ebensowenig die Gegenwart von Peptonen im Harn oder von Antitoxinen. Wahrscheinlich hängt ihr Zustandekommen mit der Anwesenheit eines uns unbekannten Zersetzungsprod. von Zelleiweißsubstanzen her. (Wien. klin. Wchschr. **11**. 703—9. Krakau.) Proskauer.

N. Umikoff, *Die Diazoreaktion im Harne der Säuglinge.* Im Harne von gesunden Säuglingen fiel die Ehrlichsche'sche Diazork. stets negativ aus. Für eine ganze Reihe von Krankheiten hat Vf. folgendes Verhalten festgestellt. Die Körpertemperatur

hat keinen Einfluſs auf das Zustandekommen der Rk. Einige Zeit vor dem Tode tritt bei den Säuglingen, unabhängig von der Art der Erkrankung, Diazork. im Harn auf. Bei Erysipel und Morbillen ist diese Rk. regelmäſsig vorhanden, manchmal schon im Prodromalstadium, mit der Intensität dieser Krankheiten zunehmend; bei katarrhalischer Pneumonie, Diphtherie, Ekzema, Erythema, Lues congenita, Coryza, Otitis, Lymphadenitis, Cat. gastro-intest. ac., Colitis, Varicellen ist die Rk. in der Regel negativ. (Jahrb. f. Kinderheilk. **46**; Wien. klin. Wchschr. **11**. 737.) PROSKAUER.

Waldvogel, *Ein Beitrag zur Wirkung der optisch-aktiven β-Oxybuttersäure u. ihrer Salze.* Vf. hat die zu seinen Verss. benutzte β-Oxybutters. direkt aus dem Harn eines schweren Diabetikers nach dem Verf. von TOLLENS hergestellt. Die Verss. mit der S. waren Fütterungs- u. Injektionsverss. Aus den mitgeteilten Resultaten geht eine spezifische Giftwirkung der genannten S. nicht hervor. Die Resultate stimmen mit den von STERNBERG erhaltenen überein. (VIRCHOW's Arch. **152**. Hft. 2). Durch Injektion des Natronsalzes gelang es, dem Koma wenigstens annähernd vergleichbare Zustände bei Fröschen und Mäusen hervorzurufen. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **19**. 845—47. Göttingen.) PROSKAUER.

Schreiber und **Waldvogel**, *Über eine neue Albumosemilch.* Vff. haben durch Verss. zunächst festgestellt, daſs durch Zusatz einer verhältnismäſsig geringen Menge Albumose zur Milch die Menge des verdauten Milcheiweiſses sehr vergröſsert wird. Zu den Verss. wurde Caseose benutzt. Auf Grund dieser Ergebnisse stellen Vff. drei Sorten von Albumosemilch her, und zwar für Kinder verschiedenen Alters:

	Nr. I. (1—3 Monate)	Nr. II. (3—6 Monate)	Nr. III. (von 6 Mon. ab)
Milch (abgerahmt)	350	480	720
Rahm	300	280	280
Wasser	350	240	—
Milchzucker	20	15	—
Caseose	3,2	2,4	1,6

Preis für Nr. I. 40 Pfg., für Nr. II. 35 Pfg. und Nr. III. 30 Pfg. pro Liter. Bei einem kranken Kinde haben Vff. mit obiger Milch gute Ernährungserfolge erzielt. (Dtsch. med. Wchschr. **24**. 505—6. Göttingen.) PROSKAUER.

Richard Benjamin, *Über die klinische Verwendbarkeit der Lehmann'schen jodometrischen Zuckerbestimmung.* Das LEHMANN'sche Verf. gründet sich auf die von DE HAËN empfohlene jodometrische Bestimmung des Kupfers (Stzg. d. phys.-med. Ges. Würzburg 11/3.; C. **97**. II. 233, und RIEGLER, Z. anal. Ch. **37**. Heft 1; C. **98**. I. 800). Vf. hat dieses Verf. einer Nachprüfung unterworfen u. an einer Reihe von diabetischen Harnen kontrolliert. Die Methode erwies sich als genau u. für wissenschaftliche Zwecke brauchbar. Für den Praktiker, der die Unters. in kurzer Zeit mit möglichst wenig Aufwand ausführen soll, ist dieselbe sehr zu empfehlen. (Dtsch. med. Wchschr. **24**. 551—52. II. med. Univ.-Klinik. Berlin.) PROSKAUER.

Ludwig Aldor, *Besitzt das Pepsin eine antizymotische Kraft gegenüber den Gärungen des Magens?* Die Unterss., welche Vf. zur Erörterung dieser Frage angestellt hat, betreffen die beiden Punkte, ob es gelingt, durch Zusatz steigender Mengen von Pepsin zu einer mit Bact. acidi lactici (HÜPPE) geimpften, 5%igen Traubenzuckerbouillon die Milchsäuregärung zu hemmen u. bei Magensäften, welche eine niedrige Acidität, aber normale oder annähernd normale Mengen von Pepsin enthalten, bei Ggw. von genügenden Mengen von Gärungserregern und Gärungssubstrat auf dem Wege der protahierten Brutofengärung Milchsäuregärung zu er-

zeugen. Die Resultate der einzelnen Verss. zeigten, daſs die Möglichkeit für die B. von Milchs. in künstlichen Gemischen und in nativen Magensäften, welche groſse Pepsinmengen enthalten, gegeben ist, wenn nur neben den sonst notwendigen Vorbedingungen die Acidität des Mageninhaltes entsprechend niedrig ist. In Übereinstimmung mit anderen Autoren spricht daher Vf. dem Pepsin, selbst wenn es in groſsen Mengen vorhanden ist, einen entwickelungshemmenden Einfluſs auf Milchs. bildende Bakterien ab. In denjenigen Fällen, wo bei Fehlen freier Salzs. und bei Ggw. von hohen Werten für gebundene Salzs. Milchsäuregärung trotz hochgradiger Stagnation vermiſst wird, ist es völlig gerechtfertigt, groſsen Mengen gebundener Salzs. eine die Milchsäuregärung schädigende Kraft beizumessen. Das Pepsin besitzt also keinen ausschlaggebenden, der Salzsäurewirkung irgendwie gleichwertigen Einfluſs auf die bakteriellen Gärungen des menschlichen Magens. (Berl. klin. Wchschr. 35. 638—40. 665—68. III. med. Klinik. Berlin.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Maurice Lucas, *Bestimmung des Sauerstoffs im Kupfer.* Kupfer enthält immer O zum gröſsten Teil in Form von Cu_2O. Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des Kupfers erhitzt man das Kupfer in H-Strom und bestimmt den Gewichtsverlust oder behandelt das Kupfer mit $AgNO_3$ und bestimmt das Cu im Rückstande. Nach HAMPE (Z. anal. Ch. **13**. 188; C. **74**. 536) wird durch Einw. von $AgNO_3$ das Cu gel. und das Oxydul in basisches Kupferacetat verwandelt. Vf. modifiziert die HAMPE'sche Methode in folgender Weise. 1 g Kupfer in Streifen von ca. 0,15 mm Dicke wird mit 120 ccm einer 5%igen neutralen $AgNO_3$-Lsg. im Vakuum 15 Stdn. lang behandelt, Rückstand durch ein Asbestfilter abfiltriert, nochmals 2 Stdn. in gleicher Weise behandelt, bis kein Cu mehr gel. wird. Dann wird filtriert, Rückstand sorgfältig mit HNO_3 gewaschen, durch Lsg. in HCl das Ag abgeschieden, das Cu elektrolytisch bestimmt und das Gewicht desselben mit 1,689 multipliziert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 795—99. 5/9.) HESSE.

Walther Feld, *Die quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoff, schwefliger und unterschwefliger Säure.* Die unten beschriebenen Verff. sollen bei gröſster Genauigkeit in einfacherer Weise zum Ziele führen wie die Methoden von AUTENRIETH u. WINDAUS (Z. anal. Ch. **37**. 291; C. **98**. II. 377). — a. Bestimmung der Sulfide. In W. l. Sulfide lassen sich durch CO_2 unter Entw. von H_2S zers., bei in W. unl. Sulfiden versagt das Verf. jedoch. Kocht man dagegen eine auch nur Spuren von Sulfid enthaltende Substanz, die man zuvor mit W. gel. oder angerührt hat, mit konz. $MgCl_2$-Lsg. und leitet CO_2 durch die sd. Fl., so entweicht H_2S so vollständig, daſs mit J in der zurückbleibenden Fl. keine Rk. mehr bemerkbar ist. Die Rk. vollzieht sich wie folgt:

$$2MgCl_2 + 2Na_2S + 2H_2O = Mg(SH)_2 + Mg(OH)_2 + 4NaCl.$$

$Mg(SH)_2$ giebt schon k. teilweise H_2S ab, beim Sd. vollständig, besonders wenn man noch CO_2 einleitet:

$$Mg(SH)_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H_2S;$$
$$Mg(OH)_2 + CO_2 = MgCO_3 + H_2O.$$

Der App., der auch zur Bestimmung von SO_2 u. $H_2S_2O_3$ benutzt wird, besteht aus einem Erlenmeyerkolben von 300—350 ccm Inhalt. Der doppelt durchbohrte Gummistopfen trägt ein Hahntrichterrohr, das bis auf den Boden des Kolbens geht und oben durch einen Stopfen mit CO_2-Einleitungsrohr verschlossen ist; die andere Bohrung hält ein Gasableitungsrohr, das mit vier GEISSLER'schen Kaliapp. u. einer Saugflasche verbunden ist. Der 1. Kaliapp. ist leer, der 2. u. 3. mit $^1/_{10}$ N.-J-Lsg.,

der 4. mit $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$-Lsg. beschickt. Die Saugflasche dient zur Regelung der CO_2-Zufuhr. — Nach der Zus. des App. wird der Glashahn des Trichterrohrs geschlossen, der Aspirator in Betrieb gesetzt u. die Trichterröhre im Kolben bis einige Millimeter über das Flüssigkeitsniveau gezogen und so lange CO_2 durch den App. geleitet, bis 1 l W. aus der Saugflasche abgelaufen ist. Versäumt man diese Vorsichtsmaßregel, so scheidet sich in der 1. Vorlage leicht S aus zers. H_2S ab. Alsdann schiebt man das Trichterrohr wieder bis auf den Boden des Kolbens, füllt den Trichter mit der Zers.-Fl. und sd. unter Durchleiten von CO_2, das selbstverständlich rein sein muß. Zur Prüfung der Methode diente reinstes *Bariumhydroxysulfid*, $BaSOH + 5H_2O$, das wie folgt bereitet wird: Man trägt 200 g gepulvertes, 80% BaS enthaltendes Rohschwefelbarium in 1 l sd. W. ein, filtriert, läßt auskryst., kryst. noch zweimal aus sd. W. um, wäscht mit ausgekochtem k. W. und preßt die Krystalle zwischen Fließpapier ab. Schließlich wird das an der Luft leicht zers. Salz im Strome von gereinigtem H völlig getrocknet. Zur Titerstellung wägt man 0,5 g Salz ab, l. in (ausgekochtem) W., gibt die Lsg. in den Kolben, verdrängt die Luft durch CO_2, läßt dann 20 ccm 25%ig. $MgCl_2$-Lsg. (D. 1,22) ein und sd. unter Durchleiten von CO_2 $^1/_4$ Stde. lang. Darauf entfernt man die Flamme und leitet noch $^1/_4$ Stde. CO_2 durch den App., um dann den Inhalt der Vorlagen zurücktitrieren:

$$\text{I. } BaS + MgCl_2 + CO_2 + H_2O = BaCl_2 + MgCO_3 + H_2S;$$
$$\text{II. } H_2S + 2J = 2HJ + S.$$

Die Reinheit des $BaSOH \cdot 5H_2O$ läßt sich auch durch Überführen in $BaSO_4$ oder direktes Titrieren mit Phenolphtaleïn als Indikator prüfen.

b. Bestimmung von SO_2. Hier zers. man die Sulfitlsg. mit HCl statt mit CO_2 und $MgCl_2$ und verfährt im übrigen wie bei der Sulfidbestimmung:

$$\text{I. } Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2;$$
$$\text{II. } SO_2 + 2J + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Die Dest. liefert ebenso genaue Resultate wie die direkte Titration mit $^1/_{10}$ N.-J-Lsg. und muß bei Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat angewendet werden.

c. Bestimmung von $H_2S_2O_3$. Alle niederen Oxydationsstufen des S werden bekanntlich durch nascierenden H in H_2S verwandelt. Oxydiert man Thiosulfat mit J zu Tetrathionat:

$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$$

u. reduziert die $Na_2S_4O_6$-Lsg. im Destillationskolben mit Al-Spänen u. HCl (D. 1,19), so tritt glatt folgende Rk. ein:

$$Na_2S_4O_6 + 2HCl + 6Al = 2NaCl + 3Al_2O_4 + 6H_2O + 4H_2S;$$
$$4H_2S + 8J = 8HJ + 4S.$$

1 ccm bei der Dest. verbrauchter $^1/_{10}$ N.-J-Lsg. zeigt 0,25 ccm $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$-Lsg. = 0,003 95 g $Na_2S_2O_3$ an. Al wird in Form von 2 qcm-Blechstücken, die zusammengerollt werden, angewendet.

d. Nachweis und Bestimmung von $H_2S_2O_3$ neben SO_2. Man titriert das Salzgemisch mit J bis zur Blaufärbung und reduziert das aus $Na_2S_2O_3$ entstandene $Na_2S_4O_6$ mit Al und HCl zu H_2S, der nach a. bestimmt wird.

e. Nachweis u. Bestimmung von SO_2 neben $H_2S_2O_3$. Das Verf. stützt sich auf das verschiedene Verhalten von Sulfiten u. Thiosulfaten gegen $HgCl_2$. Thiosulfat wird wie folgt zersetzt:

$$Na_2S_2O_3 + HgCl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + HgS + 2HCl.$$

Auf Sulfite wirkt $HgCl_2$ nicht ein. Man versetzt das Sulfit-Thiosulfatgemisch mit $HgCl_2$, darauf mit HCl u. sd.; fängt man das entwickelte Gas in $^1/_{10}$ N.-J-Lsg.

auf, so wird nur so viel J in Jodid verwandelt, als dem Sulfit entspricht. Das Verf. folgt also b.

f. Bestimmung von Sulfiden, Sulfiten u. Thiosulfaten nebeneinander. Das Sulfid wird nach a. bestimmt, alsdann setzt man zu dem erkalteten Kolbeninhalt $HgCl_2$ und destilliert zur Bestimmung von Sulfit mit HCl. Endlich behandelt man eine frische abgewogene Menge des Gemisches mit $^1/_{10}$ N.-J-Lsg. bis zur Blaufärbung, füllt in den Destillierkolben Al-Blechstücke ein u. destilliert mit HCl unter Durchleiten von CO_2, anfangs in der Kälte, später unter schwachem Erhitzen.

g. Quantitative Bestimmung von Alkali- und Erdalkalisulfiden, -polysulfiden, -sulfiten und -thiosulfaten nebeneinander bei Ggw. von freiem S u. Metallsulfid. 1. Freier S. Man extrahiert mit CS_2 u. verdampft die CS_2-Lsg. im tarierten Kolben. — 2. H_2S. In der nach 1. behandelten Substanz wird H_2S durch Dest. mit $MgCl_2$ und CO_2 nach a. bestimmt. H_2S kann aus Monosulfid, Polysulfid, Hydroxysulfid und Hydrosulfid herrühren. — 3. Polysulfid-S. Scheidet sich bei der Dest. mit $MgCl_2$ und CO_2 fein verteilt aus und wird durch Extraktion des Kolbeninhaltes von 2. mit CS_2 bestimmt. Bei Ggw. von Sulfiten in der Lsg. kann ein Teil des ausgeschiedenen Polysulfid-S Sulfit in Thiosulfat umsetzen. — 4. FeS. Der Rückstand von 3. wird mit J oxydiert u. der ausgeschiedene S mit CS_2 extrahiert und gewogen. — 5. Thiosulfat. In dem Rest von 4., oder in frischer Einwage nach Oxydation mit J, bestimmt man Thiosulfat nach c. Bei Ggw. von Polythionaten fällt das Resultat zu hoch aus. — 6. SO_2. In Lsgg. von freiem S in Polysulfid und Thiosulfat kann Sulfit nicht zugegen sein, da sich S mit Sulfit in Thiosulfat verwandeln würde. Bei festen Salzen versetzt man diese mit $HgCl_2$, wodurch alle bis auf das Sulfit zers. werden; durch Dest. mit HCl ermittelt man dann SO_2 nach b. (Chem. Ind. **21**. 372—80. Sept.) Hefelmann.

H. Fresenius u. H. Bayerlein, *Zum Nachweis des Perchlorats im Chilesalpeter.* Vff. knüpfen an die Arbeit van Breukeleveen's (Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 94; C. **98**. I. 960) an und schlagen folgende Ausführungsweise der Perchloratprobe vor: 10—20 g einer guten Durchschnittsprobe von Chilesalpeter werden in der gleichen Menge W. w. gel. u. h. filtriert. Von dem klaren Filtrat bringt man 4—6 Tropfen auf einen Objektträger, setzt ein paar Kryställchen Rubidiumchlorid zu, die sich schnell l., u. färbt die Fl. durch Zusatz von $KMnO_4$-Lsg. deutlich weinrot. Hierauf wird die Fl. auf dem Objektträger über kleiner Flamme verdunstet, bis sich am Rand ca. 4 mm breite Krystallkrusten bilden und beim Entfernen des Objektträgers von der Flamme in dem noch fl. Tl. des Präparats kleine, einzelne Kryställchen entstehen. Nun beobachtet man u. Mikr. das Fortschreiten der Kryst. im innersten Tl. des Präparats. Bei Ggw. von Perchlorat finden sich neben schönen, farblosen $NaNO_3$-Kryst. tiefrotviolett gefärbte Kryst. von $RbClO_4$ in Form abgestumpfter Stäbchen, die oft sternförmig gruppiert sind; ferner finden sich an beiden schmalen Seiten zugespitzte Rechtecke und endlich zum größten Teil äußerst charakteristische Krystallskelette. Bei größerem Perchloratgehalte erscheinen die $RbClO_4$-Kryst. nach ganz kurzer Zeit, bei sehr geringem Gehalt oder bei Spuren muß man unter der Lampe weiter verdunsten, bis alle Fl. verdunstet ist. Die am Rande in den dichten Krystallkrusten auftretenden roten Kryst. dürfen zur Schätzung des Perchloratgehalts nicht herangezogen werden. Vff. konnten noch 0,2% Perchlorat mittels obiger Probe nachweisen. (Z. anal. Ch. **37**. 500—4. Sept. Wiesbaden. Lab. v. Fresenius.) Hefelm.

Bourget, *Ein Reagenspapier zur Bestimmung von Jodsalzen im Speichel und im Harn.* Dem Vf. ist es hauptsächlich darum zu thun, die Resorptionsfähigkeit des Darmes für Jodverbb. (Jodoform) festzustellen, sobald dieselben in Glutoidkapseln eingegeben worden sind. Eine Jodoform haltende Glutoidkapsel wird ihren Inhalt nicht eher entleeren, als bis die Umhüllung durch den Darmsaft zerstört ist;

das hierauf resorbierte Jod erscheint sofort im Speichel oder Harn. Zum Nachweis des Jods bedient man sich eines Filtrierpapiers, das in eine 5%ige Lsg. von gekochtem Stärkemehl getaucht und dann getrocknet ist. Man teilt es hierauf in Quadrate von 5 cm Größe mittels Bleistiftstrichen u. läßt auf die Mitte jeden Quadrats 2—3 Tropfen einer 5%ig. Lsg. von Ammoniumpersulfat fallen; schließlich trocknet man unter Ausschluß des Tageslichtes. Das so hergestellte Papier giebt, wenn man es in eine auch nur Spuren von Jod enthaltende Lsg. taucht, eine intensiv blaue Farbe. Um nun die Resorptionsfähigkeit des Darmes zu prüfen, giebt man dem Individuum eine Jodoform enthaltende Glutoidkapsel. Auf dem ersten Quadrat des Reagenspapieres wird der Zeitpunkt angegeben, wenn die Kapsel genommen wurde, auf den folgenden Quadraten der Moment der aufeinanderfolgenden Unterss. des Speichels auf Jod. Der Kranke hat alsdann nur stündlich oder zweistündlich auf das betreffende Quadrat zu speien, um eine graphische Darst. der Darmresorption zu erhalten.

Reagenspapiere mit Natrium- oder Kaliumpersulfat erwiesen sich weniger empfindlich, als die mit dem Ammoniumpersulfat hergestellten, welche letzteren schon mit Lsgg. von 0,05 mg Jodkali eine deutliche Farbenrk. geben. (Therap. Monatsh. 12. 440—41. Lausanne.) PROSKAUER.

E. Bohlig, *Über eine neue Bestimmungsmethode der Salpetersäure.* Das Verf. beruht auf der Zers. der Nitrate in trockner Form durch konz. H_2SO_4 u. Einw. der frei werdenden HNO_3 auf HCl in folgender Weise:

$$2HNO_3 + 6HCl = 4H_2O + 6Cl + 2NO.$$

Das frei werdende Cl wird durch Ferrocyankalium u. Rücktitrieren mit $KMnO_4$-Lsg. gemessen u. daraus N_2O_5 berechnet. — Man verdampft die Nitratlsg., die Chloride enthalten muß, in einem Erlenmeyerkölbchen auf einer Eisenplatte, zuletzt bei unter-

Fig. 52.

Fig. 53.

gelegtem Drahtnetz zur Trockne, läßt dann behutsam einige Kubikzentimeter reine konz. H_2SO_4 zufließen u. bewegt das Kölbchen so, daß der Inhalt eine homogene M. bildet. Unmittelbar nach dem H_2SO_4-Zusatz setzt man einen angefeuchteten, doppelt durchbohrten Gummistopfen mit 2 kurzen Glasröhrchen auf (Fig. 52), die am anderen Ende einen gleichen Gummistopfen tragen, der zum Verschluß eines

bereit stehenden, passenden zweiten Kölbchens dient, in das man 80—100 ccm W. gegeben hat. Nachdem im ersten Kölbchen die Gasentw. beendet ist, bringt man durch Schräghalten den anderen Stopfen mit dem bereit stehenden Wasserkölbchen in dichte Verb., stellt den App. auf den Tisch, so daſs das ganze W. des oberen Kölbchens sich auf die schwefelsaure Lsg. ergieſst (Fig. 53). Durch Schütteln und Umdrehen des App. bringt man die Gase zur Absorption. Bei Ggw. von HNO_3 erhält man starke Jodstärkerk. Wendet man statt W. zum Verd. u. Absorbieren gemessene Voll. Ferrocyankaliumlsg. an, so kann man nach beendeter Absorption den Überschuſs an Ferrolsg. mit $KMnO_4$-Lsg. zurücktitrieren u. nach folgenden Gleichungen den N_2O_5-Gehalt, z. B. im Trinkwasser, berechnen:

$$\text{I. } 2(K_4FeCy_6 + 3H_2O) + 2Cl = 2KCl + K_6Fe_2Cy_{12} + 3H_2O;$$
$$\text{II. } 2HNO_3 + 6HCl = 4H_2O + 6Cl.$$

Hieraus folgt: $\frac{2(HNO_3)}{3} + 2HCl = 2Cl$ oder $= \frac{KMnO_4}{2,5}$. Als N.-Lagg. verwendet man folgende: 1. 4,39 g $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ auf 1 l; — 2. 0,21 g KNO_3 auf 1 l; — 3. 1,26 g $KMnO_4$ auf 1 l. (Z. anal. Ch. **37**. 498—501. Sept.) HEFELMANN.

Maercker, *Thomasmehlanalyse.* Auf Veranlassung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche wurden von 19 verschiedenen Stationen Prüfungen der BÖTTCHER'schen abgekürzten Citratfällung (Chem. Ztg. 21. 168; C. **97**. I. 666) gegenüber der WAGNER'schen Molybdänmethode (Chem. Ztg. 19. 1419; C. **95**. II. 661) angestellt. Es werden die vergleichenden Unterss. von 697 Thomasmehlen mitgeteilt. Es wird, da die Ergebnisse eine groſse Übereinstimmung nach beiden Methoden zeigen, folgender Beschluſs vom Verbande gefaſst: Die direkten Ausfällungsmethoden bei Bestimmung der citratl. Phosphors. in Thomasschlackenmehlen nach BÖTTCHER-WAGNER oder NAUMANN für zulässig zu erklären, jedoch anheimzugeben, in den Attesten zu bemerken, nach welcher Methode die Ausfällung vorgenommen wurde. Maſsgebend in Streitfällen bleibt ausschlieſslich die von WAGNER für die Bestimmung der citratl. Phosphors. in Thomasmehlen ausgearbeitete Molybdänmethode. (Landw. Vers.-Stat. **51**. 17—34. Berlin. Verhandlungen der XI. Hauptvers. d. Verb. Landw. Vers.-Stat. im Deutschen Reiche.) HAEFCKE.

Heinrich Paweck, *Zwei elektrolytische Zinkbestimmungen.* VORTMANN hat vorgeschlagen, die elektrolytische Zinkbestimmung so auszuführen, daſs der Lsg. eine gewogene Menge Quecksilberchlorid zugesetzt wird, so daſs sich das Zink mit dem Quecksilber als Amalgam ausscheidet u. in dieser Form bequemer gewogen werden kann. Ein Nachteil dieser Methode ist die Wägung und Umrechnung des Quecksilberchlorids, sowie der Umstand, daſs bei Anwendung einer Platinkathode deren Oberfläche in Platinmohr verwandelt wird, wodurch ziemlich beträchtliche Platinverluste verursacht werden. Der Vf. vermeidet beide Übelstände dadurch, daſs er eine gewogene amalgamierte Zink- oder Messingelektrode anwendet, ohne ein Quecksilbersalz der Lsg. zuzufügen. Es erwies sich nach mehrfachen Verss. zweckmäſsig, die amalgamierten Kathoden in Drahtnetzform zu benutzen, weil hierbei sich das Amalgam am besten ausscheidet. Es wird durch diese Form verhindert, daſs sich Wasserstoffblasen an der Unterseite der Kathode festsetzen und dort die Abscheidung von schwammigem Zink veranlassen. Man benutzt Messingdrahtnetz in Form kreisförmiger Scheiben von 6 cm Durchmesser, von denen zwei an einem Messingstab in einem Abstande von 12 mm befestigt werden. Die Scheiben werden gereinigt, durch Elektrolyse einer Sublimatlsg. mit 0,6 g $HgCl_2$ mit Quecksilber überzogen, mit A. und Ä. gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Elektrolyt enthielt das Zinksalz, Seignettesalz und Alkali. Die Spannung war 2,65—3,6 Volt, die Stromstärke 0,1 bis 0,5 Ampère, die Resultate der Beleganalysen sind gut. Das Amalgam ist fein kry-

stallinisch und läfst sich, wenn man nicht zu scharf spritzt, gut abwaschen. Man trocknet bei 30—40°.

Bei Anwendung einer Messingdrahtnetzelektrode kann man auch ohne Amalgamierung das Zink in gut haftender Form aus saurer Lsg. vollständig niederschlagen. Die Spannungen waren 3,4—3,55 Volt, die Stromstärke 0,3—0,7 Ampère, die Temperatur gewöhnliche oder 50—60°. Eine vollständige Trennung des Zinks vom Eisen konnte bisher nach dieser Methode nicht ausgeführt werden. Der Vf. glaubt, dafs ganz allgemein Drahtnetzelektroden sich für Elektroanalysen gut eignen, dafs aber auch das Material der Elektroden eine wichtige Rolle spielt. (Österr. Z. Berg-Hütt. **46**. 570—73. 17/9. Leoben. Bergakademie; Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

E. D. Campbell und **E. C. Champion**, *Elektrolytische Bestimmung des Zinns in Zinnerzen.* Die Bestimmung des Zinns läfst sich am besten elektrolytisch aus der Lsg. des oxalsauren Ammoniumdoppelsalzes ausführen, doch war es nach der bisherigen Methode nötig, um zu dieser Lsg. zu gelangen, das Zinn erst als Metazinns. zu isolieren. Diesen Übelstand vermeiden die Vff. auf folgende Weise. 1 g des Erzes wird mit 5—6 g einer Mischung gleicher Teile Soda und Schwefel 1 Stde. lang bei voller Rotglut geschmolzen. Dies geschieht, um Oxydation zu vermeiden, in einem bedeckten Porzellantiegel, der in einem zweiten ebensolchen steht. Das Sulfostannat wird in 40—50 ccm h. W. gel., die Lsg. filtriert und der Rückstand noch einmal in gleicher Weise geschmolzen. Zu den vereinigten Lsgg. fügt man Salzs, bis zur schwach sauren Rk. u. Fällung des Zinnsulfids, kocht zur Verjagung des H_2S, fügt noch 10 ccm Salzs. (D. 1,20) hinzu u. trägt langsam Natriumperoxyd (2—3 g) ein, bis eine klare Lsg. entstanden ist. Dieselbe wird 2—3 Minuten gekocht, von ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, bis zum Entstehen eines bleibenden Nd. mit Ammoniak und dann mit 50 ccm einer 10%igen Lsg. von saurem Ammoniumoxalat versetzt. Aus dieser Lsg. läfst sich das Zinn mit einem Strom von ND_{100} = 0,1 Amp. und einer Spannung von 4 Volt. über Nacht gut abscheiden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 687—90. Sept. [21/6.] Ann. Arbor. Lab. of analyt. Chem. Univ. of Michigan.) POSNER.

E. Sellier u. **A. Vivien**, *Bestimmung der Gesamtacidität im Wein.* Zur Bestimmung der Acidität im Prefs- u. Diffusionssaft der Zuckerfabriken hat G. BRUHNS (Centralbl. f. d. Zucker-Ind. d. Welt **1897**. 155) ein Verf. vorgeschlagen, das auf der Titration der mit neutralem Pb-Acetat entfärbten und mit Na_2SO_4 wieder entbleiten Säfte unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator beruht. Diese Methode empfehlen Vff. für die Bestimmung der Gesamtacidität im Wein. — Pb-Acetatlsg. 300 g neutrales Pb-Acetat im l. Die filtrierte Lsg. setzt nach einigen Tagen einen geringen Nd. ab, der nicht weiter stört. — Na_2SO_4-Lsg. Gesättigte Lsg. — Falls die Pb-Acetatlsg. nicht völlig neutral ist, wird folgender Blankovers. angestellt: Man versetzt 100 ccm W. mit 10 ccm Pb-Acetatlsg., entnimmt 50 ccm, fällt diese mit 5 ccm Na_2SO_4-Lsg., filtriert und titriert 25 ccm nach Zusatz von 5 Tropfen nicht neutralisierter alkoh. Phenolphtaleïnlsg. (1 : 30) mit $^1/_{10}$N.-NaOH-Lsg. bis zur bleibenden Rosafärbung. Dieser Alkaliverbrauch ist bei den eigentlichen Titrationen stets in Abzug zu bringen.

Weintitration. Man versetzt 100 ccm Wein mit 10 ccm Pb-Acetatlsg., schüttelt um u. filtriert. CO_2 des Weins ist vorher durch Schütteln oder im Vakuum zu entfernen. Zu 50 ccm des klaren Filtrats fügt man nur 5 ccm Na_2SO_4-Lsg., mischt gut durch u. filtriert. 25 ccm des nur schwach gefärbten Filtrats giebt man in eine geräumige Krystallisierschale, fügt 5 Tropfen obiger Phenolphtaleïnlsg. hinzu u. titriert zunächst bis zu dem Umschlag des Weinfarbstoffs in Grün, notiert diesen Punkt u. fährt dann fort mit dem Alkalizusatz bis zur bleibenden Rosafärbung. Zieht man den Verbrauch des blinden Vers. ab u. multipliziert die Differenz mit 48,4, so erhält

man den Verbrauch in $^1/_{10}$N.-NaOH für 1 l Wein, den Vff. auf H_2SO_4 oder Weins. umrechnen. — Die Differenz im Alkaliverbrauch bis zum Umschlag in Rot und in Grün soll eine Funktion des vorhandenen Weinfarbstoffs sein. Vergleichende Vers. nach der Tüpfelmethode mit Lackmuspapier und der direkten Titration mit Phenolphtaleïn gegenüber obigem Verf. von BRUHNS weisen nur annähernde Übereinstimmung auf; schon in der zweiten Dezimale treten Differenzen bis zu 6 Einheiten auf. (Ann. Chim. anal. appl. **3**. 304—7. Sept.) HEFELMANN.

Arthur Bornträger, *Über die Bestimmung der Weinsäure neben Citronensäure.* Vf. knüpft an seine jüngste Mitt. über den gleichen Gegenstand bei der Analyse von Citronenkonserven an (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1898**. 225; C. **98**. I. 1076) und greift zum Teil auf die WARINGTON'sche (J. Chem. Soc. London **28**. 973), von GROSJEAN (J. Chem. Soc. London **35**. 341) und von ihm (Z. anal. Ch. **25**. 327; **26**. 699) modifizierte Methode zur Bestimmung der Weins. in Weinhefen u. Weinsteinen zurück. In Ergänzung dieser über 10 Jahre zurückliegenden beiden letzten zitierten Arbeiten unters. Vf., ob auch bei Abwesenheit von K-Oxalat u. bei Ggw. wechselnder Mengen von K-Citrat sich befriedigende Resultate ergeben würden. Um zu sehen, ob sich auch geringe Mengen Weins. neben viel Citronens. nach dem Verf. (Z. anal. Ch. **26**. 699) bestimmen lassen, wandte Vf. nur 0,5 u. 1 g K-Ditartrat an. (Später ist immer von 0,5—4 g K-Ditartrat die Rede, so dafs hier wohl ein Druckfehler vorliegt. Der Ref.) Mit KOH-Lsg. h. neutralisierte Gemische von 0,5—5 g Citronens., 0,5—4 g K-Ditartrat und 5 g KCl wurden auf ca. 50 ccm gebracht und durch 5 g Citronens. in 50%ig. Lsg. zers., worauf am folgenden Tage vollständig mit der mit K-Ditartrat gesättigten u. zuletzt mit einer reinen 10%ig. KCl-Lsg. gewaschen, der Nd. mit $^1/_{10}$ oder $^1/_1$ N.-Lauge titriert wurde. Bei Ggw. von 1 g Weins. oder K-Ditartrat neben 0,5—2 g Citronens., ferner bei 2 g Weins. neben 0,5—4 g Citronens., sowie bei 4 g Weins. neben 3—5 g Citronens. in Form der neutralen K-Salze wurden durch Ausfällen mit 5 g Citronens. ziemlich gute Resultate erhalten. Weitere Vers. lehrten, dafs man ähnlich befriedigende Ergebnisse erlangt, wenn man zum Ausfällen nur 3 g Citronens. benutzt. Liegen die gefundenen Mengen Weins. u. Citronens. nicht innerhalb vorstehender Grenzen, so kann man ein entspr. kleineres Vol. der Lsg. anwenden und eine angemessene Menge Citronens. zufügen. Sind weniger als 1 Tl. Weins. auf 2 Tle. Citronens. zugegen, so ist das Verf. nicht mehr anwendbar, bezw. nur nach Zusatz entspr. abgewogener Mengen von K-Ditartrat. — Schliefslich empfiehlt Vf., bei Bestimmung der Weins. in Hefen u. Weinsteinen nach dem Verf. von WARINGTON-GROSJEAN, sowie bei der Bestimmung von Weins. neben Citronens. nach obigem Verf. zu versuchen, die Ausfällung des K-Ditartrats durch Essigs. statt durch Citronens. vorzunehmen. (Z. anal. Ch. **37**. 477—85. Sept.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

E. D. Campbell und **Wm. E. Hartman**, *Über den Einfluſs des Siliciums auf die Lösungswärme des Kohlenstoffgufseisens.* Bekanntlich ändert das Gufseisen mit der Temperatur im Stichofen seine Farbe, bis bei einer bestimmten Temperatur das silberige Eisen entsteht; in diesem Stadium findet eine plötzliche Änderung in Aussehen und Eigenschaften des Eisens statt. Möglicherweise ist diese Änderung abhängig von der Form, in welcher das Silicium sich befindet. Die Vff. untersuchen, ob sich aus dem thermo-chemischen Verhalten Nutzen für diese Ansicht ergeben. Die kalorimetrischen Bestimmungen wurden durch Lösen in einer Kupferammoniumchloridlsg. von der Zus. $(NH_4Cl)_2CuCl_2 : 50\,H_2O$ + 0,84% HCl. Es ergaben sich folgende Thatsachen: Wenn infolge einer genügend hohen Temperatur bei der B. des Eisens oder infolge eines mäfsigen Siliciumgehalts (ca. 1,4%) fast alle Kohle sich

in graphitischer Form befindet, so ist die durch die Oxydation des Siliciums entwickelte Wärme proportional der Siliciummenge. Wenn infolge niedriger Temperatur und niedrigen Siliciumgehaltes die Kohle hauptsächlich in gebundener Form vorhanden ist, so ist die entwickelte Wärme stark vermindert, weil viel Wärme zur Zers. der Verbb. von Kohle und Eisen oder Kohle, Eisen und Silicium oder auch Kohle und Silicium verbraucht wird. Die Verb. von Silicium und Eisen mufs eine sehr hohe Bildungswärme haben, und zwar als Minimum:

$$Si + Fe_n = SiFe_n + 14\,900 \text{ Kal.}$$

Wenn der Siliciumgehalt so hoch ist, dafs er etwa der Formel $SiFe_2$ entspricht, so ist die Verb. in der Kupferammoniumchloridlsg. unl. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 690—95. Sept. [8/8.] Lab. of analyt. Chem. Univ. of Michigan.) Posner.

Otto Rosauer, *Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Lanolinum anhydricum (Liebreich) und Adeps lanae (B. J. D.).* Die Bestimmung der D. führte Vf. mit einem dem Zawalkiewicz'schen App. (Monatshefte f. Chemie **15**. 132; C. **94**. I. 987) nachgebildeten aus. Er fand die D. von Lanolinum anhydr. (niedriger schm.) bei 17° zu 0,944 96 und 0,944 84, bei 18° zu 0,946 74 und 0,944 87, im Mittel zu 0,945 36, diejenige von Adeps lanae (höher schm.) bei 16° zwischen 0,942 46 bis 0,943 29 und bei 17° zu 0,941 37, im Mittel zu 0,942 73. (Therap. Monatsh. **12**. 437 bis 439. Chem. Univ.-Lab. d. Prof. Weidel. Wien.) Proskauer.

Karl Ullmann, *Bemerkungen zur „Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Lanolinfette"*. Vf. erwähnt im Anschlufs an die Mitteilung Rosauer's (s. vorst. Ref.), der auf seine Veranlassung die Bestimmungen der D. von Lanolin und Adeps lanae ausgeführt hat, dafs er bereits 1889 zu seinen Bestimmungen der D. von Lanolinfetten einen ähnlichen App. benutzt hat, wie Zawalkiewicz (Wien. med. Wchschr. **1889**. Nr. 24—26). Damals wurde D. von 10 Proben Lanol. anhydr. zu 0,956 gefunden. (Therap. Monatsh. **12**. 439—40. Wien.) Proskauer.

C. Dreher, *Über die Herstellung der Milchsäure.* Im Hinblick auf die Anwendung der Milchs. in der Färberei als Reduktionsmittel für Chromate legt Vf. in populärer Form das Verf. zur Herstellung dieser S. dar, nämlich die Zers. von Zucker durch eine Reinkultur von Milchsäurebacillen. Für Färbereizwecke genügt es, eine 50- oder 70%ige S. zu haben. (Färberzeitung **9**. 277—79. 15/9.) Proskauer.

E. Hintz, *Über die Untersuchung der Glühkörper des Handels* (vergl. Z. anal. Ch. **37**. 111; C. **98**. I. 796). Die Arbeit befafst sich erstens mit der Einw. sehr geringer Mengen von Zirkonerde auf die Glühkörpermischung, 99 Tle. Thorerde, 1 Tl. Ceroxyd, und zweitens mit der Einw., welche die Ggw. gröfserer Mengen Neodymoxyd, Lanthanoxyd u. Yttererde auf dieselbe Glühkörpermischung ausübt. Schliefslich wurden diese Verss. auf die Zirkonerde ausgedehnt u. die Einw. von wechselnden Zusätzen von Ceroxyd zum Thoroxyd untersucht. Bei der Darst., beim Abbrennen und Montieren der Glühkörper wurde wie früher stets gleichmäfsig verfahren; die Messungen des stündlichen Gasverbrauches in Litern, der mittleren horizontalen Lichtstärke in Hefnerlicht und des stündlichen Gasverbrauches auf ein Hefnerlicht in Litern wurden von der zweiten Abteilung der physik.-techn. Reichsanstalt in Charlottenburg ausgeführt. Die Verss. wurden, wie früher, bei einem stündlichen Gasverbrauch von 110 l und einem Gasdruck von 30 mm Wassersäule durchgeführt; vor der Prüfung brannten die Lampen ca. 35 Minuten.

A. Einfluſs sehr geringer Mengen von Zirkonerde auf das photometrische Verhalten der Glühkörpermischung: 99 Teile Thorerde, 1 Teil Ceroxyd. Die Zusätze betrugen 0,05 und 0,1 Tl. Zirkonerde. Im Verein mit den früheren Verss. (loc. cit.) ergiebt sich, dafs auf obige Glühkörpermischung Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde in Mengen bis zu ca. 1%

keinen das Lichtemissionsvermögen steigernden Einfluſs ausüben. Die Analyse der Glühkörper nach dem vereinfachten Gange Vf.'s (loc. cit.) ist nunmehr derart auszuführen, daſs man das durch Fällung mit Oxals. von Thoroxyd, Ceroxyd, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde befreite Filtrat eindampft, in dem Abdampfrückstand die Oxals. durch gelindes Glühen zers., den Rückstand in HCl l. und die Lsg. mit NH_3 fällt. Die Wägung des ausgewaschenen Nd. zeigt dann an, ob die Menge der Zirkonerde von Belang ist.

B. Einfluſs von Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd u. Yttererde auf das photometrische Verhalten der Glühkörpermischung 99 Teile Thorerde, 1 Teil Ceroxyd. Die Zahlen sind erst Prozentzahlen, als die zugefügten Mengen 5% und mehr betrugen. Mengen bis zu rund 2% obiger Erden beeinträchtigten den photometrischen Effekt der Glühkörpermischung nicht; 2% Zirkonerde scheinen das Lichtemissionsvermögen etwas zu mindern, weniger als 1% sind ohne wesentlichen Einfluſs. Für die Analyse der Glühkörper ergiebt sich hieraus, daſs, wenn der in oxalsaurem NH_4 unl. Teil des Oxalsäurenieder-schlages den wirklichen Cergehalt nicht um $>2\%$ übersteigt, man folgern darf, daſs Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde nicht in für das Lichtemissionsvermögen belangreichen Mengen vorhanden sind. Praktisch kann man fast stets die Umarbeitung des gewogenen Nd. ersparen. — Gröſsere Zusätze von je 5, 10 u. 20% Zirkonoxyd, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde vermindern die Leuchtkraft stets; der Rückgang scheint geringer bei hohem Gehalt an Lanthanoxyd u. Zirkonerde wie bei hohem Gehalt an Neodymoxyd u. Yttererde. Beim Abbrennen schrumpfen die Körper in einzelnen Fällen, so daſs sie geweitet werden müssen u. dann nicht mehr die normale Länge zeigen.

C. Beeinflussung des Leuchtvermögens durch wechselnden Zusatz von Ceroxyd zu Thoroxyd. Bei erheblicherem Cergehalt sank die Lichtstärke sehr weitgehend, so daſs Thor-Cerkörper, die mehr als 10% Ceroxyd enthalten, schon keine Leuchtkörper mehr sind. Alle Körper mit höherem Cergehalt sind daher technisch ebenso wertlos wie reine Thor- u. reine Cerkörper. Aus dem Leuchtvermögen läſst sich der Cergehalt der Thorglühkörper annähernd schätzen, wobei die kleinen Mengen begleitender seltener Erden ohne Einfluſs auf die Schätzung bleiben. Über die Glühfarbe der verschieden zus. Glühkörpermischungen läſst sich im allgemeinen nur sagen, daſs die reinen Thor- u. Cerkörper im Vergleich zu dem grünlichen Licht der Auerkörper rötlich gelb aussehen, und daſs Körper mit $>10\%$ Ceroxyd sich der Glühfarbe der reinen Cerkörper rasch nähern. (Z. anal. Ch. **37**. 504—24. Sept. Wiesbaden. Lab. Fresenius.) Hefelmann.

Bibliographie.

Bazin, J., Leçons de Chimie. Métalloïdes. 3. édition. Paris 1898. 8. 257 pg. av. figures. Mark 2,20.

Briggs, W., and **Stewart, R. W.**, Chemical Analysis, qualitative and quantitative. London 1898. 8. 138 pg. cloth. Mark 3,80.

Encyclopédie pratique, Petite, de Chimie Industrielle. Publiée sous la direction de F. Villon. (30 volumes.) Volumes 7 et 8: L'Eau; le Sucre. Paris 1898. 12. 160 et 160 pg. av figures.

Fresenius, C. R., Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. vermehrte u. verbesserte Auflage. 3. Abdruck. (2 Bände.) Band I. Braunschweig 1898. gr. 8. XVI und 668 SS. mit zahlreichen Holzschnitten. Mark 12.

Guinard, L., La Morphine et l'Apomorphine. Etude expérimentale de Pharmacodynamie comparée. Paris 1898. 8. XV et 729 pg. av. figures.

Hoseus, A., Grundriſs der Chemie. 4. Auflage, bearbeitet von H. Böttger. 2 Teile. Hannover 1898. 8. 312 und 92 SS. mit 80 Holzschnitten. Leinenband. Mark 3,70.

Jacobsen, E., Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate u. Litteratur. Jahrgang 37: 1898. Halbjahr I. 1. Hälfte. Berlin 1898. gr. 8. SS. 1—164. Mark 4.

Lemoine, R., et **Du Manoir, C.**, Manuel pratique de la Fabrication des Couleurs. Paris 1898. 8. 348 pg. Mark 5,50.

Mach, E., Grundriſs der Physik. 2., verbesserte Auflage, bearbeitet von F. Harbordt und M. Fischer. Ausgabe für das Gymnasium. Teil I: Vorbereitender Lehrgang. Leipzig 1898. gr. 8. VI u. 189 SS. mit 328 Abbildungen. Leinenband. Mark 2.

Neubauer und **Vogel**, Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. 10. Auflage. Analytischer Teil. Qualitative Abteilung. In 3. Auflage bearbeitet von H. Huppert. Wiesbaden 1898. gr. 8. VII und 884 SS. mit 4 Tafeln und 55 Holzschnitten. Mark 17,65.

Oppenheimer, C., Grundriſs der organischen Chemie. 2. Auflage. Berlin 1898. 8. VII u. 122 SS. kart. Mark 2,40.

Otto, R., Grungzüge der Agrikulturchemie. Teil I: Atmosphäre u. Boden. Berlin 1898. gr. 8. VI u. 160 SS. mit 14 Abbildungen. Mark 1,40.

Rjabinin, K., Die Alkaloide. Chemisch-physiologische Untersuchungen. St. Petersburg 1898. 8. 55 SS. — In russischer Sprache. Mark 2,40.

Schmidt, K. E. F., Experimentalvorlesungen über Elektrotechnik. Halle 1898. gr. 8 mit 2 Tafeln und zahlreichen Abbildungen. — Liefg. 2—9: SS. VIII u. 49—430. Jede Liefg. Mark 1.

Das jetzt vollständige Werk, 438 SS. mit 2 Tafeln und zahlreichen Abbildungen. Mark 9.

Schroeder van der Kolk, J. L. C., Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung. Wiesbaden 1898. gr. 8. VII u. 80 SS. mit Abbildungen. Mark 2.

Thresh, J. C., A simple Method of Water Analysis, especially designed for the use of Medical Officers of Health. 2. edition, enlarged. London 1898. 8. 56 pg. cloth. Mark 2,70.

Tümpel, R., Anleitung zur organischen (Mineral-) Analyse. Gera 1898. 8. 14 SS. Mark 1,20.

Valentin, W. G., A course of practical Chemistry or Qualitative Chemical Analysis. Edited and revised by W. R. Hodgkinson. 9. edition. London 1898. roy. 8. 403 pg. with 1 plate. cloth. Mark 9,30.

Wender, M., Praktische Anleitung zur Fabrikation kohlensäurehaltiger Erfrischungs- und Luxusgetränke. Wien 1898. gr. 8. VIII und 296 SS. mit 170 Abbildungen. Mark 5.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Farbstoffe. **Hans Schneider**, Lodz, Russ.-Polen, *Verfahren zur Darstellung von direktfärbenden Polyazofarbstoffen.* 1 Mol. der Tetrazoverb. des p-Diamidodiphenyldisazoresorcins, welch' letzteres durch die Vereinigung von 2 Mol. diazotiertem p-Nitranilin mit 1 Mol. Resorcin u. darauffolgende alkal. Reduktion entsteht, wird in alkal. Lsg. mit je 2 Mol. folgender Substanzen vereinigt:

Amidonaphtolsulfosäure G,
Amidonaphtoldisulfosäure 2 R (Patent 53023, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 53),
Amidonaphtoldisulfosäure H,
α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_6-disulfosäure K.

Diese Farbstoffe besitzen eine hervorragende Affinität zur vegetabilischen Faser bei vorzüglicher Seif- und Lichtechtheit. Sie zeichnen sich vorteilhaft durch gröfsere Farbkraft und Schönheit der erzeugten Nuance vor den Farbstoffen aus, bei welchen die Resorcinbase in saurer Lsg. gekuppelt ist, u. welche auch so hergestellt werden können, dafs von dem sauer gekuppelten Diamidoazofarbstoff (p-Phenylendiamin + Amidonaphtol) ausgegangen wird, von welchem dann 2 Mol. mit Resorcin verbunden werden. Gemischte Farbstoffe erhält man in der Weise, dafs zunächst ein Zwischenprod. durch Kuppelung eines Moleküls eines Amidophenols mit der Resorcinbase in schwach saurer Lsg. herstellt u. dieses Zwischenprod. dann in alkal. Lsg. mit 1 Mol. eines anderen Amidophenols verbunden wird. Die so in alkal. Lsg. erhaltenen Farbstoffe sind im Gegensatz zu den in saurer Lsg. dargestellten sowohl in Substanz, als auch auf der Faser weiter diazotierbar. (Patentbl. **19**. 567. DRP. 98438. 28/3. 97.)

Nahrungsmittel. **P. H. G. Stange**, Heide i. Holstein, *Vorrichtung zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.* (Patentbl. **19**. 594. DRP. 97666. 8/7. 97.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines stärkefreien, eiweifsreichen Nahrungsmittels aus Bockshornsamen.* Bockshornsamen werden zerkleinert, dann, zum Zweck der Entfernung des in dem Samen vorhandenen Öles, das den widerlichen Geruch des Samens verursacht, längere Zeit mit sd. Ä. oder ähnlich wirkenden Mitteln (Bzn., Chlf.) unter Abgiefsen u. Erneuern des Extraktionsmittels, hierauf mit verd. Ä., der ebenfalls abgegossen und erneuert wird, oder mit anderen bitterstoffauflösenden Mitteln, wie z. B. Methylalkohol, behandelt und nach Entfernung des Ä. getrocknet. Man kann auch umgekehrt verfahren, d. i. die Samen zuerst der Behandlung mit Ä. und dann der Behandlung mit Ä. unterwerfen. (Patentbl. **19**. 527. DRP. 98081. 2/6. 97.)

Axel Leonhard Rockström, Norberg, Schweden, *Apparat zur Regelung des Innen- und Aufsendruckes von Pasteurisiergefäfsen.* (Patentbl. **19**. 544. DRP. 98082. 16/7. 97.)

B. Sprengel & Co., Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus reinem oder mit Zusätzen versehenem Zucker.* (Patentbl. **19**. 597. DRP. 98111. 22/8. 97.)

Bauer & Co., Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Präparates aus Caseïn und glycerinphosphorsauren Salzen.* Eine verd. wss. Lsg. von Natriumglycerinphosphat oder eines anderen glycerinphosphorsauren Salzes wird mit überschüssigem Caseïn bei 30—40° unter Umrühren zusammengebracht und nach zwölfstündigem Stehen das Filtrat im Vakuum bei 40—50° eingedampft. (Patentbl. **19**. 528. DRP. 98177. 11/7. 97.)

E. Utescher, Hamburg, *Verfahren zum Konservieren von Eiern mittels Kalkhydrats.* Die zur Konservierung der Eier dienende Kalklsg. wird behufs Abhaltung des Sauerstoffs der Luft mit Fett oder dergl. oder mit Papier oder Gewebe bedeckt, das mit Fett oder dergl. imprägniert ist. (Patentbl. **19**. 562. DRP. 98231. 15/9. 96.)

O. Zürcher, London, *Verfahren zur Herstellung eines Futtermittels aus Musafrüchten.* Aus reifen Bananen und anderen Musafrüchten wird ein Fruchtbrei bereitet u. letzterer durch Zusatz von Mehl oder Schrot getrockneter, unreifer Bananenfrüchte in einen formbaren Teig übergeführt. Der Teig wird sodann geformt und getrocknet. Zur Herstellung des Fruchtbreies werden die reifen ganzen Bananenfrüchte in einem geeigneten Gefäfs durch ein Rührwerk bearbeitet und, nachdem das Fruchtfleisch eine dünnbreiige Konsistenz angenommen hat, die Schalen durch ein Sieb oder dergl. entfernt. Der Fruchtbrei kann zum Zwecke der Herstellung hochzuckerhaltiger Futterkuchen im Vakuum eingedickt werden, bevor er durch den Zusatz des Bananenmehles zum Teige verarbeitet wird. (Patentbl. **19**. 597. DRP. 98280. 7/1. 97.)

Gärungsgewerbe. **Max Strauch**, Neisse, *Neuerung an Destillier- und Rektifizierapparaten.* Die Überlaufböden der Maisch- und Dephlegmationskolonne sind so eingerichtet, dafs die aus der Maische, dem Lutter oder den Phlegmen aufsteigenden Dämpfe diese Böden von unten bestreichen, wobei die Dephlegmation eintritt, und dafs hierauf die nicht kondensierten Dämpfe durch Öffnungen in den einzelnen Böden nach oben strömen und über die Oberfläche der auf den Böden befindlichen Fl. hinwegziehen, ohne dafs die Dämpfe gezwungen sind, durch die auf den Böden befindliche Fl. hindurchzuströmen. (Patentbl. **19**. 565. DRP. 97845. 9/2. 96.)

Zucker. **Julius Loeblich**, Niederndodeleben, und **Otto Loeblich**, Domersleben, *Verfahren zur Verarbeitung des Ablaufes vom ersten Produkt auf erstes Produkt bei der Zuckerfabrikation.* Das Verf. besteht darin, dafs eine abgemessene, auf 95—100° erhitzte Menge des Ablaufes vom ersten Prod., dessen Reinheit nicht unter 76° betragen darf, zusammen mit dem vorgewärmten rohen oder unvollständig geschiedenen, aber filtrierten Saft in der Trockenscheidung oder in der ersten Saturation zusammengefiltert wird, um mit letzterem alle Reinigungsprozesse durchzumachen und als erstes Prod. wiedergewonnen zu werden. Es soll sich hierdurch die Menge der Restmelasse wesentlich verringern lassen. (Patentbl. **19**. 550. DRP. 96655. 13/6. 95.)

Askan Müller, Gestüthof a. d. Staatsbahn, Ostböhmen, *Mischturbine mit Prellplatte für Saturationsgefäfse.* Die als Mischturbine bezeichnete Vorrichtung dient dazu, das Saturationsgas und den Kalk im Zuckersaft fein zu verteilen und den Saft in starker Bewegung zu erhalten. (Patentbl. **19**. 580. DRP. 97902. 4/2. 97.)

Johannes Fritsche, Magdeburg, *Vorrichtung an Waschtrommeln für Rüben, Kartoffeln und dergleichen zur Trennung des Abfalles vom Waschgut.* (Patentbl. **19**. 580. DRP. 97945. 14/2. 97.)

Karl Abraham, Kiew, *Verfahren zur Verhinderung der Bildung, bezw. Wiederauflösung von Feinkrystallen im Vakuum.* Durch von aufsen zu handhabende Einbauten in oder über dem von Heizrohren frei bleibenden Raum der Vakuumkochapparate soll in demselben eine Verminderung der Zirkulation der M. herbeigeführt werden, wodurch die B. von Feinkrystall verhindert, bezw. die Wiederauflösung derselben gefördert wird. (Patentbl. **19**. 534. DRP. 98035. 22/1. 97.)

Eugen Langen's Erben, Köln a. Rh., *Verfahren zur Raffination von Rohzucker.* Der Rohzucker wird zunächst mit W., anstatt wie früher mit Sirup, oder mit Sirup und W. angemaischt, in das Vakuum eingezogen und der zu verkochende Sirup erst dann eingezogen, nachdem das Gemisch angewärmt und hierdurch schnell entlüftet ist. Es zeigte sich nämlich, dafs das früher verwendete Gemisch von Rohzucker und Sirup, welches beim Maischen unvermeidlich Luft aufnimmt, diese infolge der Dickflüssigkeit des Sirups hartnäckig festhielt, u. daher das Gemisch stark zum Überschäumen neigte und deshalb nur langsam und vorsichtig angewärmt werden durfte. (Patentbl. **19**. 604. DRP. 98086. 20/3. 96.; Zus.-Pat. zu 93684. 6/4. 94.; vgl. C. **98**. I. 232.)

Henry Baker, London, *Verfahren zum Bläuen von Zucker in der Zentrifuge.* Zum Einstäuben des mit Wasser oder Zuckerlsg. verriebenen Bläuungsmittels in die Zentrifuge kann statt Dampf auch ein komprimiertes Gas, z. B. Luft, benutzt werden, ohne dafs sonst in dem Verf. etwas geändert wird. (Patentbl. **19**. 580. DRP. 98391. 19/11. 97.; Zus.-Pat. zu 90124. 15/2. 96.; vgl. C. **97**. I. 1007.)

Sprengstoffe. **Wilhelm Boehm**, Berlin, *Sprengpatrone.* Körper, die durch gegenseitige Einwirkung Explosionen hervorrufen können, wie Carbide, Kalium etc. und W., Carbonate und SS. u. dgl., werden in eine Sprengpatrone gefüllt und daselbst durch eine Gummiblase von einander getrennt gehalten. Diese trennende Scheidewand wird beim Gebrauch durch elektrisch glühend gemachten Draht oder durch eine ebenfalls elektrisch bewirkte Gasexplosion zerstört. (Patenbl. **19**. 633. DRP. 97876. 12/11. 96.)

Reproduktion. **W. Cronenberg**, Schlofs Grönenbach, bayr. Allgäu, *Verfahren zur Herstellung von Autotypieclichés mittels Lichtdruckplatten.* Die aus harter und weicher Gelatine, Kalium- und Ammoniumdichromat, Chromalaun und Wasser hergestellten und bei höherer Temperatur getrockneten, dicken Lichtdruckplatten werden in bekannter Weise ohne Raster unter dem Negativ kopiert, sodann gewässert, in eine wss., mit Schwefels. versetzte Alaunlsg. gebracht, nochmals gewässert u. getrocknet. Von der eingedruckten Lichtdruckplatte wird mittels Umdruckfarbe direkt auf einer durch Schwefels. vorgerauhten, möglichst dünnen Kupferplatte eine Kopie genommen. Diese wird nach Abdeckung des Randes mit Hartharz eingestäubt und mit Eisenchlorid geätzt. Die so erhaltenen Platten können direkt als Autotypieclichés benutzt werden. (Patentbl. **19**. 545. DRP. 98203. 16/2. 97.)

Apparate, n. bes. gen. **Georg W. A. Kahlbaum**, Basel, *Vorrichtung zur Verhinderung des Springens der Fallröhren bei Quecksilberluftpumpen nach Sprengel'schem System.* Die Vorrichtung besteht in einem herausnehmbaren Schutzrohr aus Metall oder anderem geeigneten Material, welches in das Fallrohr der Quecksilberpumpe, u. zwar an der Stelle, an der das fallende Quecksilber auf das verschliefsende aufschlägt, ausgehoben ist. (Patentbl. **19**. 644. DRP. 98 479. 14/12. 97.)

Trockenvorrichtung. **Julius Schwager**, Berlin, *Gegenstromtrockenanlage mit Vortrocknung durch Rauchgase und Nachtrocknung durch schwach gespannten Abdampf.* (Patentbl. **19**. 655. DRP. 98 542. 22/6. 97.)

Kälteerzeugung. **Constanz Schmitz**, Berlin, *Verfahren zum Abtauen und zur gleichzeitigen inneren Reinigung von Salzwasserkühlrohrsystemen.* (Patentbl. **19**. 625. DRP. 98 524. 2/9. 97.)

Desinfektion. **G. Krell**, Hüsten i. Westf., *Verfahren und Vorrichtung zur Desinfektion mittels eines unter Druck stehenden, aus Methylalkohol erzeugten Gas- oder Dampfstrahles.* Ein unter Druck stehendes Gemenge von Methylalkohol und Luft wird mittels eines erhitzten Platingewebes der dunklen Verbrennung unterworfen. Der auf diese Weise erzeugte unter Druck stehende Dampfstrahl dient zur Desinfektion der verschiedensten Gegenstände. (Patentbl. **19**. 609. DRP. 96 500. 1/6. 95.)

Wasserreinigung. **H. Niehaus**, Coesfeld, *Schlammfilter für aufsteigenden Strom.* Das Filter besteht aus mehreren über einander angeordneten Filterschichten, deren Korngröfse nach oben zu abnimmt. Zwischen je zwei Filterschichten befinden sich Zwischenräume, in denen schwebende oder von den Schichten losgelöste Schmutzteilchen des das Filter von unten nach oben durchfliefsenden Schmutzwassers sich absetzen können. (Patentbl. **19**. 639. DRP. 98 346. 9/7. 97.)

Filter. **Justus Christian Braun**, Nürnberg, *Filterpresse mit Fasernfänger.* (Patentbl. **19**. 615. DRP. 98 204. 2/11. 97.)

A Grandjean, geb. **Unold**, Paris, *Filtriereinrichtung.* Zu diesem Filter verwendet man die nach dem Verf. des Patentes No. 95 835 (vgl. **98**. I. 1180) trocken zerkleinerte Papiermasse. Eine daraus gepreíste Platte wird zwischen zwei Siebplatten gelegt, die durch Schrauben gegen einander gepreíst werden. Sobald die zu filtrierende Flüssigkeit die Papiermasse durchdringt, quillt letztere auf und dichtet sich dadurch ringsum ab, so dafs unfiltrierte Flüssigkeit die Filtermasse nicht seitlich umgehen kann. (Patentbl. **19**. 620. DRP. 98 389. 19/2. 95.)

Elektrochemie. **Gustav Böcker**, Magdeburg, *Leitender Träger für elektrische Sammler und Form zur Herstellung desselben.* (Patentbl. **19**. 627. DRP. 98 483. 30/5. 97.)

William Henry Smith, Penge, und **William Willis**, London, England. *Elektrodenplatte für Akkumulatoren.* (Patentbl. **19**. 627. DRP. 98 513. 30/5. 97.)

Borate. **Charles Masson**, Gembloux, Namur, und **Charles Tillière**, Brüssel. *Darstellung von Borax.* Die Borsäuremineralien, besonders Boronatrocalcite, werden statt mit Ammoniumcarbonat oder -bicarbonat, wie nach dem Hauptpatent, mit Ammoniumsulfit oder -bisulfit aufgeschlossen. Dabei finden wieder zwei Rkk. statt, nämlich die B. von Ammoniumbiborat und dessen Umsetzung in Natriumbiborat (vgl. DRP. 83084. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 941 u. C. **95**. II. 1142). Soweit Ammoniumbisulfit verwendet wird, stellt das Verfahren eine Ausführungsform des Verfahrens gemäfs Patent 81 886 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 686 u. C. **95**. II. 671) dar. (Patentbl. **19**. 624. DRP. 98 680. 24/4. 97.; Zus.-Pat. zu 95 642 30/3. 97.; vgl. C. **98**. I. 648).

Schlufs der Redaktion: den 3. Oktober 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 17. 26. Oktober.

Anorganische Chemie.

A. Sabanejeff, *Über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen.* Aufser: 1. *saurem Ammoniumphosphit*, $NH_4 \cdot H_2PO_3$, u. *Hydroxylaminhypophosphit*, $NH_3O \cdot H_3PO_2$, (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 285; C. **97**. I. 535) hat Vf. noch folgende anorganisch-isomere Verbb. dargestellt und mit einander verglichen: 2. *Hydroxylamindithionat*, $(NH_3O)_2H_2S_2O_6$, aus Bariumdithionat u. Hydroxylaminsulfat erhalten, krystallinische M., zuweilen auch grofse Krystall, beim Verdampfen auf dem Wasserbade zers. sich die Lsg. teilweise. Bei ca. 120° entweicht SO_2, und es hinterbleibt Hydroxylaminsulfat. Dieses Salz ist — auch nach der vom Vf. mitgeteilten kryoskopischen Best. — isomer mit *Ammoniumpersulfat*, $(NH_4)_2H_2S_2O_8$. — 3. *Hydrazinphosphit*, $N_2H_4H_2PO_3$, wird erhalten aus Bariumphosphit u. Hydrazinsulfat. Krystallinische, hygroskopische M., F. ca. 36°, und ist isomer dem *sauren Ammoniumamidophosphat*, $NH_2PO(OH)_2 \cdot NH_3$ (STOKES), krystallinisches Pulver. Zers. s. bei ca. 120°. — 4. *Saures Hydrazinphosphit*, $N_2H_4(H_2PO_3)_2$, aus s. Bariumphosphit und Hydrazinsulfat, krystallisiert gut, ist etwas weniger l. als das neutrale Salz. F. 82° unzers., isomer dem *Ammoniumsubphosphat*, $(NH_4)_2H_4P_2O_6$, (SALZER), gut krystallisiert, F. 170°. — 5. *Hydrazinphosphat*, $N_2H_4H_3PO_4$, aus $BaHPO_4$ und Hydrazinsulfat oder wie auch mutatis mutandis die übrigen Hydrazinsalze durch Neutralisation der Phosphora. mit Hydrazin erhalten, ist sehr hygroskopisch, F. 82°. Isomer mit *Hydroxylaminamidophosphat*, $NH_2PO(OH)_2NH_3O$, (STOKES). Krystallinisch. In W. swl. Zers. s. bei 95°. Verändert sich beim Aufbewahren. — 6. *Saures Hydrazinphosphat*, $N_2H_4(H_2PO_4)_2$, analog dem neutralen Salze erhalten, weniger l. als das letztere, ist isomer mit *Hydroxylaminsubphosphat*, $(NH_3O)_2H_4P_2O_6$, aus Bariumsubphosphat und Hydroxylaminsulfat. In W. ll., F. 139° zers. — 7. *Hydrazinsubphosphat*, $N_2H_4H_4P_2O_6$, aus unterphosphoriger S. u. Hydrazinhydrat ist isomer mit *Ammoniumdimetaphosphat*, $(NH_4PO_3)_2$, (LINDBOOM). — 8. *Ammoniumoxyamidosulfonat*, $NH(OH)SO_2HNH_3$. Das nach RASCHIG dargestellte K-Salz wird in das Bariumsalz und dieses mit Ammoniumsulfat in das NH_4-Salz übergeführt. Krystallinische, zersetzliche M., isomer mit *Hydroxylaminamidosulfonat*, $NH_2SO_2HNH_2O$; aus dem Bariumsalz der nach RASCHIG erhaltenen Amidosulfonsäure mit Hydroxylaminsulfat dargestellt. Ferner isomer dem Hydrazinsulfat, $N_2H_4H_2SO_4$. — Für alle angeführten und beschriebenen Salze teilt Vf. kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in wss. Lsg. mit, welche die gleiche Molekulargröfse der Isomeren darthun. Die Best. der elektrischen Leitfähigkeit dieser Salze war nicht durchführbar; sie zersetzen sich in Berührung mit platinierten Elektroden sehr schnell unter Gasentwickelung. Eine zweite Abhandlung über denselben Gegenstand wird in Aussicht gestellt. (Z. anorg. Ch. **17**. 480—93. 17/9. [22/5.] Moskau. Univ.-Lab. f. anorgan. Chem.) MEYER.

Lord Rayleigh, *Über die Natur der im Stickstoff aus Harnstoff enthaltenen Unreinheit.* Wie RAYLEIGH und RAMSAY gelegentlich ihrer Unterss. über das Gewicht des verschiedenen Quellen entnommenen Stickstoffs fanden, ist der durch Einw. von Natriumhypochlorit oder Natriumhypobromit auf Harnstoff entwickelte Stickstoff $1^1/_2\%$ schwerer, als reiner, argonfreier Stickstoff aus anderen Quellen. Die D. des Stickstoffs aus Harnstoff variierte mit den Versuchsbedingungen. Bei Anwen-

dung heifser Hypobromitlsg. wurde ein Gas erhalten, das $2^1/_2$% schwerer war, als reiner Stickstoff. Die Unterss. des Vf.'s ergaben, dafs die Beimengung, welche die Erhöhung von D. bedingt, **Stickoxydul** ist. Die Unters. erfolgte unter häufiger Bestimmung der D. und der Lichtbrechung des verschiedenen Reinigungsverfahren unterworfenen Gases. Die aus der D. berechnete Menge Stickoxydul ist sehr nahe mit derjenigen identisch, die sich aus der Lichtbrechung ergiebt. Bei der Explosion des unreinen Stickstoffs mit Wasserstoff in Ggw. von überschüssigem Knallgas trat eine Kontraktion ein, die angenähert denselben Betrag an Stickoxydul ergab, der sich nach den physikalischen Methoden berechnen läfst. Durch Behandlung des unreinen Stickstoffes mit W. u. Auspumpen des absorbierten Gases aus dem W. wurde ein Gasgemisch erhalten, welches, entsprechend der gröfseren Löslichkeit des Stickoxyduls, mehr von diesem Gase enthält, als das ursprüngliche Gemisch. — Der Vf. glaubt, dafs das Defizit von 8% Gas, welches bei der Zers. von Harnstoff durch Hypobromit erhalten wird, zum gröfsten Teil dadurch verursacht wird, dafs neben dem Stickoxydul, dessen B. das Gasvolum nicht ändern würde, andere Stickoxyde entstehen, die von der alkal. Lsg. zurückgehalten werden. [Das Defizit beruht nach den Unterss. von ALLEN (Chem. News **73**. 103; C. **96**. I. 829) darauf, dafs ein Teil des Harnstoffs infolge Umlagerung in Ammoniumcyanat der Einw. des Hypobromits entgeht. D. Ref.]

Der Vf. hat den früher (Chem. News **73**. 75; C. **96**. I. 736) beschriebenen App. zur Bestimmung der Lichtbrechung von Gasen noch weiter verbessert u. vereinfacht. Es ist möglich, mit sehr kleinen Gasmengen auf einfachem Wege eine auf $^1/_{10}$% genaue Bestimmung der Lichtbrechung nach der Methode der Interferenzstreifen auszuführen. Die Verbesserungen des App. werden beschrieben. (Proc. Royal Soc. London **64**. 95—100.) BODLÄNDER.

R. F. Weinland und **A. Gutmann**, *Über die Reduktion der Thiosulfate zu Sulfiten durch einige Salze in alkalischer Lösung.* Vff. haben die Einw. von Arseniten, Antimoniten, Stanniten, Phosphiten, Hypophosphiten und Nitriten auf Thiosulfate studiert und gefunden, dafs die ersteren drei unter Reduktion zu Sulfiten einwirken und dabei selbst in Sulfoxysalze, resp. Sulfosalze der höheren Oxydationsstufe übergehen. 1. Arsenite. Tertiäres und sekundäres Kalium- und Natriumarsenit wirkt auf Kalium- und Natriumthiosulfat unter Bildung von tertiären *Monosulfoxyarsenaten* ein, während neutrales oder saures Sulfit entsteht:

$$AsO_3Na_3 + S_2O_3Na_2 = AsSO_3Na_3 + SO_3Na_2,$$
$$AsO_3Na_2H + S_2O_3Na_2 = AsSO_3Na_3 + SO_3NaH.$$

Die Einw. von primärem Natriumarsenit ist verwickelter; neben der Bildung von Sulfit, konnte Arsenbisulfid und ein Sulfoxyarsenat nachgewiesen werden. Die Versuche über die Einw. von tertiärem Ammoniumarsenit auf Ammoniumthiosulfat führten zu keinem eindeutigen Resultat. Aus Calciumthiosulfat und Natriumorthoarsenit entstehen dagegen leicht Calciumsulfit und Natriummonosulfoxyarsenat.

2. Antimonite. Tertiäres Kalium- und Natriumantimonit reduzieren Thiosulfat vollständig zu Sulfit; aber an Stelle des hierbei zunächst entstehenden Monosulfoxyantimoniates wurden nur die Endglieder, Antimoniat und Sulfantimoniat gefunden. Wurden Lsgg. von Kaliumthiosulfat und Kaliumorthoantimonit gemischt, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so bildete sich Sb_2S_3 und das Filtrat ergab, zur Sirupskonsistenz eingedampft, nicht einheitliche zers. Krystalle, welche wahrscheinlich das bereits bekannte *Kaliumdisulfoxyantimoniat*, $SbS_3O_2K_2H \cdot 2H_2O$, enthielten. Dieses Salz konnte durch Kochen von Kaliumorthoantimonit mit Kaliumpolysulfid oder Schwefel in guter Ausbeute erhalten werden.

3. Stannite. Natrium- und Kaliumstannit wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Thiosulfate ein; man erhält unter Abscheidung von Stannosulfid

Stannat, Sulfostannat und Sulfit. Das von KÜHN auf anderem Wege erhaltene *Natriumorthosulfostannat*, $SnS_4Na_4 + 12H_2O$, wurde von H. ZIRNGIEBEL krystallographisch gemessen. Es krystallisiert monoklin. (RAMMELSBERG rhombisch.) — Das bisher noch unbekannte *Kaliumorthosulfostannat*, $SnS_4K_4 + 4H_2O$, wurde auf analoge Weise erhalten. Das bei der Rk. gebildete Stannosulfid ist wahrscheinlich durch die Einw. des intermediär entstehenden, aber nicht isolierbaren, Monosulfoxystannates auf noch unverändertes Natriumstannit zu erklären. — 4. Phosphite, Hypophosphite und Nitrite wirken auf Thiosulfate nicht ein. (Z. anorg. Ch. **17**. 409—21. 17/9. [4/5.] München. Lab. f. angew. Chem. der Univ.) MEYER.

C. Reichard, *Über die Einwirkung des metaarsenigsauren Natriums auf Metallsalze.* Vf. hat weiterhin (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1019; C. **94**. I. 1046) das metaarsenigsaure Na: $(Na_2As_2O_4)\left(As{<}^{ONa}_{O}\right)$, mit überschüssigen Lgg. der Schwermetallsalze in Rk. gebracht u. dabei eine Reihe neuer Arsenite erhalten. Ein sicheres Urteil über den Reaktionsverlauf ließ sich nicht gewinnen; möglich wäre es, daß die Rkk. in mehreren Phasen verlaufen. Es kann sich ein bestimmtes Arsenit bilden, zugleich aber, wie dies besonders bei dem orthoarsenigsauren Na der Fall sein muß, auch freies NaOH entstehen, welches sich dann mit dem Überschuß des Metallsalzes zu Metalloxyd u. Alkalisalz umsetzt, von denen das erstere zugleich mit dem Arsenit niederfällt. Bei der Einw. des metaarsenigs. Na bildete sich neben dem betreffenden Arsenit zugleich die das fragliche Metallsalz liefernde freie S., soweit diese nicht zur Neutralisation des Na aus dem metaarsenigs. Alkali diente. Unter zwölf dargestellten Arseniten gehören nur zwei, die des Co und Cd, den pyroarsenigs. Salzen, vier, die des Zn, SnO, Pb und Ni, den Orthoarseniten, dagegen auffallenderweise keines der Metareihe an.

1. Einw. des metaarsenigs. Na auf Kobaltsalze:

$$2Co(NO_3)_2 + Na_2As_2O_4 + H_2O = Co_2As_2O_6 + 2NaNO_3 + 2HNO_3,$$

amethystfarbene M. — 2. Einw. auf Nickelsalze:

$$3Ni(NO_3)_2 + Na_2As_2O_4 + 2H_2O = Ni_3As_2O_6 + 2NaNO_3 + 4HNO_3.$$

hellgrünes, amorphes Pulver. — 3. Einw. auf Manganoxydulsalze:

$$5MnSO_4 + Na_2As_2O_4 + 4H_2O = Mn_5As_2O_8 + Na_2SO_4 + 4H_2SO_4.$$

Der entstehende Körper ist anfangs weiß, von käsiger Beschaffenheit, wird aber sehr rasch rosenrot und schließlich braun. Enthält gegen 17% W. — 4. Einw. auf Kupfersalze:

$$4CuSO_4 + Na_2As_2O_4 + 3H_2O = Cu_4As_2O_7 + Na_2SO_4 + 3H_2SO_4,$$

grünes, amorphes Pulver, l. in NH_3 mit blauer Farbe. Aus der Lsg. scheidet es sich beim Verdunsten unverändert wieder ab. Kalilauge l. das Kupferarsenit bei gewöhnlicher Temperatur zu einer dunkelblauen Fl. auf, aus der sich bei längerem Stehen oder beim Erwärmen das Cu in Form von Kupferoxydul quantitativ ausscheidet. — 5. Einw. auf neutrales Bleinitrat:

$$3Pb(NO_3)_2 + Na_2As_2O_4 + 2H_2O = Pb_3As_2O_6 + 2NaNO_3 + 4HNO_3,$$

schweres, weißes Pulver, das etwa 7% W. enthält. — 6. Einw. auf Silbersalze:

$$6AgNO_3 + 2Na_2As_2O_4 + H_2O = Ag_6As_4O_9 + 4NaNO_3 + 2HNO_3,$$

gelblicher Körper, der durch NaOH unter Ausscheidung metallischen Ag und Ag_2O und B. von Arsens. nach folgender Gleichung zers. wird:

$$Ag_6As_4O_9 + 6NaOH = 4Ag + Ag_2O + 2AsO_4Na_3 + 3H_2O + As_2O_3.$$

7. Einw. auf Zinnsalze:

$$3ZnSO_4 + Na_2As_2O_4 + 2H_2O = Zn_3As_2O_6 + Na_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Enthält etwa 7,7% W. und krystallisiert aus NH_3 in weifsen Nadeln. — 8. Einw. auf Kadmiumsalze:

$$2CdSO_4 + Na_2As_2O_4 + H_2O = Cd_2As_2O_5 + Na_2SO_4 + H_2SO_4,$$

weifser Körper. — 9. Einw. auf Zinnoxydulsalze:

$$3SnCl_2 + Na_2As_2O_4 + 2H_2O = Sn_3As_2O_8 + 2NaCl + 4HCl,$$

gelblich weifs; wird von SS. und Alkalien unter Ausscheidung von metallischem As zersetzt. Bei gelinder Erwärmung der Reaktionsm. tritt ein intensiver Geruch nach AsH_3 auf. — 10. Einw. auf Zinnoxydsalze:

$$7SnCl_4 + Na_2As_2O_4 + 13H_2O = Sn_7As_2O_{17} + 2NaCl + 26HCl,$$

gelblichweifse M. — 11. Einw. auf Eisenoxydulsalze:

$$4FeSO_4 + Na_2As_2O_4 + 3H_2O + 2O = (2Fe_2O_3 \cdot As_2O_5)Fe_4As_2O_9 + Na_2SO_4 + 3H_2SO_4,$$

grünlichweifser Körper, an der Luft rostfarben werdend. Das Eisenoxydul geht dabei sämtlich in Oxyd über. — 12. Einw. auf Quecksilberoxydsalze:

$$3HgCl_2 + Na_2As_2O_4 + 4H_2O = Hg_3As_2O_8 + 2NaCl + 8HCl,$$

weifse M., am Licht unter Zers. gelblich werdend. Bei der Einw. von Alkalien, NH_4 oder Alkalicarbonaten entsteht unter augenblicklicher Schwarzfärbung der ganzen M. Hg neben Hg_2O. Zers. sich mit metarsenigs. Natriumlsg. und beim Kochen mit W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2163—71. 26/9. [9/8.].) Düsterbehn.

P. Melikoff und **L. Pissarjewsky**, *Ammoniumhyperoxyd.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 475—79. — C. **98**. I. 878.) Lutz.

S. M. Jörgensen, *Zur Darstellung der Kobaltammoniaksalze.* Vf. giebt eine systematische Zusammenstellung der nach seinen Erfahrungen bequemsten und ergiebigsten Darstellungsweisen für die Verbb. der verschiedenen Reihen der Kobaltammoniake u. ihre Rkk. Die Angaben hierüber, welche sich an den verschiedensten Stellen in der Litteratur zerstreut finden, werden hier zum erstenmal übersichtlich geordnet und so leicht zugänglich gemacht. Die Originallitteraturangaben sind jeder besprochenen Verb. oder Verbindungsklasse beigefügt. (Z. anorg. Ch. **17**. 455—79. 17/9. [22/4.] Kopenhagen. Polytechn. Lehranstalt.) Meyer.

P. Melikoff und **L. Pissarjewsky**, *Die Salze der Überwolframsäure und Übermolybdänsäure.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 479—83. — C. **98**. I. 1165.) Lutz.

A. de Hemptinne, *Über die katalytische Wirkung von Platin- und Palladiummohr.* Die Wirkung des Platinmohrs wird einerseits aus seiner Eigenschaft, Gase zu kondensieren, andererseits aber aus der B. wenig beständiger chemischer Verbb. des Platins mit den Gasen erklärt. Da nach den Unterss. Pictet's die Fähigkeit, chemische Verbb. zu bilden, bei sehr niedrigen Temperaturen verschwindet, während Kondensationen durch Kälte begünstigt werden, untersucht Vf. das Verhalten des Platinmohrs gegen Wasserstoff bei sehr niedrigen Temperaturen, um dadurch Aufschluſs über die Natur der Vereinigung von Platin und Wasserstoff zu erhalten. In einem Vorvers. wird zunächst erwiesen, daſs Kohle bei —78° etwa sechsmal soviel Wasserstoff aufnimmt, als bei 15°, daſs es sich hier also um Kondensationsvorgänge handelt. Wegen der Einzelheiten der Verss. u. des verwendeten App. muſs auf das Original verwiesen werden. Es zeigt sich, daſs Platin bei —78° bedeutend weniger Wasserstoff aufnimmt, als bei 15°. Die Theorie, daſs es sich um eine einfache Kondensation, gewissermaſsen eine Lsg. von Wasserstoff in Platin handelt, muſs also aufgegeben werden. Ein bei der Temperatur der verflüssigten Luft (etwa —190°) ausgeführter Vers. zeigt, daſs Platinmohr, das nicht von Sauerstoff befreit worden ist, noch bei dieser Temperatur die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff be-

wirkt, während schon bei —130° Natrium nicht mehr auf Schwefels. einwirkt. Auch Kohlenoxyd wird bei —78° weniger von Platin aufgenommen, als bei 15°. Die Verss. sprechen auch gegen die Annahme, daſs es sich um eine Wirkung der Porosität handelt, die durch eine Kontraktion des Metalls vermindert wird, denn diese Verminderung müſste bei Kohlenoxyd, seiner gröſseren Moleküle wegen, bedeutender sein, als beim Wasserstoff, während das Gegenteil der Fall ist. Das Verhalten von Palladium gegen Wasserstoff und Kohlenoxyd zeigt ganz ähnliche Verhältnisse. Palladium, das mit Kohlenoxyd in Berührung gewesen ist, zeigt gegen Wasserstoff ein sehr merkwürdiges Verhalten, indem beim Ansteigen der Temperatur von —78° bei 20° eine sehr plötzliche Absorption stattfindet, für die noch keine Erklärung gefunden ist. Das Verhalten des Palladiums macht die Hypothese von der Wirkung der Porosität wahrscheinlicher. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **36**. 155—72. [10/6.] Gent.)

POSNER.

Organische Chemie.

J. Michailenko, *Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Bromisobuttersäureester und Ameisensäureester.* I. *Synthese der symmetrischen Tetramethyl-β-oxyglutarsäure.* Die Rk. geht nach der Gleichung vor sich:

$$HCO\cdot OC_2H_5 + \begin{matrix}(CH_3)_2\cdot CBr\cdot COOR\\(CH_3)_2\cdot CBr\cdot COOR\end{matrix} + 2Zn + 2H_2O =$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\cdot C\cdot CO\cdot OR\\ \quad HC(OH)\\(CH_3)_2\cdot C\cdot CO\cdot OR\end{matrix} + Zn(OH)_2 + C_2H_5(OH) + ZnBr_2.$$

Der Ester konnte nicht vollständig durch Dest. gereinigt werden, da er sich zers. Das Reaktionsprod. wurde deshalb der Dest. bis 200° unterworfen und der Rückstand verseift. Er gab dabei die *symmetrische Tetramethyl-β-oxyglutarsäure*, $COOH—C(CH_3)_2—CH(OH)—C(CH_3)_2—COOH$; die S. ist in W., A., Ä., Essigester l.; kurze Prismen vom F. 162—163° unter Zers.; K. 0,0133. Salze: Das Kalium- u. Natriumsalz, aus den kohlensauren Alkalien u. der S. erhalten; krystallinische, hygroskopische M., verliert alles W. bei 150—160°. — Das Barium- u. Calciumsalz, in gleicher Weise bereitet, behält bei 115—120° 1 Mol. Krystallwasser. — Das Bleisalz, mittels essigsaurem Blei hergestellt, bildet schöne, nadelförmige Prismen, $C_9H_{14}O_5Pb\cdot 2H_2O$. — Das Silbersalz wurde mittels Ag_2CO_3 hergestellt; lichtempfindlich. — Auch saure Salze wurden gewonnen. Bei Einw. von Acetylchlorid auf die Oxys. entsteht das *Anhydrid* der *symmetrischen Acetyltetramethyl-β-oxyglutarsäure*, $\begin{matrix}CO\cdot C(CH_3)_2\cdot HC[O\cdot CO\cdot CH_3]\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O\end{matrix}$, was durch die Verbrennung, Molekulargewichtsbestimmungen und Einw. von W. bestätigt wird; F. 88—89°. Mit p-Toluidin erhält man aus dem Anhydrid das *Toluid* der *Acetyltetramethyl-β-oxyglutarsäure*, $OH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot HC[O\cdot CO\cdot CH_3]\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Zarte Härchen vom F. 157—159°. — Mit W. erhält man aus dem Anhydrid die *Acetyltetramethyl-β-oxyglutarsäure*; viereckige Blättchen vom F. 158—159°; K. 0,005 166; die Acetylgruppe erniedrigt also diese Konstante. Salze dieser S.: Das Kaliumsalz, durch Neutralisation gewonnen; groſse Prismen, die ihr Krystallw. bei 120 bis 130° verlieren. — Das Bariumsalz ist dem vorigen sehr ähnlich. — Das Silbersalz, durch Fällung mit $AgNO_3$ erhalten, zers. sich im Licht. Die Arbeit wird fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 466—75. 19/9. [14/4.] Kiew. Univ.-Lab.)

LUTZ.

Sergei Reformatsky, *Die Gewinnung und die Eigenschaften der α-α-Dimethyl-β-oxyglutarsäure.* Bei Gelegenheit der Darst. der Dimethylglutars. (Journ. russ.

phys.-chem. Ges. **28**. 149; C. **96**. I. 361) wurde dem Ausgangsmaterial, der erwähnten Oxyglutars., wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Zweck gegenwärtiger Arbeit ist es, diese Verb. näher zu untersuchen. Der Ester der Oxys. wird durch Einw. eines Gemisches von Monobrompropion- und Ameisenester auf Zink erhalten:

$$1.\quad \overset{OR}{HCO} + Zn + BrCH(CH_3)\cdot COOR = \overset{OR}{HC}(OZnBr)\cdot CH(CH_3)\cdot COOR.$$

$$2.\quad \overset{OR}{HC}(OZnBr)\cdot CH(CH_3)\cdot COOR + Zn + BrCH(CH_3)COOR =$$
$$Zn(OR)Br + COOR\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OZnBr)\cdot CH(CH_3)COOR.$$

Durch Einwirkung von W. erhält man den *Ester der Dimethyloxyglutarsäure*, $COOR-CH(CH_3)-CH(OH)-CH(CH_3)-COOR$. Die Ausbeute betrug bei Verwendung eines Kupferzinkpaares 88,6 %. Der Äthylester ist eine farblose Fl. vom Kp. 270—271°. Durch Verseifung mit SS. oder Alkalien resultierte die freie *α-α-Dimethyl-β-oxyglutarsäure* vom F. 136—137°, ll. in W., Ä., A., Eg., Aceton, Ameisenester; wl. in CS_2, Bzl., Lg.; wird am besten aus Essigester umkrystallisiert. K. 0,0122 (Michailenko). — Das Bariumsalz, $C_7H_{10}O_5Ba\cdot 1^1/_2H_2O$, wurde durch Neutralisation der S. mit $Ba(OH)_2$ dargestellt. — Das Natriumsalz, $C_7H_{10}O_5Na_2$, durch Neutralisation in A. als Lösungsmittel. — Das Kaliumsalz ist in A. l. — Das Silbersalz, $C_7H_{10}O_5Ag_2$, durch Fällung mit $AgNO_3$ dargestellt. — Mit Acetylchlorid giebt die freie S. das *Acetyl-α-α-dimethyl-β-oxyglutarsäureanhydrid:*

$$\underbrace{CO-CH(CH_3)-CH(OCH_3CO)-CH(CH_3)-CO}_{O},$$

grofse Krystalle, F. 109—110°; ll. in Bzl. Durch Behandeln mit k. W. resultiert die freie *Acetylsäure*, $COOH-CH(CH_3)-CH(OCH_3CO)-CH(CH_3)-COOH$, F. 120 bis 121°; unl. in Lg., l. in Ä. und Chlf.; K. 0,0200. — Das Bariumsalz, $C_9H_{12}O_6Ba\cdot 3H_2O$, wurde durch Neutralisation dargestellt. — p-Toluidin giebt mit dem Anhydrid in Benzollsg. das *Toluid*, $COOH-CH(CH_3)-CH(O.CH_3CO)-CH(CH_3)-CO\cdot NHC_6H_4(CH_3)$, seidenglänzende M., F. 129—130°; zerfällt beim Erhitzen auf 170° unter Gasentw. — Die Acetylgruppe sitzt im Anhydrid sehr fest und wird durch alkoh. Kali nur teilweise verseift.

Durch Einw. von HJ auf diese Oxyglutars. wurde eine niedrig schmelzende Modifikation der α-α-Dimethylglutars., die nach Auwers (Liebig's Ann. **285**. 310; C. **95**. II. 21) ein Gemisch äquivalenter Mengen der fumaroiden (F. 140—141°) u. maleïnoiden (F. 127—128°) Säure vorstellt, gewonnen, während als Nebenprod. die fumaroide S. resultierte. Aufserdem erhielt Vf. in einem Falle die *α-α-Dimethylglutakonsäure*, $COOH-CH(CH_3)-CH=C(CH_3)-COOH$. Diese wurde besser gewonnen durch Behandeln des Esters der Oxys. mit 80%igem HJ oder der Oxys. mit H_2SO_4. Glänzende Nadeln, wl. in k., ll. in h. W., F. 147°.

Beim Verseifen des α-α-Dimethyl-β-oxyglutarsäureesters wurde aufser der krystallinischen noch eine *flüssige Säure* in Form eines Sirups erhalten. Sie zeigt grofse Ähnlichkeit mit ersterer und ist ihr höchst wahrscheinlich isomer. Beim Erhitzen mit HJ im zugeschm. Rohr erhält man die niedrig schmelzende Dimethylglutakons., und beim Erhitzen mit H_2SO_4 die Dimethylglutakons. vom F. 147°. Mit Acetylchlorid giebt die S. dünne Nadeln vom F. 132,5°, wahrscheinlich das Anhydrid; beim Behandeln desselben mit W. erhält man grofse Krystalle der zugehörigen S., F. 82,5 bis 83,5°, deren Bariumsalz die Zus. $C_9H_{12}O_6Ba\cdot 2H_2O$ hat. Auch p-Toluidin giebt mit dem Anhydrid ein charakteristisches Prod. vom F. 181,5—182°, dessen Zus. durch Titration mit KOH zu $C_{16}H_{21}NO_5$ ermittelt wurde. Die Unters. der *flüssigen α-α-Dimethyl-β-oxyglutarsäure* wird fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 453—66. 19/9. [6/4.] Kiew. Univ.-Lab.) Lutz.

Louis Henry, *Über verschiedene aliphatische Nitroverbindungen mit multiplen Funktionen.* In Fortsetzung der Studien über den Zusammenhang verschiedener Funktionen und über die Flüchtigkeit stellt Vf., bezw. seine Schüler, Verbb. dar, welche zu gleicher Zeit die Gruppe —C—NO_2 und >CO oder —CN enthalten. *Nitroaceton*, CH_3—CO—$CH_2(NO_2)$, entsteht durch Einw. von Kaliumdichromat und verd. Schwefels. auf Nitroisopropylalkohol. Farblose, bewegliche Fl. von stechendem Geruch u. brennendem Geschmack, swl. in W., l. in Ä. u. A. D^{14}. 1,070, Kp_{11}. 152°. Die Verb. verhält sich wie eine S. u. macht CO_2 aus Carbonaten frei. *Nitrobutyronitril*, CN—CH_2·CH_2·CH_2NO_2, entsteht aus Jodbutyronitril u. Silbernitrit. Farblose Fl. von schwachem Geruch u. süfslich stechendem Geschmack. Unl. in W., ll. in Ä., A., Chlf. und alkal. Fll. D^{12}. 1,138, Kp. 236°, Kp_{25}. 160°. Beim Sd. unter gewöhnlichem Druck tritt leichte Zers. ein. Im Anschluſs an die Verbb. erörtert Vf. den Einfluſs, den die Ggw. der genannten Gruppen auf die Eigenschaften, insbesondere auf den Kp., ausübt. Das Nitrobutyronitril verwandelt sich mit konz. Salzs. bei 50° in Nitrobutters., bei höherer Temperatur dagegen in Bernsteins. unter gleichzeitiger B. von Hydroxylaminchlorhydrat. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **36**. 149—54.) POSNER.

R. A. Young, *Die Fällung von Kohlehydraten mittels neutraler Salze.* Ebenso wie die Eiweiſskörper lassen sich die Kohlehydrate aussalzen. Bei den Verss. des Vf.'s wurden die Lagg. der Kohlehydrate bei neutraler Rk. mit den Neutralsalzen gesättigt; die Lagg. wurden als gesättigt angesehen, wenn sie kein feingepulvertes Salz beim Umschütteln mehr aufnahmen und dann über Salzkrystallen 24 Stdn. gestanden hatten. Während die krystallisierten Kohlehydrate nicht aussalzbar sind, sind Stärke u. l. Stärke sehr leicht aussalzbar. Am geeignetsten erwiesen sich zum Aussalzen Ammoniumsulfat und Magnesiumsulfat. Natriumsulfat wirkt am besten bei 33°. Von den Erythrodextrinen werden durch fraktioniertes Aussalzen drei Fraktionen erhalten, die den nach LINTNER u. DÜLL durch Alkoholfällung darstellbaren sehr ähnlich sind. Achroodextrine sind in der Hauptsache durch Salze nicht fällbar. Glykogen wird leicht ausgesalzen, namentlich durch Ammonium- oder Natriumsulfat bei 33°, Inulin wird teilweise durch Ammoniumsulfat u. namentlich durch Magnesiumsulfat gefällt. Die Jodverbb. der Stärke und Erythrodextrine sind im allgemeinen leichter aussalzbar, als die ursprünglichen Kohlehydrate.

Wird zu einem Gemische von l. Stärke und Erythrodextrinen tropfenweise Jodlsg. gegeben, so wird zunächst das Jod von der Stärke gebunden. Dieselbe besitzt also eine gröfsere Affinität zu Jod als Erythrodextrin. Daher läfst sich selbst bei Ggw. von viel Erythrodextrin eine kleine Menge Jod erkennen, indem ein Tropfen Jodlsg. eine blaue Färbung giebt. (Journ. of Physiology **22**. 401; Z. ges. Brauw. **21**. 553—55. Ref. HEIM.) SIEGFRIED.

Wassily Solonina, *Zur Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Amine der Fettreihe.* I. *Einwirkung von NOCl auf primäre Monamine.* NOCl wurde nach dem Verf. von TILDEN (J. Chem. Soc. London 1874 [2] **12**. 630; C. **74**. 370) gewonnen u. in wasserfreien Ä., Toluol, m-Xylol als Lösungsmittel unter Kühlung geleitet. Es wurde die Einw. des NOCl auf elf Monamine untersucht. Die Rk. wurde bei —15 bis —20° geführt. Zu in Ä. (12—15 Tle.) gel. Benzylamin, das Vf. nach GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2227; C. **87**. 1105) dargestellt hatte, wurde unter Schütteln langsam eine äth. Lsg. von NOCl gegeben, bis die Fl. Lackmus rötete. Das Reaktionsprod. wurde mit W. bis zur Lsg. des gebildeten weifsen Nd. versetzt und die äth. Schicht von der wss. getrennt. Erstere enthielt *Benzylchlorid*, C_6H_5·CH_2Cl, letztere, wie in allen folgenden Fällen, Salze des reagierenden Amins, die durch Benzolsulfochlorid, $C_6H_5SO_2Cl$, und Alkali nachgewiesen wurden (O. HINSBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2963; C. **90**. II. 876). — Isobutylamin, $(CH_3)_2$=CH·CH_2NH_2, giebt unter ähn-

lichen Bedingungen in m-Xylollsg. als Hauptprod. *Isobutylchlorid* u. als Nebenprod. *tertiäres Butylchlorid*, $(CH_3)_3CCl$, die nach BUTLEROW (LIEBIG's Ann. **144**. 33) getrennt wurden. Ferner bildete sich etwas *Nitrosodiisobutylamin*, $(C_4H_9)_2N \cdot NO$, das nicht aus Verunreinigungen des ursprünglichen Amins durch Diisobutylamin stammen konnte, wie Parallelverss. darthaten.

Pseudobutylamin, nach H. GOLDSCHMIDT's Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 729; C. **87**. 630) gewonnen, ergab mit NOCl in m-Xylollösung *Pseudobutylchlorid*, $C_2H_5—CHCl—CH_3$, Isoamylamin *Isoamylchlorid*, $(CH_3)_2=CH—CH_2—CH_2Cl$, und Isopropylamin *Isopropylchlorid*, $(CH_3)_2=CHCl$. Normales Propylamin lieferte in Toluollsg. *Propylchlorid*, Äthylamin hingegen in ätherischer Lsg. *Nitrosodiäthylamin*, $(C_2H_5)_2=N \cdot NO$. Normales Heptylamin, nach GOLDSCHMIDT's Methode erhalten (l. c.), gab als Reaktionsprodd. *Heptylchlorid*, daneben Spuren von *Heptylen*, während bei Verwendung von Allylamin, $CH_2=CH—CH_2NH_2$, und *Methylbutallylcarbinamin*, $CH_2=CH—CH_2—CH_2—CHNH_2—CH_3$, keine bestimmten Verbb. isoliert werden konnten. α-Camphylamin gab, in äth. Lsg. mit NOCl bearbeitet, *α-Camphylchlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$, Kp. 209—210°. Vf. empfiehlt diese Rk. zur Gewinnung des Chlorids wegen der guten Ausbeute. Das Chlorid addiert leicht Br und giebt mit Phenolnatrium *α-Camphylphenyläther*, $C_{10}H_{17}OC_6H_5$, Kp_{20}. 178—180°; ll. in A., Ä., Bzl.; besitzt einen charakteristischen Geruch.

Die Rkk. mit NOCl gehen nach den Gleichungen:

$$RNH_2 + NOCl = RCl + N_2 + H_2O,$$
$$NOCl + H_2O = HCl + HNO_2,$$
$$HCl + HNO_2 + 2RNH_2 = RNH_2 \cdot HCl + RNH_2 \cdot HNO_2.$$

Intermediär bilden sich nach dem Vf. leicht zerfallende Diazoverbb.:

$$RNH_2 + NOCl = RN=NCl + H_2O.$$

Isomerisation ist bei der Rk. mit NOCl nur beim Iso- und Pseudobutylamin, und zwar in geringem Maße, beobachtet worden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 431—49. 19/9. Moskau. Lab. d. Techn. Hochschule.) LUTZ.

Wassily Solonina, *Zur Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Amine der Fettreihe. II. Über die Einwirkung von NOCl auf sekundäre Amine.* Die Rk. geht nach den Gleichungen vor sich:

$$RR'NH + NOCl = RR'N \cdot NO + HCl,$$
$$RR'NH + HCl = RR'NH \cdot HCl.$$

Es werden Nitrosamine und salzsaure Salze der sekundären Amine gebildet. Die Rk. wurde unter denselben Bedingungen geführt, wie bei den primären Aminen (s. vorst. Ref.). Diisobutylamin giebt *Nitrosodiisobutylamin*, $(C_4H_9)_2N \cdot NO$; Kp_{25}. 122—123°. Das salzsaure Diisobutylamin wurde mit Benzolsulfochlorid als *Benzolsulfondiisobutylamid*, $C_6H_5SO_2N(C_4H_9)_2$, identifiziert; Blättchen; unl. in W. und Alkali, ll. in A., Ä., Bzl. F. 55,5—56°. — Aus Dipropylamin wurde in gleicher Weise *Nitrosodipropylamin* und *Benzolsulfondipropylamid* vom F. 51° gewonnen. Diisoamylamin gab *Nitrosodiisoamylamin;* ll. in HCl, wl. in kaltem W.; Kp_{10-15}. 137—138°. Die wss. Lsg. des Reaktionsprod. gab mit Benzolsulfochlorid, *Benzolsulfondiisoamylamid*; gelbe Fl., F. —20°; unl. in W. und Alkalien, ll. in A., Ä., Bzl. — Piperidin gab *Nitrosopiperidin*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 449—53. 19/9. Moskau. Lab. d. Techn. Hochschule.) LUTZ.

C. Schuyten, *Über salicylsaure Doppelsalze von Metall u. Antipyrin. (3. Mitteilung.)* Von den untersuchten Metallen Mg, Mn, Pb, Al, Cr, Ur, Bi geben nur die ersten drei u. vielleicht Bi die erwarteten Doppelsalze. Al u. Cr bewirken Fällung von Salipyrin, während Ur nicht homogene Ndd. hervorbringt. *Antipyrinmagnesium-*

salicylat, $(C_6H_4OHCO_2)_2Mg(C_{11}H_{12}N_2O)_2 \cdot 2H_2O$. Die wss. Lagg. der Komponenten werden über Schwefels. abgedunstet. Weiße, krystallinische M., F. 126—127°. Beim Erhitzen destilliert Phenol. Krystallisiert aus W. in sehr kleinen, durchscheinenden Kügelchen, aus A. in Platten. *Antipyrinmangansalicylat*, $(C_6H_4OHCO_2)_2Mn(C_{11}H_{12}N_2O)_2 \cdot 2H_2O$. Die Mischung der wss. Lagg. der Komponenten giebt beim Stehen einen weißen, amorphen Nd., der auf dem Filter beim Waschen krystallinisch wird u. feine, kurze Nadeln darstellt. F. 113—114°, l. in W. u. A. Aus W. prismatische, tetragonale Nadeln, aus A. fächerartig angeordnete Nadeln, welche schöne Lichtreflexe zeigen. *Antipyrinbleisalicylat*, $(C_6H_4OHCO_2)_2Pb \cdot C_{11}H_{12}N_2O$. Man gießt eine essigsaure Lsg. von Bleiacetat in ein Gemisch der wss. Lagg. von Alkalisalicylat u. Antipyrin, bis sich kein Nd. mehr bildet. Das Salz ist amorph, wurde aber einmal auch krystallinisch, in rosettenförmig gruppierten Nadeln erhalten. Die Verb. dissociiert bei Ggw. neutraler Lösungsmittel, besonders W., leicht in Salipyrin u. Bleisalicylat unter Verflüssigung, F. 48—50°. Bei höherer Temperatur wird die Verb. wieder fest und zers. sich dann; swl. in W., leichter, wenn frisch gefällt. Fast unl. in A., Ä., Chlf., Bzl. und CS_2. In Chlf.-Lsg. scheint Dissociation einzutreten. CS_2 giebt eine gelatinöse M. Das Wismutsalz wurde noch nicht untersucht. Die Salze geben die charakteristischen Rkk. der Salicylate u. des Antipyrins, sowie Metallfällungen. Das Bleisalz, das in Eg. l. ist, giebt die Antipyrinrk. mit salpetriger S. sehr schön. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **36**. 172—87. [Juni.] Antwerpen. Privatlab.) POSNER.

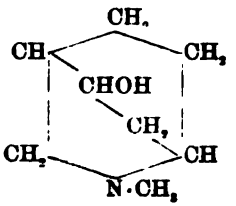
W. Bräutigam, *Über das Vorkommen von Vanillin im Korke* (vergl. Pharm. Centr.-H. **39**. 685; C. **98**. II. 858). Trotz mehrfach abgeänderter Versuchsanordnung ist es dem Vf. nicht gelungen, das durch den Geruch u. durch Rkk. deutlich nachweisbare Vanillin, welches beim Kochen von Kork mit verd. Schwefels. entsteht, zu isolieren. Durch Oxydationsmittel wird die Menge des Vanillins nicht vermehrt, sondern der Geruch zum Verschwinden gebracht. Monokline Krystalle, die beim Ausschütteln der schwefelsauren Lsg. u. Verdunsten des Ä. zurückblieben, erwiesen sich nicht als Vanillin, sondern als Quercit. Als Ausgangsprod. des Vanillins ist im Kork wahrscheinlich ein den Gerbstoffen ähnlicher Körper vorhanden, welcher unter gewissen noch nicht näher ermittelten Bedingungen sich in Vanillin u. andere Stoffe spalten kann. Koniferin scheint nicht das Ausgangsprod. zu sein, da der Vanillingeruch bei Verarbeitung des Bleiacetatnd. auftritt, während Koniferin weder durch neutrales, noch durch basisches Bleiacetat gefällt wird. (Pharm. Centr.-H. **39**. 722 bis 725. 6/10.) BODLÄNDER.

Richard Kissling, *Die Bildung des Indigoblaues durch den oxydierenden Einfluß der Luft.* Man füllt eine zu einer Kapillare ausgezogene Glashahnbürette mit einer in bekannter Weise durch Reduktion der Indigolsg. mittels Natriumhydrosulfits hergestellten Indigweißlsg. und läßt die Zuhörer je einen Tropfen auf ein Stück dickes Filtrierpapier fallen, welche sich dann selbst von der sofortigen Entstehung des Indigoblaues überzeugen können. (Chem.-Ztg. **22**. 805. 28/9.) v. SODEN.

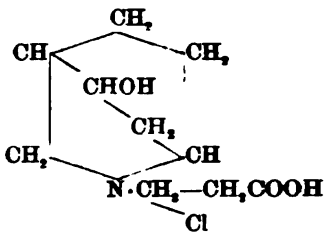
A. F. P. van Son, *Beiträge zur Kenntnis des Tropins.* (Forts. zu S. 665). Bei Einw. eines Überschusses von $AgNO_3$ (l. c.), Silberoxyd, essigsaurem Silber oder essigsaurem Blei auf Tropinbromür oder -jodür entstehen weder Tropin, noch Tropidin, sondern stark reduzierend wirkende Substanzen, die Vf. nicht in reinem Zustande gewinnen konnte. Durch *Einwirkung von Monochloressigsäure auf Tropin* (I.) bei 130° entsteht *HCl-Tropin-Betaïn* (II). Das *$AuCl_3$-Doppelsalz* desselben krystallisiert mit 1 Mol. H_2O. Gelbe, federförmige Blättchen, F. 223—224°, wl. in h. W. Das *$PtCl_4$-Doppelsalz* enthält 2 Mol. H_2O. Sternförmige, gelbrote Krystalle, F. 227°, ll. in W. Beide Doppelsalze verlieren bei 100—105° ihr Krystallwasser nicht, während bei höherer Temperatur Zers. eintritt. Durch *Anlagerung von Äthylenchlorhydrin* an Tropin entsteht *HCl-Tropin-Cholin*, $C_8H_{15}ON \cdot Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Das $AuCl_3$-Doppel-

salz, lange, gelbe Nadeln, F. 216°, und das $PtCl_4$-Doppelsalz, sternförmige Prismen, F. 216—217°, enthalten kein Krystallwasser. Durch Erhitzen von *Tropin mit einem Überschufs von Äthylenbromid* unter Druck im Wasserbad entsteht ein Additionsprod. von der Zus. $C_8H_{15}NO \cdot Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Krystalle aus A. in weifsen, häufig

I.



II.



zu Rosetten vereinigten Blättchen, F. 205—206°. Durch Behandeln mit Silbernitrat in der Kälte wird nur ein Bromatom eliminiert. Ebenso wird beim Behandeln mit überschüssigem Chlorsilber in der Kälte ein Br durch Cl ersetzt, und es entsteht $C_8H_{15}NO \cdot Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Das $AuCl_3$-Doppelsalz letzterer Verb. bildet stark glänzende Blätter, F. 206—207°, krystallwasserfrei, das $PtCl_4$-Doppelsalz, säulenförmige Krystalle, F. 215°, ebenfalls krystallwasserfrei. (Schluſs folgt.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**. 270—82. September.) MUHLERT.

Erich Harnack, *Über das Verhalten des Schwefels im aschefreien Albumin, verglichen mit dem in den Halogeneiweifskörpern.* Das vom Vf. zuerst dargestellte *aschefreie Albumin* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3046; **23**. 40 u. 3745; **25**. 204; C. **90**. I. 125 u. 395; **91**. I. 322; **92**. I. 537) besitzt zwar noch den vollen Schwefelgehalt des ursprünglichen Eieralbumins, jedoch nicht mehr in der bleischwärzenden Verbindungsform, so daſs Vf. seine frühere Meinung, sein aschefreies Eiweifs sei gänzlich unverändertes Albumin, nicht mehr aufrecht erhalten konnte. Die unoxydierten Schwefelatome müssen also bei der Darst. des aschefreien Präparates innerhalb des Eiweifsmoleküls in die oxydierte Verbindungsform übergeführt worden sein, ohne daſs sie zugleich bei diesem Prozeſs abgespalten werden. Das aschefreie Albumin hat durch die Oxydierung des S einen etwas mehr säureartigen Charakter angenommen (Überführung von SH in SO_2H oder SO_3H), ohne die erhebliche Umwandlung in Acidalbumin erlitten zu haben. An dem Oxydationsvorgang ist wahrscheinlich neben dem Luftsauerstoff auch das Kupferoxyd beteiligt. Da auch das Zink- und Platinalbuminat nicht schwärzen, reines Bleialbuminat dieses aber thut, so rät Vf. zur Darst. des aschefreien Albumins statt vom Kupfer- vom Bleialbuminat auszugehen u. letzteres durch CO_2 oder H_2S zu zers. Die von WERIGO (PFLÜGER's Arch. **48**. 127; C. **91**. I. 147) geäufserte Ansicht, daſs die Metallalbuminate bereits kein unverändertes Albumin mehr enthalten, hält Vf. deshalb nicht für ganz zutreffend.

Vf. bespricht nunmehr die Unterss. über Halogeneiweifskörper von BLUM und VAUBEL (J. pr. Chem. **56**. 393; **57**. 365; C. **98**. I. 257; II. 358), HOFMEISTER (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 159; C. **98**. I. 120) und von HOPKINS und PINKUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1311; C. **98**. II. 216). Aus diesen Arbeiten geht hervor, daſs das Eiweifsmolekül bei Darst. von Halogenderivaten nie ganz unverändert bleibt, da keine Halogeneiweifsverb. alkal. Bleioxydlsg. mehr schwärzt. Der unoxydierte S des Eiweifsmoleküls wird anfangs nur oxydiert, dann aber abgespalten, und zwar tritt zuerst ein Drittel des gesamten S aus (Verbb. von etwa 1,1—1,2% S), dann das zweite Drittel (Verbb. von 0,6% S), und schliefslich scheint auch der Rest des S verloren zu gehen. Hieraus ergiebt sich mit groſser Wahrscheinlichkeit, daſs mindestens drei Atome S im Eiweifsmolekül enthalten sind, und daſs sich für das

Molekulargewicht des letzteren ein Minimum von annähernd 5000 berechnet. Verbb. von 7—8% J würden, wenn das Molekül im wesentlichen noch ungespalten ist, auch drei Atome J enthalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1938—43. 26/9. [Juli.] Halle. Pharmakol. Institut.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Ad. Lieben, *Über das Vorkommen einiger einfachster Kohlenstoffverbindungen im Pflanzenreich.* Ausgehend von einer früheren Beobachtung, daſs als Reduktionsprod. der Kohlens. durch naszierenden Wasserstoff stets nur Ameisens. auftritt, prüft Vf., ob in den grünen Pflanzen allgemein *Ameisensäure* vorhanden sei, u. demnach auch bei dem Reduktionsprozeſs in der Pflanze zunächst entstände. Die Pflanzenteile wurden mit angesäuertem W. versetzt u. mit Wasserdampf destilliert. Es wurde im Destillat stets Ameisens., Essigs. und sehr kleine Mengen höherer SS., darunter wahrscheinlich Propions., gefunden. Der Menge nach war Eg. bei weitem vorwiegend, und die Gesamtmenge der SS. sehr gering. An neutralen flüchtigen Prodd. wurden Methylalkohol u., wenn die Blätter mit dem angesäuerten W. über Nacht gestanden hatten, auch Äthylalkohol erhalten. Für die Ameisens. und die höhere S. ergaben weitere Verss., daſs dieselben nicht als solche in den Pflanzen enthalten sind, sondern erst aus den darin enthaltenen Kohlehydrate unter dem Einflusse des angesäuerten W. bei der Dest. entstehen, während *Essigsäure* von vornherein vorhanden ist. (Monatshefte f. Chemie **19**. 333—53. 27/8. [14/7.*].) POSNER.

David Fraser Harris, *Physikalisch-chemischer Zustand des Caseïnogens in der Milch.* Nach Vf. ist das Caseïnogen nicht im Milchserum gel., sondern, ebenso wie das Fett, in Form von Kügelchen darin vorhanden. Diese letzteren enthalten falls in ihnen zugleich Fett vorkommt, bei einem Maximum an letzterem ein gewisses Minimum von Caseïnogen. Auſserdem befinden sich in der Milch besondere „Körnchen", die bei einem Minimum von Fett das Maximum von Caseïnogen enthalten. Die Kügelchen sind also nicht reines Fett oder Öl und die körnigen Partikelchen nicht reines Caseïnogen. Die Kügelchen haben sphärische Gestalt mit Durchmesser zwischen 0,005—0,0025 mm; gelegentlich findet man auch einige gröſsere von 0,0103 mm Durchmesser. Die „Körperchen" mit weniger, als 0,0025 mm, nennt Vf. „Partikelchen (Körnchen)". — Rahm, welcher ein Aggregat von den gröſseren Kügelchen vorstellt, enthält so viel Caseïnogen, als ganze Milch (3,5%) Vf. sucht seine Ansicht durch die quant. Verhältnisse, in welchen Fett und Caseïnogen in der abgerahmten oder zentrifugierten Milch vorhanden zu sein pflegen, zu beweisen, und auch dadurch, daſs beim Verbuttern die Klumpen stets in gewissen Mengen mit Proteïden sich gemengt vorfinden. Das Gleiche soll auch bei der Verkäsung der Fall sein. Es ist nicht unmöglich, daſs sich Fett und Caseïnogen in der Milch ähnlich zu einander verhalten, wie das Hämoglobin und Lecithin. (Brit. Med. Journ.; Pharm. Journ. **61**. 352. 24/9.) PROSKAUER.

C. F. Langworthy, *Auszug aus der Beschreibung eines Respirationskalorimeters von den Professoren Atwater und Rosa.* ATWATER u. ROSA haben, um das Gesetz von der Erhaltung der Energie am tierischen Organismus zu studieren, ein Kalorimeter konstruiert, dessen innerer Raum so eingerichtet ist, daſs ein Mensch längere Zeit in demselben leben kann. Dasselbe besteht aus drei konzentrischen Schachteln. Die innere ist doppelwandig, u. zwar innen von Kupfer, auſsen von Zink, in einem Abstand von 8 cm. Die beiden äuſseren Schachteln bestehen aus Holz. Die beiden Metallwände werden auf genau gleicher Temperatur gehalten, so daſs weder nach auſsen, noch nach innen Wärmeabgabe stattfindet. Ebenso wird der zur Ventilation nötige Luftstrom beim Ein- und Austritt auf gleicher Temperatur erhalten. Die er-

zeugte Wärme wird von k. W., dessen Menge und Temperatur genau gemessen ist, absorbiert. Die Luft wird vor dem Eintritt in die Kammer getrocknet u. die durch dieselbe fortgeführte Feuchtigkeitsmenge bestimmt. Nahrung, Urin u. Fäces wurden analysiert u. deren Verbrennungswärme bestimmt. Die Genauigkeit der Resultate wurde durch Verbrennen von A. in der Kammer, sowie auf elektr. Wege geprüft. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 681—87. Sept. [6/8.].) POSNER.

F. Röhmann, *Zur Kenntnis der bei der Trypsinverdauung aus dem Casein entstehenden Produkte. II.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1978; C. **97**. II. 904.) Vf. stellt zur Abscheidung des Leucins aus dem Rohleucin das Phenylthiohydantoin, $SC<\begin{matrix}N(C_6H_5)\cdot CO\\ NH\text{——}CH\text{—}C_4H_9\end{matrix}$, dar, indem er 8 g des gepulverten Rohleucins mit 4 g gepulverten Kalihydrates u. wenig W. verrührt u. 9 g in A. gel. Phenylsenföles unter Abkühlen hinzufügt. Nach Abdunsten des A. auf dem Wasserbade und Verdünnen mit W. wird die von ausgeschiedenem Sulfocarbanilid filtrierte Fl. mit Ä. ausgezogen, der Ätherrückstand mit Salzs. gesättigt. Die ausgeschiedene unreine, harzige Thiohydantoins. geht beim Stehen über Nacht in das Thiohydantoin über. Das Harz wird in h. A. gel., die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden mehrmals mit A. und Essigester umkrystallisiert, F. 178°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2188. 26/9. [12/8.] Breslau. Chem. Lab. d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

F. Röhmann, *Stoffwechselversuche mit phosphorhaltigen und phosphorfreien Eiweiſskörpern.* Die Verss. des Vfs. zeigten, daſs unter bestimmten Verhältnissen sowohl bei Fütterung mit phosphorfreien Eiweiſskörpern tierischer und pflanzlicher Herkunft, wie bei Fütterung mit phosphorhaltigen Eiweiſskörpern ein Ansatz von Stickstoff erfolgen kann, daſs aber trotz Darreichung von Phosphaten bei Fütterung mit phosphorfreiem Eiweiſs ein Ansatz von P. unter denselben Bedingungen nicht erfolgt, unter denen dies bei Fütterung mit P-haltigen Eiweiſskörpern auch ohne Phosphate der Fall ist. Man könnte hierin einen Beweis sehen, daſs der in organ. Bindung mit der Nahrung eingeführte P auch in organ. Bindung resorbiert wird, in dieser Bindung zur Zelle gelangt, um hier vollständig aufgespeichert zu werden, bis er bei Bedarf in die Stoffvorgänge des Zellkernes gezogen wird, daſs der Organismus aber nicht die Fähigkeit besitzt, aus P-freiem Eiweiſs und Phosphaten dieselben phosphorhaltigen organ. Verbb. zu bilden. Diese Schlüsse müssen jedoch erst durch weitere Verss. bestätigt werden. Die vom Vf. angestellten Verss. zeigen also, daſs die Bedeutung der P-freien und P-haltigen Eiweiſskörper für die Ernährung nicht die gleiche ist. Die letzteren sind geeigneter, um P- und anscheinend auch N-Ansatz zu erzeugen, womit auch die Bedeutung des Caseïns in der Milch speziell für die Ernährung des jugendlichen Organismus eine andere, als die der P-freien Eiweiſskörper ist. (Berl. klin. Wchschr. **35**. 789—91. Chem. Lab. physiol. Inst. Breslau.) PROSKAUER.

Louis Kahlenberg, *Die Einwirkung von Lösungen auf den Geschmackssinn.* Es wurden Verss. an 15 Personen darüber angestellt, welche Einw. verschiedene wss. Lsgg. auf den Geschmackssinn hätten. Den Versuchspersonen wurde die Natur und Konzentration der geprüften Lsgg. nicht mitgeteilt, so daſs die Ergebnisse von einem psychischen Faktor frei sind. Im allgemeinen scheint der Geschmack von Säuren, Basen und Salzen nur durch die Ionen bedingt zu sein. Übereinstimmend mit RICHARDS (Amer. Chem. J. **20**. 121; C. **98**. I. 704) fand der Vf., daſs der saure Geschmack der Konzentration der Wasserstoffionen proportional ist. Man kann H-Ionen noch in Lsgg. von $^1/_{800}$ N. durch den Geschmack nachweisen; unterhalb $^1/_{200}$ N. verursachen H-Ionen nur einen adstringierenden Geschmack. Essigsäure schmeckt stärker sauer, als ihrer Ionenkonzentration entspricht. Der alkal. Geschmack der OH-Ionen wird noch in Lsgg. von $^1/_{400}$ N. wahrgenommen. Chlorionen haben salzigen

Geschmack und werden noch in $^1/_{50}$N.-Lsg. wahrgenommen. Ähnlich, aber nicht identisch ist der Geschmack der Bromionen; die Konzentration, bei der sie eben noch wahrgenommen werden, ist etwas höher, als der Grenzwert der Chlorionen. Ähnlich, aber weniger scharf ist der Geschmack von ClO_3- u. BrO_3-Ionen. Jodionen schmecken salzig, aber schwächer als Brom- und Chlorionen; die geringste Konzentration, bei der sie erkannt werden, ist $^1/_6$N. NO_3-Ionen haben einen sehr schwachen, SO_4- u. Acetationen einen noch weit schwächeren Geschmack. Sehr schwach und eigentümlich ist der Geschmack der Natriumionen; deutlicher, u. zwar bitter der der Kaliumionen. Sehr schwach ist der Geschmack der Lithiumionen. Magnesiumionen haben einen bitteren Geschmack, der noch in $^1/_6$norm. Lsg. zu erkennen ist. Gleichfalls bitter, aber von dem der Magnesiumionen verschieden, ist der Geschmack der Calciumionen. Ammoniumionen schmecken gleichfalls bitter. Der metallische Geschmack der Silberionen ist noch in $^1/_{5000}$norm. Lsg., der der Quecksilberionen in $^1/_{2000}$norm. Lsg. zu erkennen. Je gröfser die Beweglichkeit der Ionen, d. h. ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist, um so leichter werden sie im allgemeinen durch den Geschmack erkannt; doch gilt diese Regel nicht ausnahmslos. Die Intensität des Geschmackes von organischen Verbb., welche die Amidosäure-, Säureamido-, alkoh. Hydroxyl- u. die Aldehydgruppe enthalten, ist im allgemeinen um so gröfser, je leichter sie nach den Unterss. von Overton (Z. physik. Ch. **22**. 189; C. **97**. I. 734) das Protoplasma durchdringen. Auch der sehr intensive Geschmack der Alkaloide läfst sich durch deren grofse Fähigkeit, in Protoplasma einzudringen, erklären. Kolloidale Lsgg. sind geschmacklos. (Bull. of the Univ. of Wisconsin Nr. **25**. 31 SS. Eingesandt v. Vf.)

Bodländer.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Delbrück, *Über die Fortschritte der Gärungschemie in den letzten Dezennien.* Vf. hebt im Beginne seines Vortrages hervor, dafs es eine systematisch betriebene Hefezüchtung schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts gab, während die Geburtsjahre der Gärungschemie oder vielmehr der Gärungsphysiologie auf 1836 und 1837 anzusetzen sind. (Entdeckungen Cagniard Latour's u. Th. Schwann's.) Pasteur kann nicht als der Begründer der Epoche angesehen werden, welche jetzt durch die Arbeiten E. Buchner's in gewissem Sinne ihren Abschlufs gefunden hat; er ist nur ein Schüler Schwann's, hat aber das Verdienst, für verschiedene Gärungen die besondere Pilzspezies nachgewiesen u. uns gelehrt zu haben, mit der Hefe als Substanz zu experimentieren: er führte zuerst mafsgebende Stoffwechselverss. mit Hefe aus, und insofern ist er der Begründer der Gärungschemie. Die Feststellungen von Maercker, dafs bis 20% der im Gärungsprozefs verschwindenden Kohlehydrate nicht der alkoh. Gärung erlagen, sondern durch „Unreinlichkeit der Gärung" verloren gingen, führten zu weiteren Bestrebungen, aus denen sich die für die Gärungsführung wichtigen Arbeiten Traube's und Nägeli's entwickelten. An diese Epoche schliefsen sich die Arbeiten R. Koch's und Hansen's an; ersterer lehrte die Arttrennung für Mikroorganismen durch die festen Nährböden, letzterer führte die Rassenreinheit der Hefe durch, indem er, sicher ausgehend von einer einzelnen Zelle, die Nachzucht in Massen mit absolutem Ausschlufs der Infektion herzustellen verstand. Neben den nunmehr entstehenden Forschungen über den Einfluss der Reinzuchthefe auf die Eigenschaften des Bieres lief die Synthese der Zucker durch E. Fischer und ihre Charakterisierung durch die Vergärbarkeit mittels bestimmter Heferassen einher. Der Gehalt an bestimmten Kohlehydratenzymen wurde das entscheidende Merkmal für die Heferassen; nur die Dextrose ist direkt vergärbar, andere Zuckerarten müssen zunächst invertiert werden durch ein auf sie passendes, nur in bestimmten Heferassen vorkommendes Enzym.

Die Hefe- und Bakterienkenntnis war inzwischen so weit entwickelt, daſs in der Industrie ein neuer Weg zur Sicherstellung reiner Gärungen betreten werden konnte mit der Anwendung des Systems der „natürlichen Reinzucht“. Die betreffenden Arbeiten sind das Merkmal der 90er Jahre, denen sich die Entdeckung der Zymase durch E. BUCHNER anschlieſst. Vf. entwickelt nunmehr systematisch gegliedert wie sich gegenwärtig unsere Kenntnisse über Hefe und deren Ausnutzung in der Technik gestalten. Ist die Zymase ein Stoff, welcher durch die lebende, insbesondere durch die wachsende Hefe erzeugt wird, ist sie ein N-haltiger, eiweiſsartiger Stoff, so wird es möglich sein, durch passende Ernährung und Behandlung den Gehalt der Hefe an Zymase zu erhöhen; Vf. erinnert hierbei an die Verss. von HAYDUK. Ganz allgemein wird der physiologische Zustand, in dem sich die Hefe befindet, von Einfluſs sein auf die Möglichkeit, Eiweiſs in Zymase umzubilden, ja der Zymasegehalt ist geradezu ein Maſsstab zur Beurteilung dieses Zustandes.

Vf. wendet sich zu den Rassenunterschieden der Hefen, deren Kenntnis sich uns durch die Arbeiten HANSEN's und LINDNER's erschlossen hat. Technisch von gröſster Bedeutung hat sich das Verhalten der Hefen zu den Stärkeabbauprodd. gezeigt, wie dies mit der Apiculatushefe, den Hefen Saaz und Frohberg, der Pombe- und Logoshefe studiert und erforscht wurde. Das Schluſsglied dieser Unterss. bilden diejenigen von CALMETTE, welcher nachwies, daſs der Amylomyces Rouxii I. Stärke zu versuckern und zu vergären vermag. Diese verschiedenen Hefen systematisch benutzt, liefern die Möglichkeit, Bierwürze und Brennereimaischen auf ihre nähere, sich der chemischen Analyse verschlieſsende Zus. zu unters. — Das Gebiet der Unterscheidung von Heferassen durch ihren Gehalt an proteolytischen Enzymen ist eben erst angeschnitten (BEIJERINK, WILL, BUCHNER).

Vf. kommt auf die Grundlagen der reinen Gärung zu sprechen, wie sie durch die Forderung der „Asepsis“ von PASTEUR zuerst aufgestellt wurde, und die Umwandlungen, welche die Erfüllung dieser Forderungen in der Technik der Gärungsgewerbe hervorgerufen hat. Er schildert die Hefenzucht der Brennerei, deren Aufgabe es ist, schädliche Spaltpilze sowohl, als ungeeignete Hefenrassen auszuschlieſsen oder, sofern sie vorhanden sind, wieder zu entfernen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1913—25. 26/9. [14/5*.] Vortr. v. d. D. Chem. Ges. Berlin.) PROSKAUER.

Hans Abeles, *Zur Frage der alkoholischen Gärung ohne Hefezellen.* Der Ansicht E. BUCHNER's, daſs die Zerlegung des Zuckers mittels Hefepreſssaftes durch ein in diesen übergegangenes, unorganisiertes Ferment, die Zymase, bedingt sei, steht die von anderen geäuſserte Ansicht gegenüber, daſs die Gärwirkung des Preſssaftes von überlebenden Plasmastückchen ausgehe. Besonders muſste u. a. für diese letztere Erklärung der Umstand sprechen, daſs die Gärkraft des Preſssaftes an die totale, in ihm gel., oder wohl richtiger, suspendierte organ. M. gebunden ist. Den dahin geäuſserten Meinungen hat BUCHNER eine Gruppe von Verss. entgegengehalten, bei der die Aktion von belebten Teilchen durch Zusatz von Protoplasmagiften, durch hohe Zucker- oder Glycerinkonzentrationen ausgeschaltet sein sollte. Hierbei ist nach Vf. ein Umstand auſser Acht gelassen, der sich ihm bei zu diesem Zweck angestellten Verss. als ausschlaggebend erwies, auf welchen jedoch schon BIERNACKI (PFLÜGER's Arch. **49**. 130; C. **91**. II. 31) beiläufig in seiner Arbeit über die gärungsbeschleunigende Wirkung kleiner Dosen der Antiseptica aufmerksam gemacht hatte. Die Giftwirkung auf das geformte Enzym ist nämlich nicht allein von der Giftkonzentration, sondern in noch höherem Maſse von dem Mengenverhältnis zwischen Protoplasma u. Gift abhängig. Ein in einer Nährfl. verteiltes Giftquantum, welches die Gärung einer gewissen Hefemenge gerade zu koupieren vermag, kann die Thätigkeit der doppelten, dreifachen u. s. w. Hefemenge nicht mehr vollständig, event. gar nicht mehr hemmen. Da wir nun in dem Preſssaft einen äuſserst reichen Gehalt an

organ. Materie vor uns haben, von welch' letzterer man bestimmen soll, ob sie von Giften in gleichem Maſse beeinflufsbar ist, wie das Plasma lebender Hefezellen, so muſs man zum Vergleiche die fragliche Giftmenge auf das entsprechend groſse oder wenigstens annähernd entsprechende Hefequantum einwirken lassen. Thut man dies, so zeigt es sich, daſs in dem Verhalten gegen Protoplasmagifte zwischen Preſssaft und lebender Hefe kein Unterschied besteht.

Vf. teilt einige seiner diesbezüglichen, mit Natriummetarsenit, Chlf., Toluol und Ammoniumfluorid angestellten Gärverss. mit; dieselben sind nach der auch von E. BUCHNER angewandten MEISSL'schen Methode ausgeführt. Aus den Ergebnissen schlieſst Vf., daſs alle angeführten Erscheinungen der Abschwächung oder des Versagens der Gärwirkung auf eine Verschiebung in dem Mengenverhältnisse zwischen Gift und Protoplasma zu Ungunsten des letzteren zurückgeführt werden müssen. In ähnlicher Weise wie die Giftverss., weit entfernt davon, die protoplasmatische Natur des Preſssaftes unwahrscheinlich zu machen, vielmehr deutlich in diesem Sinne sprechen, sind auch die Verss. mit hohen Zucker- oder Glycerinkonzentrationen, welche H. BUCHNER zum Beweise dafür anführte, daſs im Preſssafte kein Leben mehr vorhanden sein könne, deshalb nicht stichhaltig, weil auch hier die Gleichheit der Versuchsbedingungen nicht gewahrt ist.

Das zweite Hauptargument gegen die Annahme von lebendem Plasma, nämlich die Fähigkeit des Preſssaftes, bezw. auch der Hefezellen, noch nach dem Eintrocknen und selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° auf Zuckerlsgg. eine Gärwirkung auszuüben, verliert nach Vf. dadurch seine Stütze, weil es bekannt ist, daſs eingetrocknete Hefe ihre Lebensfähigkeit durch Monate beibehalten kann; ferner hat WIESNER (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **59**. 500) nachgewiesen, daſs beim Erhitzen getrockneter Hefe durch mehrere Stunden auf 100° ein Teil der Hefezellen, u. zwar die jungen, gär- und fortpflanzungsfähig bleiben. Sehr bemerkenswert ist es, daſs WIESNER diese Widerstandsfähigkeit jenem Protoplasma zuschreibt, welches nicht von starren Cellulosemembranen eingeschlossen wird und nicht vakuolisiert ist, wie dies aber für die jungen Zellen zutrifft, Verhältnisse, unter denen sich wohl das gesamte im Preſssafte vorhandene Protoplasma befindet.

Vf. hält es nach diesen Darlegungen und auf Grund seiner Verss. für erwiesen, daſs lebendes Hefeprotoplasma die erwähnten Prozeduren überdauern kann, u. daſs auch das wirksame Agens in der Dauerhefe sich so verhält, wie man es sonst nur an belebter Materie zu sehen gewohnt ist. — Auch die auſserordentliche Vergänglichkeit der Gärwirkung des Preſssaftes läſst sich nach Vf. weniger im Sinne der Fermenttheorie erklären, ist aber selbstverständlich, wenn man auf seinem Standpunkte steht. Diese Vergänglichkeit läſst sich durch konz. Zuckerlsgg. paralysieren, jedoch einzig jener Zuckerarten, welche von der Hefe vergoren werden können, sei es direkt oder erst nach der Spaltung durch Hydrolyse. Die Erklärungen, welche E. und H. BUCHNER dafür geben, hält Vf. für nicht zutreffend. — Vf. glaubt demnach, daſs derzeit die Erklärung der Gärkraft des Preſssaftes durch die Annahme überlebenden Protoplasmas als die besser gestützte erscheine. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2261 bis 2267. 26/9. [15/9.] Prof. J. MAUTHNER's chem. Lab. in d. Allg. Poliklin. Wien.)

PROSKAUER.

W. E. Stone und **H. E. Wright**, *Bemerkungen über Takadiastase.* Die Vff. untersuchen die Einw. der Takadiastase auf Stärke im Vergleich zu derjenigen von Malzdiastase. In verschiedenen Versuchsreihen, die unter möglichst gleichmäſsigen Verhältnissen angestellt waren, wurden in bestimmten Zeiträumen 1. die Jodprobe auf unveränderte Stärke, 2. die Unters. des optischen Verhaltens der Lsg., 3. die Bestimmung des vorhandenen Zuckers durch FEHLING'sche Lsg. unternommen. Es zeigte sich in allen Verss., daſs die Takadiastase zunächst weit schneller verzuckert, als die Malzdiastase unter gleichen Bedingungen. Im Gegensatz hierzu ergab sich

aus der Jodprobe, daſs die Verzuckerung der letzten Spuren von Stärke viel schneller durch Malzdiastase bewirkt wird. Aus diesem Grunde zeigt sich auch die Takadiastase ungeeignet, an Stelle von Malzdiastase für die analytische Bestimmung von Stärke angewandt zu werden, da in den betreffenden Versuchsfll. noch nach 24 Stdn. Stärke nachweisbar war. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 637—47. Sept. Chem. Lab. of Purdue University.) POSNER.

G. Ampola und **C. Ulpiani**, *Über Denitrifikation.* Den Vff. glückte es, zwei denitrifizierende Bakterienarten aus Erde und aus der Luft zu isolieren. Die aus Erde gezüchteten wurden mittels anaërobischer Kultur, und die aus Luft erhaltenen gewonnen, indem eine Lsg. von Natriumnitrat, Natriumacetat und Natriumphosphat, nach dem Verf. von BÉCHAMP, direkt der Luft ausgesetzt wurde. Die morphologischen und biologischen Eigenschaften der beiden Bakterienarten werden von den Vff. eingehend geschildert; hierbei wird u. a. das Verhalten dieser Bakterien gegen Sonnenlicht, Hitze, Austrocknung, Alkalien, SS. u. dgl. beschrieben, und aufserdem die Wachstumsverhältnisse auf Nährsubstraten, welche aufser den Nitraten Fettss. und Amidoss. enthielten.

Die Denitrifikation durch beide Bakterienarten studierten Vff. vornehmlich unter den Bedingungen der Anaërobiose und unter Verwendung eines Nährbodens, welcher 1 g Traubenzucker, 0,625 g Kochsalz, 0,002 g Tricalciumphosphat u. 0,6006 g Natriumnitrat in 100 ccm W. enthielt. Sobald durch das Verschwinden des Schaumes auf der Oberfläche der Fl. die Beendigung der Reduktion der Nitrate angedeutet worden war, was nach 10 Tagen eintrat, wurden die gebildeten Gase unters. Dieselben bestanden aus CO_2 und N. Eine Bestimmung des im Nährboden noch vorhandenen Zuckers u. Salpeters ergab, daſs 94,58% des in letzterem enthaltenen N freigemacht worden war. Da die Zers. des Salpeters nach der Gleichung $2KNO_3 = K_2O + N_2 + O_3$ vor sich geht, so berechneten Vff., daſs die verschwundene Traubenzuckermenge nur durch Oxydation mittels des aus dem Salpeter freigewordenen O gespalten worden war, und fanden diese Annahme auch durch den Vers. bestätigt. Infolge dessen drücken sie den Vorgang durch die Gleichung aus:

$$5C_6H_{12}O_6 + 24KNO_3 = 24KHCO_3 + 6CO_2 + 18H_2O + 12N_2.$$

Die Denitrifikation hört auf, sobald sämtlicher Zucker aufgebraucht ist; das gleiche gilt für die Zerstörung des Zuckers, wenn sämtlicher Salpeter zers. ist. Da die Verfasser im Verlaufe der Reduktion weder Nitrite nachweisen, noch auch die Bakterien auf nitrithaltigen Nährböden zur Entw. bringen konnten, so nehmen sie an, daſs die Denitrifikation nicht stufenweise vor sich geht, sondern daſs sich sofort N bildet.

Vf. studierten noch den Einfluſs des reinen Sauerstoffs auf den Vorgang der Denitrifikation. Wenn auch die Bakterien im Sauerstoffstrome am besten gediehen, so war dennoch die Reduktion der Nitrate eine intensivere, sobald die Entw. der Mikroorganismen unter Luftabschluſs (im Vakuum) sich vollzog. (Gaz. chim. ital. **28**. I. 410—38.) PROSKAUER.

O. Kausch, *Raumdesinfektion vermittels Glykoformal.* Vf. beschreibt die von R. WALTHER und SCHLOSSMANN angewendete Methode u. den hierzu konstruierten App. zur Desinfektion von Wohnungen. Das von den Genannten benutzte Desinfiziens, das Glykoformal, stellt eine glycerinhaltige Formalinlsg. vor. Wird nämlich ein Antiseptikum in flüssiger Form zur Verstäubung gebracht, so verdunstet es in feinster Verteilung, die einer solchen Verdünnung des Desinfiziens gleichkommt, daſs dadurch die Vernichtung der in Betracht kommenden Keime keine sichere ist. Setzt man aber der Lsg. eines Antiseptikums ein unverdunstbares, mit W. mischbares (hygroskopisches) Mittel zu, so wird bei einer Verstäubung die Verdünnung durch den Raum nicht eintreten können, da jeder Nebeltropfen stets eine Lsg. des Anti-

septikums von der urspünglichen Konzentration darstellt. Dieses Ziel ist durch obige Glykoformallsg. erreicht.

Der App. (Fig. 54) besteht aus einem kupfernen Ringkessel *B*, in welchem 1½ l W. durch das Rohr *a*, welches nachher verschraubt wird, eingefüllt werden. Von *B* aus ist die Verb. mit dem Hauptkessel *A* durch die Röhre *c* bewirkt. *A* trägt oben 4 Ausströmungsdüsen *d*, die nach innen Rohransätze, bis nahe auf den Boden von *A* reichend, haben. Die Richtung den Düsen ist eine schräge. Ein Sicherheitsventil *e* reguliert den Druck in *A* während seiner Thätigkeit, der übrigens ½ Atm. nicht überschreitet. Der Kessel *A* wird durch *b* mit 2 l Glykoformal gefüllt u. der App. über einen ringförmigen, seiner Größe nach mit *B* übereinstimmenden Spirituskocher gesetzt, der mit Schutzmantel versehen ist. — 8 Minuten nach dem Anzünden des Spiritus beginnt das Versprühen des Glykoformals durch die 4 Düsen *d*, wobei sich der Raum mit dichten Nebeln desselben anfüllt. Die Ausströmung des Sprays ist dabei eine so heftige, daſs Teilchen desselben in alle Teile des Raumes geschleudert werden und an die Umfassungsflächen desselben geraten. Nach 20 Min. hört die Thätigkeit des App. auf; man läſst das Desinfiziens 3 Stdn. lang einwirken.

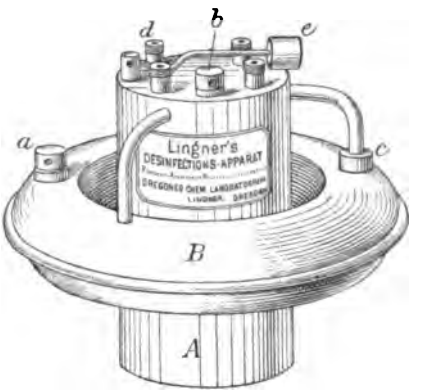


Fig. 54.

Die Vorzüge des Verf. bestehen darin, 1. daſs die Desinfektionswirkung eine sichere ist, — 2. das Verf. kurze Zeit in Anspruch nimmt, — 3. in der Billigkeit, — 4. brauchen, wie bei anderen Formalindesinfektionen, Thüren und Fenster nicht völlig luftdicht, etwa durch Verkleben mit Papier- oder Wattestreifen, verschlossen zu werden, — 5. in der Gefahrlosigkeit u. — 6. in der Einfachheit. (Pharm. Centr.-H. **39**. 633—36. Dresden.) PROSKAUER.

H. Weigmann, *Das Über die Beteiligung der Milchsäurebakterien an der Käsereifung.* (Schluſs zu S. 729.) Die Erfahrungen, welche u. a. CAMPBELL u. FLEISCHMANN veröffentlicht haben, sind untrügliche Kennzeichen dafür, daſs die Milchsäurebakterien, wenn sie in gröſserer Menge vorhanden sind, gewisse Käsefehler zu beseitigen vermögen, und daſs sie, bei manchen Käsesorten wenigstens, überhaupt eine günstige Wirkung auf den Verlauf der Reifung der betreffenden Käse ausüben.

Die weitere Einw. der Milchsäurebakterien kann man sich so denken, daſs sie durch Bereitung eines sauren Nährbodens das Wachstum von Organismen begünstigen, welche auf solchem Boden zu wachsen vermögen. Wahrscheinlich spielen hierbei die auf saurem Nährboden wachsenden u. S. verzehrenden Organismen, wie die Oidien, Schimmelpilze eine Rolle, indem sie den Säuregrad regeln oder reduzieren, so den Reifungsgrad einleiten u. sich, teilweise wenigstens, selbst an ihm beteiligen. Durch die Verminderung des Säuregrades wird zugleich das Wachstum gewisser peptonisierender Bakterien begünstigt, die im Verein mit Oidien und Pilzen das Innere des Käses des Sauerstoffes berauben und die Entw. der anaëroben Bakterien ermöglichen. Zwischen Milchsäurebakterien und Schimmelpilzen besteht also eine Metabiose, welcher vielleicht eine Meta- oder Symbiose mit anderen auf die Reifung des Käses mitwirkenden Pilzen oder Bakterien nachfolgt. Vf. führt hierfür ein Beispiel an, das um so bemerkenswerter ist, als das betreffende Bakterienpaar in fast allen darauf

untersuchten Käsesorten verschiedener Herkunft gefunden wurde und daher wohl in der Natur weit verbreitet sein mufs. Es handelt sich hierbei um das vom Vf. früher beschriebene Bakterium (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **2**. 155; C. **96**. II. 112), welches in Milch gezüchtet bei starker Peptonisierung einen intensiven Geruch nach Käse erzeugte. Dieses Bakterium ist exquisit anaërob, während sein Begleiter aërob ist, aber bei anaërober Züchtung längere Zeit mit erhalten wird. Eine genaue Beschreibung beider wird demnächst erfolgen; das anaërobe Bakterium nennt Vf. *Paraplectrum foetidum*, das aërobe *Clostridium licheniforme*. Schliefslich betont Vf., dafs der spezifische Charakter einer Käsesorte von dem durch die Herstellungs- und Behandlungsweise bedingten Vorherrschen dieser oder jener Pilzart abhängig ist. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 669—74. 22/9. [Juni.] Kiel.) Proskauer.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Vater, *Schwellenwert und Höhenwert der Lösungsgenossen bei ihrem Einflusse auf die Krystallisation. (Einfluſs der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates, Teil VI.)* Aus den früheren Unterss. des Vf.'s ergab sich, dafs Lösungsgenossen erst von einem besonderen Prozentsatz an die Krystallisation beeinflussen; anderseits ist bekannt, dafs gewisse Substanzen mit einem bestimmten Gehalt an Lösungsgenossen z. B. anfangen, wasserfrei zu krystallisieren. Vf. schlägt für den ersten Fall den Ausdruck „Schwellenwert" und für den letzteren den Ausdruck „Höhenwert", welche beide der Psychologie entlehnt sind, vor, ohne zunächst neue Unterss. nach beiden Richtungen hin zu veröffentlichen. (Z. Krystall. **30**. 295 bis 298. Tharandt.) Hazard.

A. von Karnojitzky, *Über das Wesen der Vicinalflächen.* Vf. definiert die Vicinalflächen der Krystalle als „zusammengehäufte", d. h. als Flächen verschiedener, gegen einander um verschiedene, im allgemeinen sehr kleine Winkel in bestimmten Zonen gedrehter u. sich physikalisch, seltener chemisch unterscheidender Individuen, welche sich zu einem Sammelkrystall „zusammenhäufen". Die primäre Zusammenhäufung ist eine solche primärer (geometrisch normaler) Individuen, von welchen ein jedes einer besonderen einfachen Krystallfläche angehört. Als Resultat erscheint ein sekundäres Individuum, dessen Krystallflächen einfach, d. h. nicht gebrochen erscheinen, obwohl sie gewöhnlich anomale Winkel einschliefsen. Die sekundäre Zusammenhäufung ist eine solche sekundärer Individuen und giebt als Resultat ein tertiäres Individuum, dessen Krystallflächen aus mehreren, nur wenig gegeneinander geneigten Elementen bestehen, d. h. gebrochen erscheinen. Eine tertiäre Zusammenhäufung ist eine solche tertiärer Individuen und giebt als Resultat verschiedenartige (homoedrische, heteroedrische etc.) Verwachsungen. Nach diesen Definitionen faſst Vf. die von ihm erzielten Resultate in folgenden Sätzen zusammen: 1. Bei allen untersuchten Krystallen ist eine geometrische Anomalie beobachtet worden, wie auch eine innere Inhomogenität. Beide Erscheinungen sieht der Vf. als „paare" an. Es sei möglich vorauszusetzen, dafs die fast immer bei der Krystallisation stattfindenden Störungen der krystallinischen Homogenität (oberflächliche Spannungen, rätselhafter Einfluſs der isomorphen Beimischungen u. dergl.) das Eintreten der geometrischen Anomalien des Krystalls beeinfluſst. — 2. Die Zusammenhäufung vermindert im allgemeinen die Symmetrie der Krystalle. — 3. Für die primäre u. sekundäre (wahrscheinlich auch für die tertiäre) Zusammenhäufung findet die Regel der einfachen rationalen Koeffizienten der Zusammenhäufung statt, welche man jedoch nicht mit dem Gesetz der einfachen rationalen Indizes verwechseln darf. — 4. Die sekundäre Zusammenhäufung ist, indem sie sich mit der primären kombiniert, bestrebt, die Oberfläche im Verhältnis zum Körpervolum zu verringern. — 5. Zuweilen müssen die

Schwankungen in den Winkelgröfsen der paramorphischen Krystallbildung zugeschrieben werden. — 6. Oft wird die sogen. „optische Anomalie“ (d. h. Anomalie des optischen Ellipsoids) unabhängig von der geometrischen hervorgerufen, dafür ist die letztere in allen vom Vf. beobachteten Fällen mit der Inhomogenität der Krystalle verbunden. — 7. Die Zusammenhäufungsfälle kann man in genetische u. geometrische Typen teilen. Erstere werden auf Grund der Ursachen, welche Störungen der Homogenität hervorrufen, letztere vom Gesichtspunkte gröfserer oder kleinerer Isolierung der zusammengehäuften Individuen (primäre, sekundäre, tertiäre Zusammenhäufung) definiert u. klassifiziert. — 8. Mit zunehmender Isolierung der zusammengehäuften Individuen nehmen auch die Abweichungsgröfsen immer zu. — 9. Schwarze Turmalinkrystalle von Sonnenberg bei St. Andreasberg weisen anomalen Trichroismus auf. (Verh. Russ. mineral. Ges. [2] **33**. 65—228. 1895; Z. Krystall. **30**. 303—9. Referent KARNOJITZKY.) HAZARD.

G. Wulff, *Über Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Krystalle. (Mit einer Tafel.)* Vf. prüfte die von mehreren Forschern (BECKE, GROTH u. a.) ausgesprochene Vermutung, dafs die Erscheinungen des Wachsens u. die der Auflsg. von Krystallflächen vollkommen reziprok und gleichen Gesetzen unterworfen seien. Zunächst wurden die das Wachsen der Krystalle störenden Konzentrationsströmungen untersucht u. photographiert. Hierbei kommt Vf. zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Krystalle wachsen regelmäfsiger bei schwächeren Konzentrationsströmungen (bei schwacher Übersättigung) als bei stärkeren. — 2. Die Konzentrationsströmungen suchen den Krystall abzurunden. — 3. Als „Krystallisationshof“ ist die dünne, den Krystall umhüllende und das Eintreten von Konzentrationsströmungen bedingende Schicht einer Lsg. zu bezeichnen. — 4. Wenn die Konzentrationsströmungen wegen des abnehmenden Übersättigungsgrades verschwunden sind, so hört das Wachsen des Krystalles auf. — 5. Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Flächen hängen auch von der Gröfse der Neigungswinkel derselben zum Horizonte in der Mutterlauge ab. — Vf. taucht bei seinen weiteren Verss. in eine etwas übersättigte Lsg. der zu untersuchenden Krystallsubstanz einen Krystall einer der ersteren isomorphen, doch weniger lösbaren Substanz, und zwar läfst er MOHR'sches Salz, $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$, sich auf dem Salz $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ niederschlagen u. stellt dann Schliffe senkrecht zur Zone der zu vergleichenden Flächen her. Hierbei stellte sich heraus, dafs, wenn man die Wachstumsgeschwindigkeit auf $(20\bar{1})$ als Einheit nimmt, dieselbe z. B. auf (011) gleich 2,77 wird. — Bei den Verss. über die Auflösungsgeschwindigkeit ging Vf. ebenso viel unter die Sättigung wie vorher darüber u. tauchte gleichzeitig zwei bis drei parallel den zu vergleichenden Flächen des Krystalles geschnittene Platten in einen das Lösungsmittel enthaltenden Kolben, welcher dann durchgeschüttelt wurde. Er kam hierbei zu dem unerwarteten Schlusse, dafs die Wachstums- u. Auflösungsgeschwindigkeiten der Krystallflächen des MOHR'schen Salzes durchaus nicht reziprok seien, ein scharfer Unterschied zwischen den Wachstumsgeschwindigkeiten wurde von fast gleichen Auflösungsgeschwindigkeiten der Krystallflächen begleitet. Den Grund für diese auffällige Erscheinung findet Vf. in dem Auftreten von Ätzfiguren, welche bei der Auflsg. die betreffende Fläche bedecken und Wachstum und Auflsg. zu zwei gar nicht vergleichbaren Vorgängen machen. — Schliefslich wird zu beweisen gesucht, dafs bei der Annahme der CURIE'schen Theorie vom Minimum der Energie auf der Krystalloberfläche die Wachstumsgeschwindigkeiten der Krystallflächen den Kapillarkonstanten derselben bezüglich der Mutterlauge proportional sind. (Vorläufiger Bericht in: Traveaux d. l. Soc. d. Natur. d. Varsovie. Ann. **6**. Livr. 9. 7—11; Warschauer Universitätsnachrichten 1895—96. [ausführlich], auch separat erschienen; Z. Krystall. **30**. 309—11. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

R. Scharizer, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. I.* Vf. stellte zum Teil durch Erhitzen des

Materials im kupfernen Trockenkasten fest, daſs der Eisenvitriol 3 Mol. H_2O = 19,44% rasch über Schwefels. verliert, daſs 3 Mol. H_2O unter teilweiser Oxydation der Substanz zwischen 60 und 80° entweichen, daſs $^2/_6$ Mol. W. ca. zwischen 100 u. 160°, $^1/_6$ zwischen 160 und 300° weggehen, und daſs vom oxydierten Eisenvitriol das letzte halbe Molekül erst durch Glühen abgespalten werden kann. Die Ergebnisse seiner Unterss. faſst Vf. in folgenden Sätzen zusammen: 1. Der Eisenvitriol verstäubt, wenn er lange genug an der Luft gelegen hat, zu $FeSO_4$ + aq. — 2. Die nebenher schreitende Oxydation ist von ganz untergeordneter Bedeutung. — 3. Die Zers. einer oxydierten Eisenvitriollsg. ist ebenso wie die Zers. einer verd. Lsg. von $Fe_2S_3O_{12}$ kein plötzlicher, sondern ein allmählicher Vorgang. Die Zeit, welche vom Beginn der Zers. bis zur Herstellung des chemischen Gleichgewichts verstreicht, ist im allgemeinen bei oxydierten Eisenvitriollsgg. um so länger, bei verd. Lsgg. von Ferrisulfat jedoch um so kürzer, je verdünnter die Lsg. ist. — 4. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes sind die Prodd. der Zers. lediglich Funktionen der Konzentration der oxydierten Eisenvitriollsg. — 5. Nur wenn 1 g Eisenvitriol in ca. 50 ccm W. gel. ist, enthält die Lsg. dauernd normales Ferrisulfat. — 6. Bei gröſserer Konzentration sind basische Salze gel., bei geringerer Konzentration ist neben normalem Ferrisulfat noch freie Schwefels. in der Lsg. enthalten. — 7. Das Auftreten basischer Sulfate in der Lsg. erklärt sich dadurch, daſs in konzentrierteren Lsgg. immer nur ein zur Konzentration umgekehrt proportionaler Teil des ursprünglichen Salzes $Fe_2S_3O_9$ der Zers. anheimfällt. — 8. Die Zers. erfolgt nach der Gleichung:

$$5\,Fe_2S_3O_9 = 3\,Fe_2S_3O_9 + Fe_4SO_9.$$

— 9. Das Auftreten freier Schwefels. neben normalem Ferrisulfat in verdünnteren Lsgg. ist eine Folge der Thatsache, daſs sich Lsgg. von normalem Ferrisulfat, wenn sie über eine gewisse Grenze verd. werden, auch in der Kälte partiell in Fe_6SO_{12} u. freie Schwefels. spalten. — 10. Auch in diesem Falle wird um so mehr Salz zers., je verdünnter die Lsg. ist. — 11. Die bei der Zers. einer oxydierten Eisenvitriollsg. sich bildenden Ndd. bestehen nur dann, wenn in der Lsg. normales Ferrisulfat oder basisches Ferrisulfat enthalten ist, aus Fe_4SO_9. Bei stärkeren Verdünnungen sind sie Gemenge von Fe_4SO_9 und Fe_6SO_{12} in wechselnden Mengen. — 12. Es ist bisher noch nicht gelungen, durch Oxydation von Eisenvitriollsgg. die Verb. $Fe_2S_3O_9$ allein u. dauernd in der Lsg. zu erhalten. Das basischste Salz, welches bis jetzt in Lsgg. beobachtet wurde, nähert sich in seiner Zus. der Formel:

$$Fe_{10}S_{12}O_{51} = 3\,Fe_2S_3O_9 + 2\,Fe_6S_6O_{12}.$$

(Z. Krystall. **30**. 209—31. [8/5.] Czernowitz.) HAZARD.

C. Viola, *Über Bestimmung u. Isomorphismus der Feldspäte.* Als auch chemisch wichtiges Ergebnis kommt Vf. durch seine rein mathematischen Folgerungen zu dem Schluſs, daſs kein geometrischer u. physikalischer Grund existiert, der einer einzigen zusammenhängenden isomorphen Reihe der Plagioklase nach dem TSCHERMAK'schen Gesetze entgegenstände. (Z. Krystall. **30**. 232—53. Rom.) HAZARD.

V. Goldschmidt, *Über Lorandit von Allchar in Makedonien.* Die Unters. lieſs zu den von KRENNER (Mat. es term. tud. Értes **12**. 473; **13**. 258; Z. Krystall. **27**. 98; C. **95**. I. 442) beschriebenen 14 Formen 18 neue hinzufinden, unter denen vier nicht ganz sicher sind. Vf. bevorzugt eine andere Aufstellung der Krystalle als KRENNER, wegen des regelmäſsigen Auftretens gewisser Flächen, und ermittelt so 1,3291 : 1 : 1,0780, a c = 127° 33′ und für die Polarelemente p_0 = 0,8111, q_0 = 0,8547, μ = 52° 27′. KRENNER's Befund lautete 0,8534 : 1 : 0,6650, a c = 90° 17′ und für die Polarelemente p_0 = 0,7792, q_0 = 0,6650, μ = 89° 43′, welche letzteren in des Vf.'s Aufstellung umgerechnet 0,8115, 0,8534, bez. 52° 15′ werden. — Was die Isomorphie mit Miargyrit anlangt, so erzielte Vf. zwar keine sichere Analogisierung, erhielt aber

immerhin für letzteren bei besonderer Aufstellung 1,4551 : 1 : 0,9622, a c = 129° 44'. (Z. Krystall. **30**. 272—94. Heidelberg.) HAZARD.

V. Goldschmidt u. **Fr. E. Wright**, *Über einen Orthoklaszwilling.* SELIGMANN erkannte an einem Orthoklaszwilling aus dem Fichtelgebirge das von TSCHERMAK an einem Krystall vom Fuſse des Koppensteins unweit Petschau in Böhmen beobachtete Gesetz: Zwillingsebene senkrecht zur Zone PT. Die Vff. untersuchten den ersteren Krystall näher, fanden P, M, T, z und x, bestätigten die Richtigkeit des erwähnten Zwillingsgesetzes und beobachteten, daſs die Zwillingsgrenze unregelmäſsig verläuft, wie dies allgemein der Fall ist, wenn die Zwillingsebene keine typische Krystallfläche ist. (Z. Krystall. **30**. 300—1. Heidelberg.) HAZARD.

A. von Karnojitzky, *Die Eugenie-Maximilianow'schen Mineralgruben im mittleren Uralgebirge. (Mit einer Karte und drei Tafeln.)* Die Lagerstätten liegen 15 bis 20 km westlich und nordwestlich von der Stadt Ekaterinburg in einem Granitgebiet, und die gefundenen Mineralien sind: gemeiner Granat, Hessonit, Pistazit, Puschkinit, Titanit, Axinit, Klinochlor, Mikroklin, Vesuvian, Aquamarin, Korund u. a. Fast überall beschränken sich die Mineralien auf die Kontaktstellen der Orthoklas-(Mikroklin)-Gesteine (Granit, Syenit) u. der Amphibolgesteine (Amphibolgneiſs, Diorit [?], Amphibolit), selten treten sie im Dolomit und im Kontakt desselben mit dem Granit auf. — In der Iwanow-Redikórtzew'schen Grube tritt neben schwach gelblichgrünem Epidot, spärlichem Klinochlor und amethystartigem Bergkrystall namentlich hellgelber, bis dunkelrötlicher *Hessonit* auf, der nach ALJEXJEJEFF die Zus. 1 hat. Bemerkenswert ist ein zonarer Aufbau der Granatkrystalle. — Im Berg Sjewjernaja (Nord-) Jelowaja liegt in einem dem Diorit nahe stehenden Amphibolgestein ein Quarzfeldspatnest mit Mikroklinkrystallen von 0,5 m Länge und 0,3 m Breite und groſsen Epidotkrystallen. — Die Granat-Epidotgrube des Berges Mjedwjeschka enthält neben Epidot und Pistazit schöne, durchsichtige, stark glänzende, gelbliche bis orangerote *Hessonitkrystalle*, die nach ALJEXJEJEFF die Zus. 2 besitzen. — Der graulichgelbe *Hessonit* einer anderen Grube des nämlichen Berges hat nach WOROBIÓFF die Zus. 3. — Optisch untersucht wurden nach (110) und seltener nach (111) geschliffene Präparate vom *Hessonit*. Alle Krystalle wurden anomal befunden, dabei wurde konstatiert, daſs die optische Anomalie chemischen Differenzen, welche entweder die Färbung der ganzen Krystalle oder derer Zonen oder ihnen polyedrisch eingelagerter MM. bestimmte, parallel ging. Hellere Hessonitsubstanz wies allemal intensivere optische Anomalie auf als dunkle, die bisweilen fast isotrop erschien. Die Analysen zeigen, daſs die Hessonite zwar analoge chemische Zus. haben, sich aber in bezug auf den Gehalt an Fe_2O_3 und Al_2O_3 unterscheiden, es ist also, der Ansicht KLEIN's zuwider, die optische Anomalie gesetzmäſsig mit Verschiedenheiten der chemischen Individualisierung der Substanz verbunden. Bei der Erklärung neigt Vf. mehr dazu, der Granatsubstanz niedrigere Symmetrie und Polymorphismus zuzuerteilen, als an isomorphe Beimischungen zu denken. Bestärkt wird Vf. in dieser Vermutung dadurch, daſs er lokal eine sehr deutliche Lamellierung konstatieren konnte, welche er auf echte Zwillingsbildung zurückführt und mit den Verhältnissen beim Orthoklas und Mikroklin vergleicht. Die Beryll- u. Aquamarinkrystalle waren sämtlich optisch anomal, zeigten einen zonaren Aufbau und einen Einfluſs der „Schichtungselemente" auf die optische Struktur, woraus hervorgeht, daſs beim Beryll die optische Anomalie, R. BRAUNS zuwider, auf den Einfluſs der isomorphen Beimischungen zurückzuführen ist. Besonders gut war die optische Anomalie (deutlicher Zerfall in Sektoren) beim Rosterit ausgeprägt:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MnO	MgO
1.	39,10	0,50	17,75	6,50	35,77	Sp.	0,19
2.	38,10	0,78	16,30	10,53	35,00	Sp.	Sp.
3.	39,3	0,4	17,9	6,3	35,5	—	1,3.

(Verh. Russ. mineral. Ges. [2] **34**. 1—160; Z. Krystall. **30**. 311—19. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

Francis C. Phillips, *Über das Vorkommen von Schwefelwasserstoff in den natürlichen Gasen von Point Abino, Canada, u. über eine Methode zur Bestimmung von Schwefel in Gasgemengen.* Das bei Point Abino am Eriesee in einer Tiefe von etwa 550 Fuſs aufgefundene Gas riecht stark nach Schwefelwasserstoff und giebt in Bleilsgg. einen starken schwarzen Nd. Die Menge beträgt nach den Analysen des Vf.'s etwa 0,8 Vol.-%. Die Gasquelle produziert täglich 7000 Kubikfuſs H_2S, was einer Schwefelmenge von 600 Pfund täglich oder 115 Tonnen jährlich entspricht. Organische Schwefelverbb. konnten in dem Gas nicht nachgewiesen werden. Zur genauen Bestimmung des Schwefels in solchen Gasgemengen giebt Vf. einen im Original abgebildeten App. an, in dem das Gas mit einem Strom von Kohlenoxyd in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannt wird. Die Verbrennungsprodd. werden in eine Lsg. von Natriumhypobromit geleitet. Man erhält so allen Schwefel als Natriumsulfat und fällt nach dem Ansäuern und Abdampfen in gewohnter Weise als Bariumsulfat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 696—705. Sept. [19/7.] Alleghany. Lab. of the Western Univ.) POSNER.

Analytische Chemie.

M. Monhaupt, *Den „Normalgewichten" entsprechende „Normalvolume".* In der Kaliindustrie ist es gebräuchlich, zum Abwägen der Substanzen ein Vielfaches des Gewichtes von 0,3056 (der Faktor, mit dem man das Gewicht des gefundenen K_2PtCl_6 multiplizieren muſs, um KCl zu finden) zu benutzen. Diesem „Normalgewicht" analog schlägt Vf. die Anwendung eines entsprechenden „Normalvolumens" von 0,3056 ccm vor. So würde man z. B. von einer Carnallitprobe 50 g auf 500 ccm auflösen und von dieser Lsg. 30,56 ccm aus einer hierauf eingestellten Pipette mit $BaCl_2$ ausfällen. Von dem auf 200 ccm gebrachten Filtrat nimmt man dann 20 ccm (welche wieder 0,3056 g Substanz entsprechen) zum Eindampfen mit Platinchlorid. Für solche „Normalvolume" empfiehlt sich die Anfertigung von Spezialpipetten. (Chem.-Ztg. **22**. 806. 28/9.) v. SODEN.

J. L. C. Schröder van der Kolk, *Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung.* Während das Mikroskop in der qualitativen Analyse immer mehr Bedeutung erlangt hat, wird diesem Instrument bei der Beschreibung kryst. Körper noch zu wenig Beachtung geschenkt. Habitusbeschreibung und Winkelmessung u. Mk. genügen für den beschreibenden Chemiker nicht, bei allen neuen Körpern sind vielmehr zur sicheren Charakterisierung das Krystallsystem und einige optischen Gröſsen zu bestimmen. Derartige Unterss. sind mit geringen Kosten und verhältnismäſsig geringen technischen Schwierigkeiten verknüpft. Das krystallographische Mikroskop unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Mikroskop nur durch folgende Zusatzvorrichtungen: Unter dem Kondensor einen drehbaren Nicol, einen zweiten über dem Objektiv, entweder unter oder in den einfacheren Instrumenten über dem Okular. Der Nicol unter dem Okular, d. h. im Tubus, gestattet ein gröſseres Sehfeld und hat den Vorzug, die Augen weniger zu ermüden. Der Tisch ist drehbar u. mit einer Gradteilung versehen; das Okular besitzt ein Drahtkreuz. — An die Beschreibung des App. schlieſst sich ein theoretischer Teil über die optischen Eigen-

schaften der Krystalle, sowie eine Übersicht der Krystallsysteme und endlich die Beschreibung typischer Salze der einzelnen Systeme. (Z. anal. Ch. **37**. 525—80. September.) HEFELMANN.

Hugo Mastbaum, *Über das Glühen des auf einem Papierfilter befindlichen phosphorsauren Ammonmagnesiums.* Betreffs des Glühens des Nd. verfährt Vf. noch etwas einfacher wie SCHMÖGER: er erspart sich das Trocknen des Nd. im Trockenschrank, bringt das noch feuchte, über dem Nd. zusammengefaltete Filter in einen keineswegs übermäfsig geräumigen Pt-Tiegel und erhitzt sofort mit voller Flamme des Bunsenbrenners. Nach 15—20 Min. ist das Filter genügend verbrannt; man läfst erkalten, befeuchtet die innen noch schwarze Teilchen enthaltende M. mit 2 oder 3 Tropfen starker HNO_3, bringt diese dadurch, dafs man den äufseren Rand des schräg liegenden Tiegels erhitzt, zum ganz langsamen Verdampfen, glüht einige Minuten in voller Flamme und etwa $^1/_2$ Minute im Gebläse. — Die Resultate sollen einwurfsfrei genau sein. (Z. anal. Ch. **37**. 581—82. Sept. [Juni.] Lissabon. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

Hans Kreis u. **Otto Wolf**, *Zum Nachweis des Phytosterins und Cholesterins in Fetten.* 50 g Fett werden durch Kochen mit 125 ccm 95%ig. A. und 25 ccm einer ca. 40%ig. wss. Natronlauge verseift (Lsg.) u. eingedampft. Die zähfl. M. wird dann in 500 ccm sd. W. gel. u. mit HCl (D. 1,124) bei Ggw. von Phenolphtaleïn bis zur schwach alkal. Rk. abgestumpft. Dann wird mit 100 ccm 10%ig. wss. Chlorcalciumlsg. kräftig durchgeschüttelt, bis die Kalkseife sich in Brocken ausscheidet, die Seife bei Zimmertemperatur durch Baumwollfilter abfiltriert und zwischen Filtrierpapier gut abgepreſst. Diese das gesamte Cholesterin, bezw. Phytosterin enthaltende Kalkseife wird nun zerkleinert und eine Stunde lang mit 100 ccm 95%ig. A. ausgekocht. Das nach dem Abkühlen daraus erhaltene Filtrat dampft man mit 3 ccm 40%ig. Natronlauge (Verseifung von noch vorhandenem Fett) langsam zur Trockne, verreibt den kleinen Rückstand und stellt ihn mit ca. 50 ccm Ä. (öfteres Schütteln) eine Stunde hin. Der schliefslich nach Filtrieren u. Abdunsten des Ä. erhaltene Rückstand wird in wenig h. Ä. gel.; aus dieser Lsg. scheiden sich beim Erkalten Cholesterin, bezw. Phytosterin sofort rein weifs aus. — Die Probe ist an Butter, Schweinefett u. Cottonöl qualitativ erprobt worden. (Chem.-Ztg. **22**. 805—6. 28/9. Basel.) v. SODEN.

Richard Kissling, *Nachweis des Nikotins im Tabakrauche.* Der Tabakrauch wird durch eine Waschflasche, in welcher sich mit H_2SO_4 angesäuertes W. befindet, durchgesaugt. Bei Ggw. von Nikotin entsteht dann in der sauren Fl. mit neutraler Kaliumquecksilberjodidlsg. ein voluminöser, weifser Nd. Man kann aufserdem die mit NaOH alkal. gemachte saure Fl. destillieren u. sich von dem charakteristischen Nikotingeschmack des Destillates überzeugen. (Chem.-Ztg. **22**. 805. 28/9.) v. SODEN.

G. Bruhns, *Über die Zuckerbestimmungsmethode von Kjeldahl.* Vf. beklagt, dafs die Arbeit von KJELDAHL (Carlsberg. Lab. Meddelser **1895**. 1; C. **95**. II. 665) bisher in den meisten deutschen Fachzeitschriften weder Beachtung, noch kritische Würdigung gefunden hat, um so mehr, als die KJELDAHL'sche Methode von verschiedenen Seiten dringend zur Aufnahme in die „Vereinbarungen zur einheitlichen Unters. und Beurteilung von Nahrungs- und Genufsmitteln etc." empfohlen wird. Die Arbeitsweise KJELDAHL's ist folgende: In einen ERLENMEYER-Kolben von ca. 150 ccm Inhalt bringt man — je nach der Konzentration der Zuckerlsgg. — 15 bis 30 bis 50 ccm FEHLING'scher Lsg., fügt die gemessene Zuckerlsg. hinzu, verd. auf genau 100 ccm, leitet Wasserstoff durch die Fl. u. erhitzt während genau 20 Min. im sd. Wasserbade. Die Filtration und Wägung des gebildeten Kupferoxyduls geschieht wie üblich. Die Konzentration der FEHLING'schen Lsg. ist die ursprüngliche (34,639 g $CuSO_4 + 5\,H_2O$, 65 g NaOH und 173 g Seignettesalz im Liter), die Lsgg. werden getrennt aufbewahrt, das Seignettesalz jedesmal erst zum Zwecke des Vers.

in der berechneten Menge Natronlauge gel. Diese Bedingungen sind streng einzuhalten. KJELDAHL hat nun in einer grofsen Reihe von Verss. unter Anwendung verschiedener Mengen FEHLING'scher Lsg. das Verhältnis von Kupfer zu Zucker bestimmt u. für den Gebrauch ausführliche Tabellen berechnet. WOY hat letztere auch auf Kupferoxyd umgerechnet, weil man das Kupfer auch in dieser Form zur Wägung bringen kann. — Vf. geht nun die Begründung der KJELDAHL'schen Arbeitsweise in ihren Hauptpunkten kritisch durch.

1. Einfluſs der Luft während des Erhitzens. KJELDAHL legt besonderen Wert auf die Form des Gefäſses und das Einleiten von Wasserstoff beim Erhitzen, um Oxydation und Wiederauflösung des Kupferoxyduls durch den Einfluſs der Luft zu vermeiden. Vf. hat eine Reihe von Verss. angestellt, aus denen hervorgeht, daſs allerdings unter möglichst ungünstigen Umständen 3—4 mg Cu bei Ausscheidung grofser Cu-Mengen durch zutretende Luft wieder aufgelöst werden können, daſs diese Fehlerquelle aber in der Praxis nicht ins Gewicht fällt, zumal in den älteren Reduktionstabellen auf dieselbe Rücksicht genommen ist.

2. Erhitzungsart und Dauer. Vf. hält die bisher geübte Erhitzung durch kurzes Kochen im Interesse einer Konstantenthaltung der Temperatur u. Zeitersparnis für zweckmäſsiger, als 20 Min. dauerndes Eintauchen in sd. W.

3. Die FEHLING'sche Lösung. Vf. ist der Ansicht, daſs die SOXHLET'sche Lsg., welche auch von MEISSL u. HERZFELD benutzt wird, allen praktischen Ansprüchen genügt. Dieselbe zeichnet sich gerade dadurch aus, daſs sie eine geringere Alkalität hat, als die anderen Lsgg., ein Umstand, welcher eine möglichst geringe Einw. dieser Lsg. auf die sogenannten nicht reduzierenden Zuckerarten garantiert, was natürlich von grofser Bedeutung ist. Daſs die Menge Ätznatron, welche die SOXHLET-MEISSL-HERZFELD'sche Lsg. enthält, auf jeden Fall hinreichend ist, um den reduzierenden Zucker vollständig zu zerstören, beweist Vf. durch einige Titrierverss. Vf. hält es darum für keinen Vorzug, wenn KJELDAHL in seiner Vorschrift wiederum zu einer alkalireicheren und darum energischer wirkenden „FEHLING'schen Lsg." zurückkehrt.

4. Asbestfilter und Selbstreduktion der FEHLING'schen Lösung. Vf. tritt für die Verwendung von Papierfiltern an Stelle der von KJELDAHL und anderen vorgeschriebenen Asbestfilter ein, weil sie ein viel einfacheres u. schnelleres Arbeiten gestatten. Allerdings halten Papierfilter, wie ihnen zum Vorwurf gemacht wird, gewisse Mengen Kupfer aus der Lsg. zurück. Nach den Verss. des Vf.'s sind dieselben jedoch bei Verwendung aschefreier Filter von SCHLEICHER und SCHÜLL sehr gering und betragen konstant etwa 1,1 mg Cu. Da nun auch bei Verwendung von Asbeströhren eine Korrektur erforderlich wird, wie KJELDAHL gezeigt hat, so empfiehlt es sich, durch Papier zu filtrieren. Was die Selbstreduktion der FEHLING'schen Lsg. betrifft, so ist dieselbe stets erheblich, wie die Verss. des Vf.'s bestätigen, wenn man die Lsg. fertig gemischt aufbewahrt. Seignettesalz und Natronlauge können dagegen ohne Schaden längere Zeit zusammen aufbewahrt werden. Vf. weist aufserdem auf den Einfluſs hin, welchen die eventuell aus der Luft aufgenommene CO_2 auf den Wirkungswert der Lsg. ausübt.

5. Das Reduktionsvermögen des Rohrzuckers. Man hat bisher ohne exakte Prüfung der Frage angenommen, daſs chemisch reiner Rohrzucker kein Reduktionsvermögen besitze, und die Thatsache, daſs Rohrzucker thatsächlich auf FEHLING'sche Lsg. schwach reduzierend wirkt, mit einer geringen Menge von anhaftenden Verunreinigungen zu erklären versucht. Vf. weist nun thatsächlich nach, daſs der Rohrzucker selbst auf FEHLING'sche Lsg. reduzierend wird, indem er — abgesehen von anderen Verss., die Vf. selbst nicht für ganz entscheidend hält — eine abgewogene Menge Rohrzucker längere Zeit mit FEHLING'scher Lsg. kocht und dabei konstatiert, daſs die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls sich mit der Koch-

dauer stetig vermehrt. Dafs hieran nicht die Selbstreduktion der Lsg. beim Kochen schuld ist, zeigen folgende Zahlen:

Kochdauer	Selbstreduktion	Rohrzuckermenge		
		2 g	5 g	10 g
2 Min.	2,4	—	—	44 mg Cu
15 „	12	110	188	194 „ „
30 „	16	207	283	300 „ „
45 „	26	271	377	394 „ „

Diese Fehlerquelle spielt nun, wenn es sich um die Bestimmung von Traubenzucker bei Ggw. von Rohrzucker (Invertzucker) handelt, bei der KJELDAHL'schen Bestimmung eine weit gröfsere Rolle, als bei der MEISSL-HERZFELD'schen. Vf. zeigt in einer gröfseren Reihe von Verss. mit abgewogenen Mengen Trauben- und Rohrzucker, dafs bei ersterer das Reduktionsvermögen des Rohrzuckers wegen der längeren Erhitzungsdauer und der stärkeren Alkalität der Lsg. weit mehr hervortritt, ja zu so bedeutenden Fehlern Veranlassung giebt, dafs die KJELDAHL'sche Methode bei Ggw. von Rohrzucker überhaupt unanwendbar erscheint. Thatsächlich ist nach Ansicht des Vf.'s die schon mehrfach in der Praxis gemachte Erfahrung, dafs die nach den älteren Methoden bei Honig, Süfsweinen, Invertzuckersirupen etc. ermittelten Werte mit den nach KJELDAHL gefundenen nicht übereinstimmen, auf die stark reduzierende Wirkung des Rohrzuckers unter den Bedingungen der KJELDAHL'schen Arbeitsweise zurückzuführen. Man wird daher Bedenken tragen müssen, die Methode von KJELDAHL allgemein einzuführen. Will man die Zus. der FEHLING'schen Lsg. vorteilhaft modifizieren, so wird man eine Verringerung der Alkalität derselben anzustreben haben. In diesem Sinne verdient die MÜLLER'sche Lsg., in welcher das Ätznatron durch kohlensaures Natron ersetzt ist, und welche vor der SOLDAINI'schen den Vorteil eines hohen Kupfergehaltes bietet, erneute Beachtung. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **41**. 105—12. 7/9. 119—31. 14/9. Köln.) MEYER.

N. Rusting, *Über einige Alkaloidbestimmungen. II.* (Forts. zu S. 393.) Hydrastin schüttelt Vf. unter Anwendung seiner Traganthmethode mit PAe. aus und destilliert dann den PAe. zum grofsen Teil ab. Beim Erkalten krystallisiert das Hydrastin quantitativ heraus u. wird abfiltriert. Im PAe. bleibt noch ein Alkaloid gel., welches wahrscheinlich unreines Canadin ist. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**. 282—86. Sept.) MUHLERT.

N. Gerber u. **M. M. Craandijk**, *Die Wasserbestimmung in Butter, Margarine etc. vermittelst der Acidbutyrometrie* (vergl. S. 561). Nach der früheren Vorschrift der fünften Auflage von Dr. GERBER's „Praktische Milchprüfung" wurden für eine Bestimmung 3 g Butter etc. verwendet, nachdem Vff. in neuester Zeit (loc. cit.) das „Produktenbutyrometer" in die neue Form für 5 g Einwage umgewandelt hatten, änderten sie auch den *„Butterwasserprüfer"* in analoger Weise ab. Der Butterwasserprüfer (Fig. 55) fafst im unteren, verschlossenen, bauchigen Teil ca. 15 ccm u. trägt eine auf 25% W. eingestellte Skala. Jeder Teilstrich entspricht 1%, u. die Striche sind so weit auseinander, dafs man leicht 0,2% abschätzen kann. — Im Prinzip besteht das Verf. darin, dafs man die Butter mit einer bestimmten Menge verd. H_2SO_4 gut durchschüttelt und zentrifugiert, wodurch das Wasser und gröfstenteils die festen Stoffe aufser dem Fett von der S. aufgenommen werden. Durch die Wasseraufnahme tritt eine geringe Volumkontraktion ein, die aber durch die Lsg. der Eiweifsstoffe etc. nahezu wieder ausgeglichen wird. Es wird nun durch Zentrifugieren das Fett abgeschieden von der verd. Säure, wobei das Vol. vor und nach der Opera-

tion an der Skala abzulesen ist. Ist P das Gewicht der Butter im Becherchen, Q die am Butterwasserprüfer abgelesene Menge W., so berechnet sich das Butterwasser, x, nach folgender Gleichung:

$$P : Q = 5 : x.$$

Ausführung: Nachdem man die verd. S., 1 Tl. H_2SO_4 (D. 1,820—1,825) zu 1 Tl. W., hergestellt hat, giebt man zuerst mit der Pipette so viel verd. S. in den Prüfer, dafs derselbe mindestens bis zur Marke 0 aufgefüllt ist. Hierauf setzt man den App., Öffnung oben, in die Zentrifuge u. zentrifugiert ca. 2 Minuten, um alle an der Wandung hängende S. in den untersten Teil des Instrumentes zu drängen. Nach dem Schleudern temperiert man den App. in W. von 15°, liest dann den S.-Stand ab und notiert denselben. Dieser kann 0,5°, 1°, 1,5°, 2° oder auch nur $^1/_4$° betragen. Nun wägt man während des vorhergehenden Zentrifugierens ca. 5 g Butter etc. im Becherchen ab und schiebt es mit dem Zapfen fest in das Instrument und setzt letzteres, den Zapfen unten, in ein 60—70° w. Wasserbad zum Schm. der Butter. Ist dies geschehen, so schüttelt man den Inhalt des Butyrometers einige Male tüchtig durch, indem man nach jedesmaligem Schütteln das Butyrometer nochmals im 70° warmen Wasserbad aufwärmt. Nach dem Schütteln wird das Butyrometer mit dem Zapfen oben bis zur völligen Abscheidung des Fettes im Wasserbad liegen gelassen. Nun erfolgt dreimaliges Schleudern, jeweils einige Min. unter Vorwärmen im Wasserbad, damit sich alles Fett scharf ausscheidet. Nach dem dritten Schleudern hängt man das Butyrometer lotrecht in einem Brettchen mit Löchern, Stativ oder sonstwie so lange auf, bis das Fett zu erstarren anfängt, und hängt es dann senkrecht für einige Minuten derart in W. von 15°, dafs das W. nur so hoch an dem Instrument steht, als die Säureschicht reicht, da sonst bei zu schnellem Erkalten des Fettes ein Teil desselben in die saure Lsg. getrieben wird, worauf die Grade vom 0-Punkt bis zur Fettschicht abgelesen und notiert werden. Schliefslich zieht man von den zuletzt abgelesen Graden den vorher notierten Säurestand ab und berechnet die Prozente W. nach obiger Gleichung. — Die Abweichungen von der Gewichtsanalyse betrugen im Mittel ca. 0,3%, die Differenzen bei Parallelbestimmungen mittels des Butterwasserprüfers lagen zwischen 0,01 und 1,14% u. bei der Gewichtsanalyse zwischen 0,01 und 0,72%.

Fig. 55.

Zur *gravimetrischen Wasserbestimmung in Butter etc.* wägen Vff. 6—10 g Butter ein und vermischen diese mit 20—25 g gepulvertem oder feinkörnigem Bimsstein auf 10 g Butter. Der Bimsstein wird mit der geschm. Butter zerkleinert, darauf das Gemisch 20—25 Min. bei 100—105° getrocknet, gewogen u. dann nochmals 15 Min. getrocknet, worauf meist Gewichtskonstanz eintritt. (Milch-Ztg. **27**. 593—95. 17/9. Zürich.) HEFELMANN.

N. Gerber und **M. M. Craandijk**, *Die Fettbestimmung in kondensierter Milch vermittels der Acidobutyrometrie.* (Vgl. S. 561.) Man wägt in ein Bechergläschen ca. 10 g kondensierte Milch ein, l. in 10—20 ccm W. u. gieſst die Lsg. in ein vorher tariertes 50 ccm-Meſskölbchen ein. Nach dem Auffüllen zur Marke wägt man abermals. Von dieser verd. Milch wird das Fett im gewöhnlichen Butyrometer bestimmt, nur hat man dabei das Butyrometer nach der Füllung etwas länger als

gewöhnlich, ca. 20—30 Min., im Wasserbade liegen zu lassen, ehe man zentrifugiert. Weiter muſs man so lange schleudern, bis die etwas gebräunte Fettschicht nicht mehr zunimmt, was nach 2—3-maligem Schleudern der Fall ist.

Weitaus einfacher gestaltet sich das Verf. im neuen „*Produktenbutyrometer*“ mit Becherchen von 5 g Inhalt. In dem Becherchen von 5,5 ccm Inhalt werden 4—5 g kondensierte Milch, die man vorher gut gemischt hat, abgewogen. Das gefüllte Becherchen wird hierauf mit Zapfen in das Butyrometer eingeschoben u. dazu 10 ccm w. W. eingegossen, bis vollständige Lsg. eingetreten ist. Die Lsg. wird durch Einlegen in das 60—70° w. Wasserbad befördert. Man giebt hierauf 1 ccm Amylalkohol und 10 ccm H_2SO_4 (D. 1,520—1,525. — Soll wohl D. 1,820—1,825 heiſsen? D. Ref.), verschlieſst das Butyrometer und schüttelt wiederholt kräftig durch. Alsdann wird das Butyrometer in 60—70° w. W. gelegt, damit sich die Hauptmenge des Fettes von selbst abscheidet, und zentrifugiert mindestens zweimal. Die Ablesung geschieht wie bei Rahm, Butter und Käse (S. 561) nach dem Ansatz:

$$Q : P = 5 : x;\ x = \frac{5P}{Q}.$$

Zur Krüger'schen *Rahmfettbestimmung* verfährt man bei Rahm mit 14—15% Fett wie folgt: In ein Butyrometer giebt man 10 ccm H_2SO_4, ferner 5,5 ccm Sahne und 5,5 ccm W. aus derselben Pipette zwecks Ausspülung, schlieſslich 1 ccm Amylalkohol. Verdünnung 1 : 2. Bei Schlagsahne mit 20—30% Fett kommen zu 20 ccm W. in einem kleinen Fläschchen 10 ccm Schlagsahne. Durch mehrmaliges Aufsaugen der Mischung wird die Pipette ausgespült. Diese Mischung wird weiter behandelt wie bei gewöhnlicher Sahneverdünnung 1 : 6. Dies Verf. erwies sich nur für schwachen Rahm als einfach und genügend genau; bei gröſseren Verdünnungen treten leicht gröſsere Fehler auf. — Das Verf. der Vff. giebt rasch genügend genaue Resultate, die sich den gravimetrischen Ergebnissen bis auf wenige Zehntelprozente nähern. (Milch-Ztg. **27**. 611—13. 24/9. [Aug.] Zürich.) Hefelmann.

J. Klein, *Soxhlet'sche aräometrische und das Gottlieb'sche Fettgehaltsbestimmungsverfahren, zugleich ein Beweis für die Korrekturbedürftigkeit der Soxhlet'schen Tabelle.* Die älteren gravimetrischen Extraktions- (Gips- und Seesand-) Verff. stehen nach Vf's. Erfahrungen sowohl hinsichtlich der Genauigkeit, wie auch in bezug auf die Schnelligkeit der Ausführung hinter den Verff. von Adams und Gottlieb zurück, wie in einer bald erscheinenden gröſseren Arbeit nachgewiesen werden soll. Analysen nach Soxhlet's aräometrischem Verf. zeigten bei Doppelbestimmungen unter einander stets die beste Übereinstimmung, während die Zahlen sowohl von denen nach Adams' Verf., als auch von denen nach dem Gipsverf. bald mehr, bald weniger abwichen, im ganzen sich aber mehr den letzteren näherten, also durchschnittlich niedriger waren, als die nach Adams' Methode gewonnenen Werte. Als Ursache der beträchtlichen Differenzen von den gravimetrischen Bestimmungen wurde der vom Vf. 1889 zuerst festgestellte groſse Einfluſs erkannt, den die jeweilige Temperatur ausübt, bei der gerade die Abscheidung der äth. Lsg. in den Schüttelflaschen vor sich geht. Wurden die mit Ä. und KOH-Lsg. von 17,5° präparierten Milchproben auch zwecks Abscheidung der äther. Fettlsg. bis zur Vornahme der Abspindelung in W. von 17,5° eingestellt, so ergab das Soxhlet'sche Verf. eine bessere Übereinstimmung mit den gravimetrischen Verff.; gegenüber Adams' Verf. betrugen die Differenzen auch dann noch minus 0,01—0,11%, im Mittel minus 0,06%. — Weitere Unterss. ergaben, daſs bei Magermilch bis zu einem Fettgehalt von 1,15% bei genauem Arbeiten fast gar keine oder doch nur verschwindende Differenzen zwischen dem Soxhlet'schen und dem Adams'schen oder Gottlieb'schen Verf. vorkommen, daſs aber von dem angegebenen Fettgehalt aufwärts die Differenzen beginnen und immer gröſser werden bis zu dem Fettgehalt von 3,05—3,80%, wo sie mit —0,09%

für SOXHLET's Verf. ihr Maximum erreichen, und daſs sich bei noch weiter steigendem Fettgehalt die Differenzen wieder bis auf —0,05% verringern. KÜHN wird demnächst eine Korrekturtabelle für die SOXHLET'sche Tabelle publizieren, welche die Ergebnisse dieser Methode mit den absolut genauen Resultaten der Verff. von ADAMS und GOTTLIEB in Einklang bringen soll. Damit werden auch die von verschiedenen Seiten publizierten Differenzen zwischen SOXHLET's und dem acidobutyrometrischen GERBER'schen, auch dem THÖRNER'schen und BABCOCK'schen Verfahren fast ganz behoben.

Berücksichtigt man, daſs SOXHLET's Verf. bei einem Gemisch von Vollmilch (mit 3,05—3,80% Fett) und sehr fettarmer Magermilch dann genaue Resultate giebt, wenn der Fettgehalt der Mischmilch 1,15% fast erreicht, so läſst sich der Fettgehalt einer Vollmilch genau berechnen, wenn man den Fettgehalt der Magermilch und einer solchen Mischmilch (mit ca. 1,15% Fett) genau bestimmt und die Gemengteile scharf gewogen hat. Bedeutet m die verwendete Menge Magermilch, v die Menge Vollmilch und h die resultierende Menge Mischmilch, so ist:

$$my\% + vx\% = hz\%,$$
$$x\% = \frac{hz\% - my\%}{v},$$

worin x und y die durch Unters. der Mischmilch und Magermilch gefundenen Fettprozente bedeuten.

Gegenüber den direkten Fettbestimmungen in der Vollmilch ergaben sich nach GOTTLIEB's Verf. Differenzen von —0,05 bis +0,05%, im Mittel von +0,0045%, nach SOXHLET's Verf. dagegen Differenzen von —0,09 bis —0,245%, im Mittel von —0,159%. Die Verss. beweisen die groſse Zuverlässigkeit des GOTTLIEB'schen Verf. ebenso sicher, wie die Korrekturbedürftigkeit der SOXHLET'schen Tabelle. (Milch-Ztg. **27**. 597—99. 17/9. Proskau. Milchwirtschaftl. Inst.) HEFELMANN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Borate. Dr. **Rickmann & Rappe**, Kalk b. Köln, *Verf. zur Herstellung von borsauren Salzen.* Der fein gemahlene, kalkhaltige Borsäurerohstoff (Boronatrocalcit, Pandermit u. dgl.) wird mit genügenden Mengen von phosphorsauren Salzen, z. B. phosphorsaurem Natron, mit oder ohne Zusatz von Soda gekocht. Die Umsetzung geht beispielsweise nach der Gleichung:

$$3CaB_4O_7 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2B_4O_7$$

vor sich. Die in Lsg. gegangenen borsauren Salze werden durch Filtrieren von dem phosphorsauren Kalk getrennt und in bekannter Weise zur Krystallisation gebracht. (Patentbl. **19**. 647. DRP. 98 759. 14/5. 97.)

Aufbereitung. **John Bromilow**, Heywood, Lancashire, England, *Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung.* (Patentbl. **19**. 621. DRP. 98 215. 7/9. 97.)

Maschinenfabrik Baum, Herne i. W., *Behälter zur Aufnahme zu entwässernder Kohle.* (Patentbl. **19**. 621. DRP. 98 576. 16/7. 97.)

Metalle. **G. Langbein & Co.**, Leipzig-Sellerhausen, *Vorrichtung zur Massengalvanisierung sperriger Gegenstände.* Die Gegenstände werden in einem oben offenen, um die darin angeordnete Anode schaukelartig schwingenden Behälter, der mit der negativen Stromleitung verbunden ist, galvanisiert. (Patentbl. **19**. 645. DRP. 97 944. 13/11. 97.)

The Mudros Syndicate Limited, London, *Verfahren und Vorrichtung zur Extraktion oder Amalgamation von Edelmetallen aus Erzen oder armem Zwischengut.* (Patentbl. **19**. 629. DRP. 98 080. 27/6. 97.)

Alexander Laughlin, Sewickley, und **Josef Reuleaux**, Wilkinsburg, V. St. A., *Flammofen zum Wärmen von Knüppeln* u. dgl. (Patentbl. **19**. 626. DRP. 98 200. 12/5. 97.)

Fräulein **Anna Krüger**, Baden-Baden, *Vorrichtung zum Dichten und Glätten der Oberflächen von auf elektrolytischem Wege erzeugten Körpern.* Gegen den elektrolytischen Niederschlag, der während der Dauer seiner Herstellung mit der Kathode im elektrolytischen Bade rotiert, wird eine grofse Anzahl von Kugeln oder sonstigen geeigneten Rotationskörpern (z. B. Walzen) gepreſst. Dieselben sind in einem geeigneten Behälter enthalten und passen sich der jeweilig behandelten Oberfläche sofort an. (Patentbl. **19**. 645. DRP. 98 202. 20/9. 96.)

John Armstrong, London, *Verfahren für die Behandlung von zusammengesetzten Erzen, Steinen und anderen Metallsulfiden.* Zur gleichzeitigen Gewinnung der Metalle aus zusammengesetzten zinkhaltigen sulfidischen Erzen oder dgl. werden letztere mit einer dem Schwefelgehalte des Erzes entsprechenden Menge einer Mischung von Kohle, Alkali oder Alkalisalz (Ätzalkali, Alkalicarbonat oder -nitrat) und Kalk versetzt und unter Luftabschluſs in einem Muffelofen oder anderen hierzu geeigneten Ofen zweckmäſsig in Gegenwart reduzierender Gase oder Flamme erhitzt. Hierbei bildet sich aus dem Zuschlag freies Alkalimetall, welches den Schwefel der Metalle an sich reiſst und die Metalle in Freiheit setzt, wobei das Zink abdestilliert, während die übrigen Metalle als solche sich abscheiden. Das Alkali kann aus dem gebildeten Alkalisulfid in bekannter Weise auf Alkali, bezw. Alkalicarbonat verarbeitet und in den Prozeſs zurückgegeben werden. (Patentbl. **19**. 630. DRP. 98 279. 15/12. 96.)

Charles Walrand und **Eugène Legénisel**, Paris, *Verfahren zur Herstellung von gegossenen Temperstahlgegenständen.* Roheisen mit genügendem Siliciumgehalt wird in der sauren Bessemerbirne bis auf den zum Gieſsen des Eisens noch erforderlichen Kohlenstoffgehalt verblasen und sodann in Formen vergossen. Die erkalteten Guſsstücke werden sodann getempert, wobei der Temperprozeſs infolge des verhältnismäſsig geringen Kohlenstoffgehaltes des Eisens erheblich abgekürzt werden kann. Steht neben dem siliciumhaltigen Roheisen ein solches mit geringem Silicium- und Mangangehalt zur Verfügung, so kann das siliciumhaltige Roheisen in der Birne stärker entkohlt und der richtige Kohlenstoffgehalt desselben durch Zusatz einer geeigneten Menge des siliciumarmen, geschmolzenen Roheisens erzielt werden. (Patentbl. **19**. 642. DRP. 98 797. 11/11. 97.)

Thonwaren. **Wilhelm Heinrichs**, Barmen, *Brenn- und Trockenofen.* (Patentbl. **19**. 619. DRP. 98 345. 9/9. 97.)

Brenn- u. Leuchtstoffe. **Fritz Ullmann**, Genf, *Herstellung eines zur Darstellung reinen Acetylens geeigneten Carbidpräparates.* Ein Carbidpräparat, welches zur Herstellung eines reinen Acetylens geeignet ist, wird dadurch erhalten, daſs man das technische Calciumcarbid mit Manganaten, Mangan- oder Bleioxyden, Eisenchlorid, Ferricyaniden oder Persulfaten vermengt, welche die bei der Acetylenentwickelung gebildeten gasförmigen Verunreinigungen durch Oxydation unschädlich machen. (Patentbl. **19**. 643. DRP. 98 762. 12/11. 97.)

E. Otto & Comp., Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Dahlhausen a. Ruhr, *Vorrichtung zum Ebnen der Kokskohle in Koksöfen.* (Patentbl. **19**. 623. DRP. 97 895 26/11. 97.)

Alexander Karnat, Riga, *Torfgewinnungsmaschine.* (Patentbl. **19**. 623. DRP. 98 270. 21/12. 97.)

Vve François Janssens, Lille, *Acetylenentwickler mit durch die Gasometerglocke zu hebendem, bezw. senkendem Carbidkorb.* (Patentbl. **19**. 642. DRP. 98 276. 10/3. 97.)

Paul Dreske, Berlin, *Acetylengasentwickler mit mechanisch angetriebener Fördervorrichtung für das Carbid.* (Patentbl. **19**. 643. DRP. 98 284. 14/1. 96.)

Nahrungsmittel. **Alexander Bernstein**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Nahrungsmittels aus Magermilch und mehlartigen Substanzen.* Magermilch wird mit mehlartigen Substanzen innig vermischt, hierauf das Caseïn der Milch koaguliert und das entstandene Gemenge von koguliertem Caseïn und Mehl von der Molke befreit. Durch den Mehlzusatz wird infolge der feinen, gleichmäfsigen Verteilung des Mehls in der Käsemasse das Zusammenbacken des Caseïns bei der Koagulation vermieden und ein lockeres, leicht verdauliches Produkt erhalten. (Patentbl. **19**. 614. DRD. 98 322. 10/8. 97.)

Felix Hübner, Liegnitz, *Herd für Viehfutterdämpfer.* (Patentbl. **19**. 614. DRP. 98 343. 1/6. 97.)

Leonhard Wacker, München, *Apparat zur Konservierung von Fleisch.* Der Apparat besteht aus einer cylindrischen Büchse, einem in der Mitte dieser Büchse befestigten perforierten, abnehmbaren Zwischenboden und einem bis gegen die Mitte der Büchse übergreifenden Deckel, welcher nach Umkehrung des App. mit der in der Büchse befindlichen Konservierungsflüssigkeit einen hydraulischen Verschluſs bildet, während das zu konservierende Gut auf dem Zwischenboden über der Flüssigkeit ruht. (Patentbl. **19**. 633. DRP. 98 440. 6/6. 97.)

Maximilian Riegel und **Joh. Ad. Rose**, Köln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Verbindungen des Caseïns gemäfs Patent Nr. 89 142.* In dem durch das Patent Nr. 89 142 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 934 u. C. **97**. I. 144), geschützten Verf. wird an Stelle von Alkalihydrat zum Löslichmachen des Caseïns Alkalialkoholat verwendet. (Patentbl. **19**. 614. DRP. 98 441. 11/7. 97.)

Tabak. **C. W. Schliebs & Co.**, Breslau, *Verfahren zur Herstellung nikotinfreien Tabaks.* Dem Rohtabak soll das Nikotin durch Erwärmung entzogen werden, indem die Blätter sogleich, nachdem sie längere Zeit ($^1/_2$ bis 2 Stunden) bei etwa 37° einem Schwitzen oder Dünsten in abgeschlossenem, dampferfülltem Raume ausgesetzt worden sind, kalt abgebraust werden. Durch dieses Abbrausen soll das beim Erhitzen ausgeschiedene Nikotin weggespült und verhindert werden, daſs es bei der Abkühlung wieder in die Blätter hineingezogen wird. Auſserdem sollen bei der gelinden Erwärmung die wertvollen aromatischen Bestandteile des Tabaks nicht merklich angegriffen werden. (Patentbl. **19**. 618. DRP. 98 582. 18/9. 97.)

Gärungsgewerbe. **Ladislaus Procházka**, Turnau, Böhmen, *Verfahren zur Vermeidung des Kleistergehalts der Bierwürze.* Das Verf. bildet eine Verbesserung des Verf. zur Gewinnung von Bierwürze nach dem Englischen Patent Nr. 14 919 v. J. 1894. Nach letzterem werden die flüssigen, diastasehaltigen Bestandteile der Maische von den breiartigen durch Absetzenlassen und Abziehen getrennt, hierauf wird das Stärkemehl der Dickmaische durch Kochen verkleistert und endlich die Dickmaische behufs Verzuckerung des Kleisters wieder mit der diastasereichen Flüssigkeit zusammengebracht. Da die bei diesem Verf. von der Trebermaische abgetrennte diastasereiche Flüssigkeit noch eine gewisse Menge von Stärkemehlkörnchen enthält, welche beim späteren Kochen der Gesamtmaische verkleistern und in Form von Kleister in die Würze übergehen würden, so werden diese Stärkemehlkörnchen durch Seihen und darauf folgendes Absetzenlassen aus der diastasehaltigen Flüssigkeit ausgeschieden. Das abgeschiedene Stärkemehl wird sodann der Trebermaische vor dem Kochen derselben zugesetzt, so daſs beim nachfolgenden Verzuckern der gekochten Maische mit dem klaren Malzextrakt alles Stärkemehl verzuckert wird. (Patentbl. **19**. 605. DRP. 98 320. 5/11. 96.)

Karl Graeger, Hochheim a. M., *Verfahren zum Haltbarmachen von Traubensaft.* Ungekochter, durch Filtration geklärter Traubensaft wird der Einwirkung von Kohlens. von ca. 5 Atmosphären Druck ausgesetzt. (Patentbl. **19**. 605. DRP. 98 396. 3/7. 96.)

Zucker. **Karl Cerný**, Srojschitz, und **Josef Hýros**, Böhm. Brod, *Vorrichtung zum Regulieren des Saftabzuges aus der Diffusionsbatterie.* Der Saftabzug wird hier nach dem Zuckergehalt der Rüben, bezw. der Saftdichte geregelt, indem aus besseren Rüben mehr u. aus schlechteren weniger Saft entnommen wird. (Patentbl. **19**. 620. DRP. 98 087. 3/8. 97.)

Heinrich Winter, Soerabaia, Java, *Verfahren zur Beseitigung von Feinkorn beim Verkochen von Zuckersäften im Vakuumapparat.* Um eine die Auflösung des schädlichen Feinkorns zwischen den Krystallkörnern der Zuckerfüllmasse bewirkende, fast augenblickliche Temperaturerhöhung aller Teile des Sudes zu erzielen, wird am Boden des Vakuumverkochapp. warme Luft in feiner Verteilung stofsweise eingeführt, so dafs die gesamte Zuckerfüllmasse plötzlich mit feinen Luftbläschen durchsetzt wird. Diese dehnen sich beim Eintreten in die unter Luftverdünnung stehende Füllmasse stark aus, rühren sie beim Emporsteigen kräftig durch und führen sie dabei schnell an den Heizschlangen vorbei, so dafs für kurze Zeit die zur Auflösung des Feinkorns notwendige höhere Temperatur erzielt wird, ohne die Vakuumarbeit zu beeinträchtigen. (Patentbl. **19**. 640. DRP. 98444. 12/9. 96.)

Gespinstfasern, Papier. **The Textile Cleaning Company Limited**, Nottingham, *Beschickungs-, bezw. Entleerungsvorrichtung für Apparate zum Entfetten von Wolle, Baumwolle und ähnlichen Materialien.* (Patentbl. **19**. 609. DRP. 98403. 3/6. 97.)

F. Bernhardt, Fischendorf-Leisnig i. S., *Trocken- und Carbonisiermaschine mit doppelter Luftzuführung.* (Patentbl. **19**. 643. DRP. 98641. 11/9. 97.)

Hermann Pauly, M.-Gladbach, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus in Kupferoxydammoniak gelöster Cellulose.* Man läfst eine bei niedriger Temperatur hergestellte Lsg. von Cellulose in Kupferoxydammoniak aus feinen Öffnungen in eine diese Lsg. zersetzende Fl. (z. B. Essigs.) austreten, wobei die Fäden event. auf eine in dieser Fl. rotierende Walze aufgehaspelt werden. (Patentbl. **19**. 609. DRP. 98642. 1/12. 97.)

Albert Aberg, Görz, *Trichterförmiger Vorsortierer für Papier- oder Zellstoff.* (Patentbl. **19**. 649. DRP. 98377. 28/9. 97.)

Appretieren, Färben, Drucken. **Peter Jenny**, Novara, Italien, *Verfahren zur Erzeugung seidenartigen Glanzes auf Baumwolle mittels Nitrocelluloselösung.* Die zu benutzende Nitrocelluloselsg. wird durch Tränken von Nitrocellulose mit A. und nachheriges Auflösen in Ätzalkalien, z. B. Natronlauge von 5—10° Bé., oder Schwefelalkalien hergestellt und in der Stärke von 3—5% angewandt. Man tränkt Baumwollgarn in Strangform auf einer Maschine mit der Lsg., preſst aus und zieht durch verd. Schwefels. Die Ätzalkalien als Lösungsmittel für die Nitrocellulose sind erheblich billiger, als das bereits zu gleichem Zweck benutzte Gemisch von Ä. u. A. (Patentbl. **19**. 641. DRP. 98602. 17/8. 97.)

A. Kauffmann, Asperg, Württemberg, *Verfahren zur Reinigung des Extraktes der Quillajarinde.* Das Extrakt wird in flachen Pfannen sehr langsam eingedampft, wobei die in ihm enthaltenen harzartigen Körper gröfstenteils zu Boden sinken. Man zieht die klare Lsg. ab und entfernt die noch vorhandenen schleimigen Substanzen durch Digerieren mit Zinkstaub und Oxals. oder schwefliger S. Das sich hierbei bildende Zinksalz der verwendeten S. schlägt beim Ausfallen die schleimigen Substanzen mit nieder, und gleichzeitig wird durch den frei werdenden Wasserstoff der Extrakt gebleicht. (Patentbl. **19**. 641. DRP. 98704. 22/10. 97.)

Schlaepfer, Wenner & Co., Fratte di Salerno, *Verfahren zum Weifs- und Buntätzen von Paranitranilinrot und anderen auf der Faser entwickelten Azofarben.* Die Azofarben werden durch Glykose oder andere Zuckerarten in alkal. Lsg. reduziert, was besonders leicht u. rasch in Ggw. von Glycerin erfolgt. Man tränkt den durch Paranitranilinrot gefärbten Stoff ein- oder zweiseitig mit Glykose, trocknet u. bedruckt dann für Ätzweifs mit einer stark alkal. Druckfarbe, welche aufser Glykose und Glycerin ein Verdickungsmittel, wie Gummi, gebrannte Stärke oder Traganth enthält, dämpft nach dem Trocknen kurze Zeit, säuert, wäscht und seift. Durch gleichzeitigen Aufdruck von Indigo, Bleioxydnatron und einem Dampfanilinschwarz erhält man, wenn nach dem Seifen noch chromiert wird: Weifs, Blau, Gelb, Grün und Schwarz. (Patentbl. **19**. 641. DRP. 98796. 21/4. 97.)

Carl Franze, Tetschen a. d. Elbe, *Verfahren zur Herstellung von irisierenden oder Regenbogenfarben auf Knöpfen und anderen Gegenständen aus Steinnufs.* Die Knöpfe werden zuerst mit der Lsg. eines Silbersalzes getränkt, alsdann mit Queck-

silberchloridlsg. behandelt und schliefslich den Dämpfen von Schwefelammonium ausgesetzt. Eventuell werden die Knöpfe nach der Behandlung mit Silbersalz und Quecksilberchlorid auch noch mit Lsgg. von Eisen-, Blei-, Kupfer-, Wismut-, Zinn-, Antimonsalzen, Kadmiumsulfat oder Chroms. behandelt, um den Irisglanz zu nuancieren. (Patentbl. **19**. 644. DRP. 98765. 20/6. 97.)

Farben und Anstriche. **Salomon Ganelin**, Philadelphia, *Herstellung eines Ersatzmittels für Bleiweifs.* Bleioxychlorid, das entweder durch Vermischen von Bleivitriol mit Bleioxyd und Alkalichlorid in Ggw. von W. oder durch Vermischen von Bleichlorid mit Magnesiumoxyd oder -hydroxyd in Ggw. von W. dargestellt worden ist, wird mit einem Alkalicarbonat oder -dicarbonat in Ggw. von Wasser in solcher Menge behandelt, die nicht ausreicht, um den gesamten Chlorgehalt des Bleioxychlorids zu entfernen, worauf der l. Teil von dem unl. getrennt wird. Letzteres bildet, ausgewaschen und getrocknet, ein lockeres, schneeweifses Pulver, das entsprechend den angewendeten Ausgangsstoffen — ob Oxychlorid oder dessen Hydrat, ob Carbonat oder Dicarbonat, bezw. Gemenge beider — als Bleioxychlorocarbonat von wechselnder Zus. aufzufassen ist und den fertigen Bleiwassersatz repräsentiert. (Patentbl. **19**. 608. DRP. 98341. 29/4. 96.)

Charles S. Palmié, München, *Farbentube.* Die Tube besteht aus einem mit Kapselverschlufs versehenen Beutel aus Tierblase, welche durch Behandlung mit Glycerin, Türkischrotöl o. dgl. derartig geschmeidig, zäh und widerstandsfähig gemacht ist, dafs die Farben beim Absetzen oder Festwerden in den Tuben durch Drücken u. Kneten derselben zwischen den Fingern wieder gebrauchsfähig gemacht werden können. (Patentbl. **19**. 617. DRP. 98380. 22/5. 97.)

Chemische Fabrik Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung eines in Wasser löslichen Körpers aus Borax und Kolophonium oder Fichtenharzen.* 5 Tle. Kolophonium werden mit 10—15 Tln. Borax entweder zusammengeschm. oder in W. unter Erhitzung auf 45° gel. Aufser als Anstrich ist die neue M. der mannigfachsten Anwendung fähig, insbesondere zum Klären von Tier- u. Pflanzensäften, Blutserum, Zuckersäften, Melasse, zum Entfetten, Entkalken, Entsäuern und Konservieren von Leim u. a., ferner zum Entfetten von Kesselspeise- und Abwässern u. dgl., wobei das ausfallende Harz das Fett an sich zieht und mit niederreifst, u. die Abwässer gleichzeitig konserviert werden, ferner zum Konservieren von Eiern und anderen Nahrungsmitteln durch Umhüllen. Aufserdem läfst sich der neue Körper vermöge seiner physikalischen Eigenschaften als Klebemittel überhaupt, z. B. für Formsand, im besonderen als Bindemittel für Anstriche, in der Färberei, Keramik, in der Weberei als Beize, in ähnlicher Weise wie Tournantöl, Türkischrotöl u. a., ferner als Schlichte zum Leimen von Papier, beim Appretieren als Füllmittel, beim Löten als Flufsmittel, als Imprägniermitel für Bausteine u. dgl., verwenden. (Patentbl. **19**. 609. DRP. 98547. 9/4. 97.)

Farbstoffe. **Kalle & Co.**, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe aus Naphtalinpolysulfosäuren.* Schwefelhaltige Farbstoffe der Naphtalinreihe werden erhalten, indem man solche Naphtalinpolysulfosäuren, welche mindestens zwei Sulfogruppen in der Metastellung enthalten, mit Alkalipolysulfiden mit oder ohne Schwefel bei höheren Temperaturen verschmilzt. Die neuen Farbstoffe färben Baumwolle direkt tiefbraunschwarz an. (Patentbl. **19**. 609. DRP. 98439. 30/9. 97.)

H. Raymond Vidal, Paris, *Verfahren zur Darstellung schwarzer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe.* Baumwolle direkt schwarzfärbende Schwefelfarbstoffe werden erhalten, indem man gemäfs den durch die Patente 85330 u. 90369 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 318; C. **96**. I. 1288 u. **97**. I. 840) geschützten Verf., bezw. nach der franz. Patentschrift 236405 Schwefel teils allein, teils in Ggw. von Schwefelnatrium auf die Diamidophenole, die Diamidonaphtole, die Dinitrophenole oder die Dinitronaphtole einwirken läfst. (Patentbl. **19**. 608. DRP. 98437. 14/8. 96.)

Schlufs der Redaktion: den 10. Oktober 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 18. 2. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

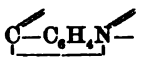
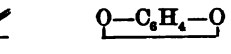
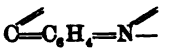
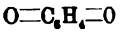
Karl Schaum, *Über Energieumwandlung im galvanischen Element.* Nach einem kurzen Überblick über die Grundlagen und Forderungen der modernen Theorie der galvanischen Elemente berichtet der Vf. über Verss., die er über die elektromotorische Kraft von Elementen angestellt hat, in denen eine Platinelektrode in einer Ferricyan- und Ferrocyankalium in wechselndem Verhältnis enthaltenden Fl. gegen eine Normalelektrode geschaltet war. Die elektromotorische Kraft fällt von 0,829 auf 0,688 Volt, wenn das Verhältnis der Ferricyan- zu den Ferrocyanionen von 70,12 auf 0,42 fällt. Die aus der Theorie berechneten elektromotorischen Kräfte einer Kette, in der Lgg. mit verschiedenem Verhältnis von Ferricyan- zu Ferrocyanionen gegen einander geschaltet sind, stimmen mit den gefundenen genügend überein. In ähnlicher Weise wie PETERS (Z. physik. Ch. **26**. 193; C. **98**. II. 321) dies für Ferri- und Ferroionen gethan hat, berechnet der Vf. aus den elektromotorischen Kräften dasjenige Konzentrationsverhältnis von Ferricyan- zu Ferrocyanionen, bei dem Gleichgewicht gegen die Normalelektrode herrscht, so dafs die gemischte Lsg. weder das Quecksilber der Normalelektrode in Calomel verwandelt, noch es aus diesem reduziert. Dies Verhältnis ist $1:10^{2,61}$. Ist das Verhältnis der Ferricyan- zu den Ferrocyanionen $1:10^{12,85}$, so ist das Bestreben des Ferricyanions, in das Ferrocyanion überzugehen, ebenso grofs wie das umgekehrte. Bei gleicher Konzentration beider Stoffe ist die Oxydationswirkung des Ferricyankaliums weit gröfser als die Reduktionswirkung des Ferrocyankaliums. (Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. Marburg 1898. 137—47. Sep.) BODLÄNDER.

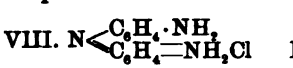
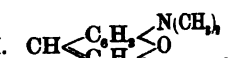
Richard Meyer, *Über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen.* (Fortsetzung zu S. 847.) Es wird weiterhin gezeigt, wie der Eintritt mehrerer Ketongruppen den Farbstoffcharakter steigert und vertieft. Die Farbstoffe der Alizaringruppe, welche sich vom Diketon Anthrachinon ableiten, gehören mit zu den farbkräftigsten Körpern; während die Monoketone stets nur gelbe Farbstoffe liefern, bilden diese Diketone unter der Mitwirkung von Hydroxylgruppen die mannigfaltigsten Nuancen vom zartesten Rosa und Violett zum Türkischrot u. zum tiefsten Blau. Auch der Indigo enthält zwei Ketogruppen. Neben diesen ist aber auch die in seinem Molekül enthaltene Äthylenbindung von Bedeutung für die optischen Eigenschaften des Farbstoffes, indem sie ebenfalls als Chromophor wirkt.

I. $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$ III. $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$

Deutlich tritt diese Funktion der doppelten Bindung, in dem von GRAEBE entdeckten Dibiphenylenäthen (I.), einem roten KW-stoff her. Allerdings spielt hier auch die gegenseitige Bindung der Benzolkerne eine Rolle, da Biphenylendiphenyläthen (II.) an sich farblos ist und nur gelbe Lsgg. giebt, während Tetraphenyläthen (III.) überhaupt farblos ist.

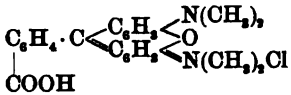
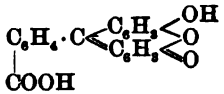
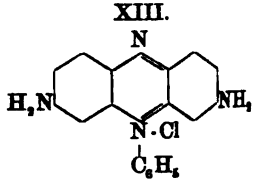
Hiermit in Zusammenhang steht die von WALLACH gemachte Beobachtung, daſs Ketone, welche eine Doppelbindung zur CO-Gruppe benachbart enthalten (Mesityloxyd, Acetophoron, Pulegon), gelb gefärbt sind. — Vf. geht dann zu den Triphenylmethanfarbstoffen über, in welchen die chromophore Gruppe durch Kohlenstoff-Stickstoff in Parastellung (IV.) repräsentiert wird, und weist auf die Analogie hin, welche zwischen dieser Gruppe und den Chinonen (V.) besteht, mag man nun beide Körperklassen in der hier wiedergegebenen Weise (Superoxydformel bei den Chinonen)

IV.  V.  VI.  VII. 

VIII.  IX. X. 

oder nach der tautomeren Auffassung (Diketonformel) formulieren (VI., VII.). Diese chinonartige Bindung findet man bei einer ganzen Reihe von Farbstoffen wieder, z. B. bei Indoanilin (VIII.), Methylenblau (IX.), Pyronin (X.), Rhodanin (XI.), Fluoresceïn (XII.).

Alle diese Farbstoffe haben die p-Konstitution des Benzochinons. Ebensowenig wie man m-Diketone kennt, ebensowenig scheinen m-chinoide Farbstoffe existenzfähig zu sein. Dagegen kommt wahrscheinlich den Körpern der Safraningruppe eine

XI.  XII.  XIII. 

o-chinoide Konstitution zu, entsprechend den o-Diketonen des Naphtalins u. anderer polycyklischer KW-stoffe, z. B. XIII. Auch hier hat man Tautomerieerscheinungen beobachtet, wobei nicht selten der o-chinoide Typus in den p-chinoiden übergeht u. vice versa. (Naturw. Rundsch. **13**. 495—97. 24/9.) MEYER.

Richard Meyer, *Über Beziehungen zwischen Farbe u. Konstitution organischer Verbindungen.* (Schluſs zu vorst. Ref.) Vf. spricht zum Schluſs über die Verwendbarkeit der gefärbten Verbb. als Farbstoffe für praktische Zwecke. Diese Verwendbarkeit hängt zunächst von der Ggw. gewisser salzbildender, saurer oder basischer Gruppen ab. Der Charakter dieser Gruppen, ob basisch oder sauer, läſst zugleich ein Urteil zu über die beim Färben anwendbaren Methoden, sowie über die Anwendbarkeit für tierische oder pflanzliche Faser. Ferner berührt Vf. den Einfluſs der Isomerie auf den Charakter der Alizarinderivate. Es hat sich hier gezeigt, daſs zwei von den in das Anthrachinon eintretenden Hydroxylgruppen sich in 1,2-Stellung befinden müssen, damit ein Beizfarbstoff entsteht. Das ist der Fall beim Alizarin selbst, wie auch bei allen höher hydroxylierten Anthrachinonderivaten, welche als Beizfarbstoffe verwendbar sind (Anthragallol, Purpurin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin, Alizarinbordeaux, Alizarincyanin, Rufigallol, Anthracenblau). Diesen gegenüber steht; z. B. das Chinizarin (Hydroxyle in 1,4-Stellung), welches sich gegen Beizen indifferent verhält. — Schlieſslich konstatiert Vf., daſs unsere Kenntnisse über den Zusammenhang der Konstitution und der Art der Farbe, d. h. über den Einfluſs der Zus. auf das Absorptionssprektrum noch sehr mangelhafte sind. Er verweist diesbezüglich auf seine Abhandlung über Fluoreszenz (l. c.). Dort wurde gezeigt, daſs auch diese Erscheinung an die Ggw. gewisser Atomgruppen, der „Flu-

orophore" gebunden ist. Vf. weist nun darauf hin, daſs bei Verbb., welche gleichzeitig Farbe u. Fluoreszenz besitzen, die chromophoren u. die fluorophoren Gruppen nicht etwa zusammenfallen, sondern neben einander bestehen. Beim Fluoresceïn ist die chinoide Kohlenstoff-Sauerstoffgruppe der Chromophor, der Pyronring der Fluorophor. Die früher wohl geäuſserte Ansicht, die Fluoreszenz sei der Beginn der Farbe findet demnach in der Konstitution solcher Verbb. keine Stütze. (Naturw. Rundsch. **13**. 505—6. 1/10.) MEYER.

W. Landsberger, *Ein neues Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.* (Z. anorg. Ch. **17**. 422—54. — C. **98**. I. 820.) MEYER.

J. H. van't Hoff und **W. Meyerhoffer**, *Über Anwendungen der Gleichgewichtslehre auf die Bildung oceanischer Salzablagerungen, mit besonderer Berücksichtigung des Staſsfurter Salzlagers. I. Die Hydrate des Magnesiumchlorids.* Über die allgemeinen Ziele der ganzen Untersuchungsreihe und über die Ergebnisse dieses ersten

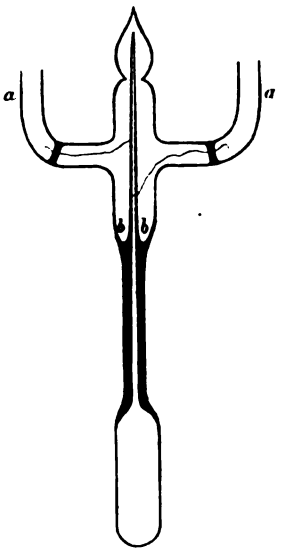


Fig. 56.

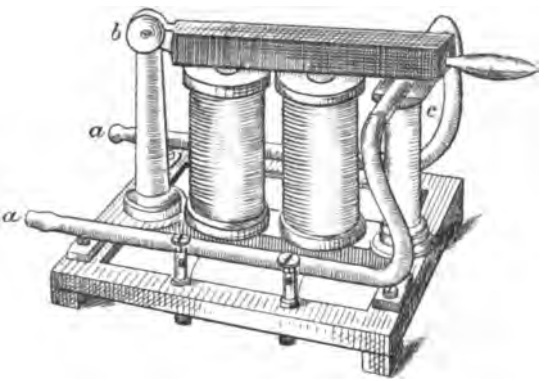


Fig. 57.

Teils derselben ist schon früher (Math. natw. Mitt. Berlin **1897**. 47—53. 77—81; C. **97**. I. 844. 846) berichtet worden. Zusammenfassend sei hier noch nachgetragen, daſs die Existenzbedingungen der folgenden Hydrate des Magnesiumchlorids bei Abwesenheit anderer Salze festgestellt worden sind: $MgCl_2 \cdot 12H_2O$, $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (α), $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (β), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, $MgCl_2 \cdot 2H_2O$. Bei der Ausführung der Unterss. wurden einige neue App. verwandt, die hier beschrieben werden. Als Thermoregulator diente der App. (Fig. 56). Er besteht aus einem oben offenen Quecksilberthermometer, durch das ein Strom geschlossen wird, wenn die Quecksilbersäule beide eingeschmolzene Platindrähte berührt. Der Strom erregt den Elektromagneten (Fig. 57) und bewirkt, daſs durch den in *b* drehbaren Anker der Gasschlauch *c* zusammengepreſst wird, wenn die Quecksilbersäule den oberen Draht berührt. *aa* sind Hartgummiröhren für den Gaszufluſs. Das gänzliche Erlöschen der Flamme wird durch eine Nebenleitung verhindert. Zur Einstellung des Thermoregulators ermittelt man zuerst ein für allemal die Temperatursteigerung ϑ, die ein Steigen des Quecksilbers vom oberen Platindraht bis zur Öffnung der Kapillare bewirkt. Soll eine Temperatur t konstant erhalten werden, so kehrt man den App.

um, so daſs ein in *bb* befindlicher Quecksilbervorrat sich in der Spitze des Umhüllungsrohres ansammelt. Man erwärmt die Quecksilberkugel auf $t + \vartheta$, so daſs das Thermometer bei dieser Temperatur ganz mit Quecksilber gefüllt ist, u. bringt den App. wieder in die richtige Lage.

Zum Abpipettieren einer gesättigten, beim Abkühlen erstarrenden Lsg., in der noch Krystalle schweben, verwendet man den App. Fig. 58. Auf die bei *C* verengte, etwa 10 cm lange Pipette *BD* passen die Glasstöpsel *A* u. *F*. Die Kugel *E* ist mit Asbest gefüllt; sie ist auf *D* aufgeschliffen und dient als Filter. Wenn die untersuchte Lsg. mit einer Öl- oder Petroleumschicht bedeckt ist, so verhindert man das Eindringen von Öl in die Pipette durch Anwendung des Rohres *G*, welches erst von dem unteren Schliff von *E* entfernt wird, nachdem dieser sich unter der Ölschicht befindet. Um bei höheren Temperaturen unter Druck Löslichkeitsbestimmungen auszuführen, bringt man in den Raum *B* (Fig. 59) von *E* aus das feste Salz auf den durch das Glasstück *D* getragenen Asbeststopfen *C*. Dann füllt man das U-Rohr bis nahe an *A* mit Quecksilber, schmilzt *E* zu u. erwärmt, während

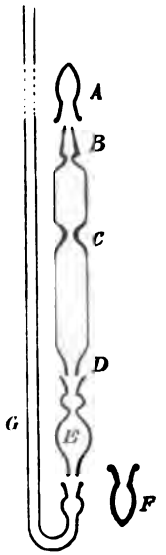


Fig. 58.

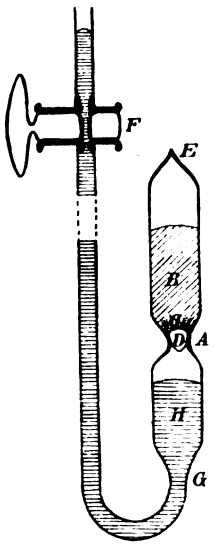


Fig. 59.

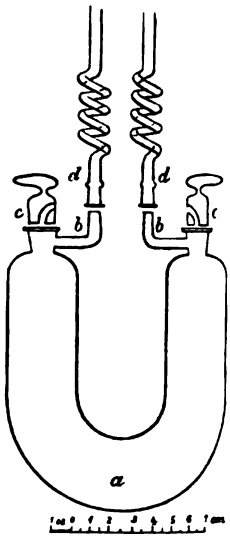


Fig. 60.

Hahn *F* geschlossen ist. Das als Hydrat vorhandene Salz schmilzt im Krystallwasser unter Abscheidung eines niedrigeren Hydrats oder des Anhydrids. Man öffnet *F*; der Überdruck in *B* preſst die gesättigte Lsg. durch das Asbestfilter in den Raum *H*. Nachdem dieser angefüllt ist, läſst man erkalten, wobei die Lsg. erstarrt, schneidet *H* bei *A* u. *G* heraus und analysiert. Zum Entwässern der Hydrate des Magnesiumchlorids in einem Chlorwasserstoffstrome diente der App. Fig. 60. Man bringt in das U-Rohr *a* die Probe des Salzes, verschlieſst bei geeigneter Stellung der Hahnstopfen *c* das Rohr und wägt. Dann setzt man die Schlangenröhren *d* auf die Schliffstellen *b*, bringt den ganzen App. in ein Luftbad von geeigneter Temperatur und leitet durch die eine Röhre *d* in das U-Rohr einen Strom Chlorwasserstoffgas, der durch das andere Spiralrohr austritt. Das Ende der Entwässerung kann bei Abkühlung des austretenden Stromes Chlorwasserstoffgas an dem Ausbleiben der Kondensation erkannt und durch Fortsetzung der Operation bis zum Eintritt kon-

stanten Gewichtes gesichert werden. (Z. physik. Ch. **27**. 75—93. 13/9. Wilmersdorf bei Berlin.) BODLÄNDER.

P. Walden, *Materialien zum Studium der optischen Isomerie.* Zur unumschränkten Anwendung der VAN'T HOFF-LE-BEL'schen Theorie vom asymmetrischen C-Atom bedarf es der experimentellen Aufklärung folgender, derselben widersprechender Punkte: 1. die Aktivität der Chlorfumar- u. Chlormaleïns., 2. die Aktivität des Tannins und 3. die Frage der Gleichwertigkeit aller Gruppen bei der Bildung des asymmetrischen C-Atoms, besonders in bezug auf den spezifischen Charakter der Halogene. Auf Grund seiner Arbeiten hält Vf. diese Fragen für erledigt u. die Vollanwendbarkeit der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom für bewiesen.

Vf. giebt eine Zusammenfassung seiner seit 1893 dieses Gebiet berührenden Publikationen in Ber. Dtsch. chem. Ges. und Z. physik. Ch. — (Vergl. C. **93**. I. 514; **95**. II. 81. 337. und 746; **96**. I. 7. und 466; **96**. II. 881; **98**. I. 168. 196 und 299; **98**. II. 175) — in erweiterter Form, mit besonderer Betonung der Darstellungsmethoden und übersichtlich geordneten Schlufsfolgerungen. Nur das wesentlich Neue sei angeführt. — 1. *d-Chlorbernsteinsäureanhydrid* existiert in zwei Modifikationen, einer flüssigen und einer festen, welche aus ersterer nach monatelangem Stehen entsteht. In Essigsäureäthylester ist bei c = 20 $[\alpha]_D = +21{,}12°$. — 2. *d-Chlorbernsteinsäuredimethylester.* Dieser und folgende Ester sind nach drei Methoden darstellbar. (I) Säurechlorid + Alkohol, (II.) Komponenten + HCl-Gas u. (III) Äpfelsäureester + PCl_5 in $CHCl_3$-Lsg. Kp_{10-12}. 110—112°. D^{20}_4. 1,2513 $[\alpha]_D$ + 41,96° bei 20°. Bei 100° ist die spez. Drehung bedeutend kleiner. — 3. *d-Chlorbernsteinsäurediäthylester.* Darst. nach I., II. und III. — 4. *d-Chlorbernsteinsäuredipropylester.* Darst. nach III. — 5. *d-Chlorbernsteinsäurediisobutylester.* Darst. nach III. — 6. *d-Chlorbernsteinsäuredi-i-amylester.* Darstellung nach I. und II. aus l-Amylalkohol $HO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)(C_2H_5)$ $[\alpha]_D = 4{,}7°$, welcher razemisiert wurde: der Amylalkohol und $^1/_{10}$ Gewichtsteil Na wurden $3^1/_2$ Stunden bei 200—220° erhitzt. Der gereinigte A. zeigte im Maximum ± 0,2°. — 7. *d-Chlorbernsteinsäure-di-l-amylester.* Nach I. und II. n_D^{20}. = 1,4436. — 8. i-Chlorbernsteinsäuredi-l-amylester. n_D^{20}. = 1,4430. — 9. *l-Chlorbernsteinsäuredimethylester.* Nach II. Kp_{10-12}. 110 bis 112°. D^{20}_4. = 1,2501 $[\alpha]_D = -42{,}32°$. — 10. *i-Chlorbernsteinsäuredimethylester.* a. aus razemischer Chlorbernsteins. D^{20}_4. 1,2500, b. durch Mischen gleicher Teile des Rechts- u. des Linksisomeren D^{20}_4. 1,2506. — 11. *d-Brombernsteinsäure* darzustellen, gelang Vf. auch nicht aus: a. d-Chlorbernsteins. u. alkoh. Lsg. von KBr oder $CaBr_2$ oder aus b. d-Chlorbernsteins. und Br. — 12. *d-Brombernsteinsäuredimethylester*, $[\alpha]_D = +63{,}42°$. — 13. *d-Brombernsteinsäurediisobutylester*, Kp_{16}. 168° unter starker Zers. — 14. *l-Brombernsteinsäure.* Die Darst. gelingt besser als aus Asparagin aus Asparagins. 30 g Asparagins., in 20 g konz. H_2SO_4 + 50 g H_2O gelöst, werden mit 35 g gesättigter KBr-Lsg. gemengt. Zum Gemisch werden 35 g Br und nach zwei Stunden noch 15 g Br gefügt. Durch die Fl. wird unter Eiskühlung NO geleitet. Es entsteht fast reine nichtrazemisierte l-Brombernsteins. — 15. *Chloräpfelsäurediäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot HO \cdot H \cdot C—C \cdot H \cdot Cl \cdot COOC_2H_5$. Kp_{11}. 150—155°. D^{20}_4. 1,2530. $[\alpha]_D = -10{,}77°$. Da dieser Ester aus Weinsäureester u. PCl_5 dargestellt wird (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1287; C. **95**. II. 81) so entsteht hier die Frage: ist der chlorsubstitutierte Weinsäureester nicht ein Körper mit einem optisch aktiven C-Atom? Nach PICTET besitzt Weinsäurediäthylester $[\alpha]_D^{20} = +7{,}66°$; nach BREMER entsteht aus Weins. durch Reduktion einer OH-Gruppe d-Äpfels., deren Äthylester $[\alpha]_D = +10{,}5°$ zeigt; drittens ist bekannt, dafs bei Kombination mehrerer aktiver Radikale die neue Verb. dem Prinzip der Superposition unterliegt (Z. physik. Ch. **17**. 719; C. **95**. II. 746); viertens ist in komplizierten Molekülen vom Typus der Bernsteins. der Einfluís von Cl auf die Drehung fast dem des H gleich (Z. physik. Ch. **20**. 569; C. **96**. II. 881). Demnach müfste, wenn das mit Cl verbundene asymmetrische C-

Atom inaktiviert worden wäre, der Chloräpfelsäurediäthylester rechts drehen. Da das umgekehrte stattfindet, so muſs der Fall so betrachtet werden, als seien beide C-Atome optisch aktiv. Wie aus des Vf's. Arbeiten bekannt, erfolgt beim Ersatz von OH durch Halogen eine Umkehrung des Drehungszeichens: im Chloräpfelsäureäthylester haben wir demnach ein asymmetrisches C-Atom vom Weinsäureester mit der halben Drehung desselben anzunehmen, während das andere C-Atom nun linksdrehend geworden ist, und, wie Vf. nachgewiesen, ist der optische Effekt des Chlors höher als derjenige der OH-Gruppe (vergleiche die aktiven Chlorbernstein- und Äpfelss.). Die Möglichkeit, daſs das an OH gebundene C-Atom die Drehung verdoppele, ist ohne groſse Konfigurationsänderung ausgeschlossen. — 16. *Chloracetyläpfelsäurediäthylester*:

Aus voriger Verb. und Acetylchlorid in Chlf.-Lsg. Kp_{25-27}. 178—180° (i. D.) D^{20}_4. 1,2062 $[\alpha]_D$ = +3,07°. — 17. *Chloräpfelsäuredimethylester*. Darst. analog dem Äthylester. Kp_{20}. 128—130°. Bei l = 100 mm ist $[\alpha]_D$ = —2,5°. — 18. *d-Phenylchloressigsäuremethylester*, $d\text{-}C_6H_5\cdot Cl\cdot H\cdot C\text{—}COOCH_3$. Darst. a. Aus der freien S., dem entsprechenden A. und HCl-Gas, b. aus l-Mandelsäureester und PCl_5 in Chloroform- oder Toluollsg. c. Aus dem Phenylchloressigsäurechlorid und A. Nach c. dargestellter Ester ist jedoch nicht ganz analysenrein, offenbar weil die Chlorierung auch den Benzolkern angegriffen hat. Wesentlich andere und mit ferneren Derivaten besser übereinstimmende Konstanten werden nach b. erhalten. Kp_{40}. 178°. D^{20}_4. 1,1882 $[\alpha]_D$ = +25,67°. — 19. *d-Phenylbromessigsäurepropylester*. Kp_{20}. 165° (i. D.). Bei c = 1 dcm ist $[\alpha]_D$ = +7,4°. — 20. *d-Chlorpropionsäureisobutylester*, $d\text{-}CH_3\cdot CHCl\cdot COOC_4H_9$. Kp_{760}. 175—177°. D^{20}_4. 1,0312. n_D^{20}. = 1,4247 $[\alpha]_D$ = + 5,21°. (Forts. folgt.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 483—545. 19/9. Riga. Analyt. Lab. d. Polyt. Inst.) DAUGE.

Organische Chemie.

G. André, *Einwirkung von Kalk und Calciumcarbonat auf einige natürliche Huminsubstanzen*. Vf. hat seine früheren Verss. (S. 802) zur Aufklärung der Konstitution der Huminsubstanzen fortgesetzt. Um unter ähnlichen Bedingungen zu arbeiten, wie sie in der Natur vorhanden sind, wurden die verschiedenen Erdarten mit Kalk, Calciumcarbonat und mit W. allein behandelt und die Mengen des in Lsg. gegangenen N bestimmt. Die bei den verschiedenen Verss. gewonnenen Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt und werden vom Vf. besprochen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 446—48. [26/9.*].) HESSE.

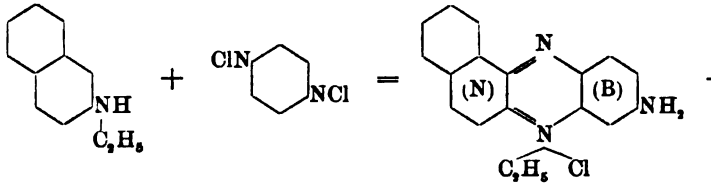
R. Boehm, *Über homologe Phloroglucine aus Filixsäure und Aspidin*. Nachdem durch die Arbeiten von WEIDEL und WENZEL (Monatshefte f. Chemie **19**. 223. 236 u. 249; C. **98**. II. 537. 538. u. 539) die Homologen des Phloroglucins bekannt geworden sind, hat sich gezeigt, daſs die aus Filixs. durch Einw. von Natronlauge und Zinkstaub entstehenden Verbb. mit diesen Körpern identisch sind. Es wurden aus der Filixs. nebeneinander erhalten: Phloroglucin, Methyl-, 2,4-Dimethyl- u. Trimethylphloroglucin. Die Trennung ist mühsam und geschieht auf folgende Weise: 1 Tl. Filixs. wird mit 2 Tln. Zinkstaub gut gemischt, 5 Tle. 15%ige Natronlauge hinzugefügt und das Gemisch auf dem sd. Wasserbade unter Umschütteln 8 Stdn. am Steigrohr erhitzt. Die von Zinkstaub filtrierte Lsg. wird in überschüssige Schwefels. (1 : 3) gegossen und 24 Stdn. stehen gelassen. Das von der ausgeschiedenen Filicins. getrennte Filtrat wird mit Soda alkal. gemacht und 10—12-mal mit Ä. ausgeschüttelt. Der Rückstand des Ä. erstarrt und ist das Gemenge der vorher erwähnten Phenole. Man kocht 12-mal mit viel Bzl. aus; es l. sich Di- und Tri-

methylphloroglucin. Aus diesen Lagg. krystallisiert bei 24-stünd. Stehen *Trimethylphloroglucin*, das Bzl. wird verdampft, der Rückstand mit W. und Tierkohle erhitzt. Aus dieser Lsg. krystallisiert beim Verdunsten noch mehrmals Trimethylphloroglucin. Wenn dies aufhört, läßt man die Mutterlauge über Schwefels. völlig eintrocknen. Der Rückstand muß nochmals mit Bzl. behandelt werden, da er noch Methylphloroglucin enthält. Das in Bzl. Gelöste wird mit wenig W. u. Kaliumdicarbonat auf dem Wasserbad behandelt, bis die M. erstarrt ist. Das unveränderte Trimethylphloroglucin wird mit Ä. extrahiert. Das *Dimethylphloroglucin* geht mit Kaliumdicarbonat in die Carbons. über, deren Kalisalz durch A. vom Kaliumdicarbonat getrennt wird, und aus der das freie Phenol in bekannter Weise regeneriert wird.

Das bei der Behandlung mit Bzl. ungel. gebliebene Gemenge von Phloroglucin und Methylphloroglucin wird durch die viel geringere Löslichkeit des ersteren in W. getrennt (wasserfreies *Phloroglucin* l. sich in 118 Tln., wasserhaltiges in 93 Tln. W. von gewöhnlicher Temperatur). *Methylphloroglucin* krystalliert aus W. in fast farblosen, rechtwinkeligen, einseitig oft zugespitzten Tafeln; die allmählich graurötlich werden; F. 214°. Bei 205° Bräunung. Unzers. sublimierbar, sll. in W., A., Ä., zwl. in k. Eg.; fast unl. in Bzl. u. Chlf. *Dibrommethylphloroglucin*, $C_7H_6Br_2O_3$, entsteht daraus durch Bromieren in wss. oder Eg.-Lsg. Lange, dünne, farblose Prismen aus verd. A. mit 3 Mol. Krystallw., die schon über Schwefelsäure vollständig abgegeben werden. F. 132° wasserfrei, 120—125° wasserhaltig. *Tribenzoylmethylphloroglucin*, $C_7H_6(OCOC_6H_5)_3$, entsteht nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode. Derbe, abgeschrägte, farblose Prismen aus h. A.; F. 111—112°; unl. in W.; zll. in Ä. *Dimethylphloroglucin*, $C_8H_{10}O_3$. Glänzende, vierseitige, fast farblose Prismen aus Chlf.; F. 162—163°. Brom- und Benzoylverbb. entstehen in gewohnter Weise, sind aber noch nicht untersucht. Die Identität der vorliegenden Verb. mit dem 2,4-Dimethylphloroglucin von WEIDEL und WENZEL ist noch nicht erwiesen. *Trimethylphloroglucin*, $C_9H_{12}O_3$. Große, rote Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser aus h. W., die im Exsikkator wasserfrei und fast farblos werden; F. 184° wasserfrei; zl. in h. W.; sll. in A., Ä.; swl. in Bzl. und Chlf. Beim Bromieren in Eg.-Lsg. entsteht die *Bromverbindung*, $C_9H_{11}Br_3O_3$. Große, farblose Krystalle aus h. A., schief abgeschnittene, sechsseitige Prismen, F. 88—90°. Ein *Methyläther des Methylphloroglucins*, $C_7H_5(OCH_3)(OH)_2$, entsteht bei der Spaltung des Aspidins, eines Körpers, der häufig im Äther. Filixextrakt enthalten ist, durch Kochen mit Natronlauge. Seidenglänzende, rechtwinkelige Tafeln oder Prismen aus W., die 1 Mol. W. enthalten, F. 91° wasserhaltig, 117—119° wasserfrei; wl. in k. W.; ll. in h. W. und Bzl.; sll. in Ä. und A.

Trotzdem das Auftreten der vier homologen Phenole bei der Zers. der Filixs. sicher erwiesen ist, ist deren Bildung nicht erklärbar; dieselben können auch nicht schon vorgebildet im Filixsäuremolekül vorhanden sein. (LIEBIG's Ann. **302**. 171 bis 191. 21/9. [31/7.] Leipzig. Pharmakolog. Inst.) POSNER.

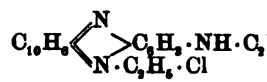
W. G. Schaposchnikoff, *Azoniumchromogene* (s. **98**. I. 722). — III. Äthylnaphtophenazonium und seine Derivate. — *B-Amidoäthylnaphtophenazonium* durch Kondensation von Dichlorchinondiimin mit Äthyl-β-naphtylamin in alkoh. Lsg. erhalten:

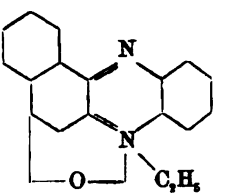


Die Nebenprodd. werden durch W. gefällt, das Pigment durch NaCl. Umkry-

stallisiert bildet es seidenartige, hellgoldige Nadeln. Leicht l. in W. u. A. Doppelsalze mit den Chloriden von Zn, Hg, Au, Pt fast unl. Die Base wird nur durch KOH als violetter, krystallinischer Nd. gefällt. *Acetyläthylisorosindulin* (I.) aus voriger Verb. u. Essigsäureanhydrid entstehend, glänzende, grüne Prismen. — *Äthylnaphtophenazonium.* *B*-Amidoäthylnaphtophenazoniumsulfat (aus *B*-Amidoäthylnaphtophenazoniumchlorid oder dessen Acetylderivat durch Lösen in konz. H_2SO_4 erhalten) wird diazotiert, mit 3 Vol. A. stehen gelassen und als $FeCl_3$-Doppelsalz, $C_{18}H_{15}N_3Cl \cdot FeCl_3$, isoliert. Durch HCl entsteht dann ein ockerfarbiger, krystallinischer Nd. $FeCl_3$-Salz, F. 205°. Leicht l. in W., wl. in A. und Essigs. Chloroplatinat, $(C_{18}H_{15}N_3Cl)_2PtCl_4$, orangefarbenes Krystallpulver, unl. in k. W. Kohlensaure Alkalien zerlegen das Eisenchloriddoppelsalz in Fe_2O_3 und kohlensaures Äthylnaphtophenazonium (als Ausgangsmaterial für die folgenden Prodd.).

Äthylnaphtophenazonium verbindet sich direkt, zum dreiwertigen Azinstickstoff in p-Stellung (am Naphtalinkern), mit primären und sekundären Aminen. So wurde *Äthylrosindulin* durch NH_3 in alkoh. Lsg. erhalten. Nitrat, orangefarbene Krystalle, ll. in W. und A. Letztere Lsg. fluoresziert. Die Base wird durch Alkalien oder NH_3 als goldige Schuppen gefällt. Isomer mit dem *B*-Derivat. — *Dimethyläthylrosindulin*, wie vorher durch Behandeln von Äthylnaphtophenazonium mit Dimethylamin erhalten. Die wss. Lsgg. der Salze verlieren beim Kochen mit SS. oder Mineralsalzen die Dimethylamingruppe u. bilden *Äthylrosindon* (II.), welches einfacher durch Kochen von Äthylnaphtophenazoniumbase oder -salz mit NaOH entsteht; glänzende, gelbe Schuppen, F. 180°, l. in A. und Bzl. Schwache Base.

I. 

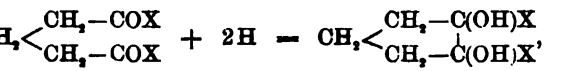
II. 

Dimethyläthylisorosindulin (die Dimethylamidogruppe am Benzolkern enthaltend) entsteht durch Kondensation von Äthyl-β-naphtylamin mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin. Dieses *B*-Pigment ist violett, *N*-Pigment orange. Chloroplatinat, $(C_{20}H_{20}N_3Cl)_2PtCl_4$, dunkelgrünes Krystallpulver. — *Acetyläthylnaphtophenosafranin* (NH_2 am *N*-Kern, $NH \cdot C_2H_3O$ am *B*-Kern, beide Gruppen in p-Stellung zum dreiwertigen Azinstickstoff). Bildet sich aus Acetyläthylisorosindulin u. NH_3 in alkoh. Lsg. bei Luftzutritt. Glänzende, grüne Blättchen. In 50%ig. H_2SO_4 gel., spaltet sich beim Kochen die Acetylgruppe ab, und es bildet sich salzsaures *Äthylnaphtophenosafranin*, ll. in W. und A.; aus A. kleine, metallglänzende Prismen. Durch KOH scheidet sich die Base ab, l. in Ä. $(C_{18}H_{17}N_4Cl)_2PtCl_4$, dunkelrotes Krystallpulver, unl. in W.

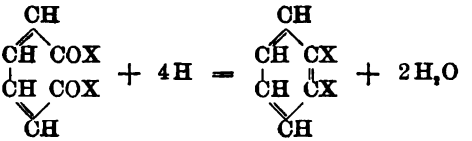
Alle diese Substanzen sind Farbstoffe. Der Ersatz des aromatischen Radikals beim fünfwertigen Azinstickstoff durch ein Fettradikal hat keinen wesentlichen Einfluſs gehabt, derselbe ist nicht stärker, als die Wirkung des Säureradikals in verschiedenen Salzen desselben Farbstoffs. Dagegen ändert *B*- oder *N*-Stellung der substituierten Gruppen wesentlich die Farbe und die Eigenschaft des Farbstoffes. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 546—53. 19/9. St. Petersburg. Färberei-Lab. des Technol. Inst.) DAUGE.

Johannes Wislicenus, *Über die Bildung carbocyklischer Verbindungen aus 1,5- und 1,6-Diketonen durch Überführung in ihre Pinakone. (Einleitung zu den nachfolgenden vier Arbeiten.)* Aus geometrischen Gründen müssen alle Diketone, deren beide Carbonyle einander räumlich besonders nahe treten, durch Reduktion in

carbocyklische Verbb. umwandelbar sein. Da nun in der normalen aliphatischen Kette sich das erste und fünfte, in der Kette mit zwei Doppelbindungen das erste und sechste bei Anordnung in einer Ebene fast berühren, so sollten gesättigte 1,5-Diketone und zweifach ungesättigte 1,6-Diketone sich hierzu besonders eignen. Die ersten müssen Derivate des Cyklopentans:

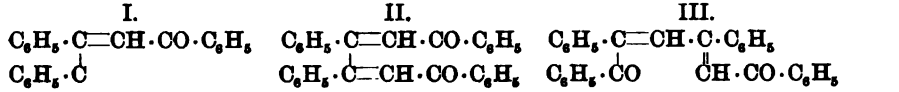


die letzteren dagegen Benzolderivate:



liefern. Bei den Derivaten der Cykloparaffine läfst sich die B. sterisch isomerer Verbb. erwarten. Diese Voraussetzungen haben sich in den folgenden, von Schülern des Vf.'s ausgeführten Arbeiten bestätigt. Zuweilen bot die Herstellung der 1,5-Diketone Schwierigkeiten, weil dieselben bei Ggw. einer Methyl- oder Methengruppe in der fünften oder sechsten Stelle zu einem Carbonyl leicht mit dieser W. unter Ringschlufs abspalten. Auch kommt bei methenhaltigen Diketonen Kondensation in der Weise der Mesityloxydbildung vor. (Liebig's Ann. **302**. 191—95.) Posner.

Adolf Lehmann, *Über ein Dibenzoyldiphenylbutadiën und seine Reduktion bis zu einem Tetraphenylbenzol.* Japp und Miller (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 179) erhielten bei der Kondensation von Benzil und Acetophenon ein Produkt, bei dessen Bildung nur ein Sauerstoff des Benzils in Rk. getreten war. Vf. zeigt, dafs auch ein solches, das aus 1 Mol. Benzil und 2 Mol. Acetophenon unter Austritt von 2 Mol. W. entsteht, zu erhalten ist. In alkoh. Lsg. bei Ggw. von freiem Alkali oder Natriumäthylat entstehen zwei Verbb., nämlich 1,2-Dibenzoylphenyläthylen (I.) und ein Dibenzoyldiphenylbutadiën, welchem eine der Formeln (II. u. III.) zukommt.



Ersteres entsteht vorwiegend in verd. alkoh. Natronlsg., letzteres beim Versetzen des Gemisches beider Komponenten mit konz. Natriumäthylatlsg. Beide Produkte können durch A. getrennt werden, in welchem das letztere zwl. ist.

Dibenzoylphenyläthylen (I.). Man versetzt eine lauwarme Lsg. von 1 Mol. Benzil in der 17-fachen Menge A. mit 2 Mol. Acetophenon und 10% alkoh. Natronlauge. Die abgeschiedenen Nadeln werden mit A. gewaschen und aus dem Filtrat das Äthylenprod. gewonnen. Hellgelbe, oft zu Büscheln vereinigte dicke Prismen vom F. 128—130°. Die Krystalle von rhombischem Habitus zeigen Prisma, Makropinakoid und Brachydoma. Bei 20° in 150 Tln., bei Siedehitze in weniger als 50 Tln. A. l.

Dibenzoyldiphenylbutadiën (II. oder III.). Man vermischt 40 g fein gepulvertes Dibenzil mit 56 g Acetophenon und 50 g 6%ig. Natriumäthylatlsg. und kühlt bei Erwärmung sorgfältig mit Eiswasser, wäscht nach dem Erstarren mit A. und krystallisiert den Rückstand aus Bzl. Gelbe Nadeln mit gerader und schiefer Auslöschung. F. 191—192°; l. in etwa 250 Tln. sd. oder in etwa 4000 Tln. k. A.; ll. in Eg. und Bzl., wl. in Ä. und Chlf. Dasselbe Prod. entsteht auch bei nachträglicher Kondensation des Dibenzoylphenyläthylens mit einem zweiten Molekül Acetophenon bei gleicher Behandlung. Das *Dioxim* der Verb., dessen Zus. einer der beiden Formeln (II. oder III.) entspricht, entsteht fast quantitativ in alkoh. Lsg. F. 246°.

Kurze, hellgelbe, prismatische Krystalle von schiefer Auslöschung; wl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. *Bromverbindungen.* In CS_2-Suspension addiert das Diketon leicht 4 Atome Brom. Die beim Verdunsten verbleibende M. erstarrt unter HBr-Entw. Beim Behandeln mit Bzl. l. sich das *Dibromür*, $C_{30}H_{20}Br_2O_2$. Farblos. Zers. sich bei etwa 170°. Das zurückbleibende *Tetrabromür*, $C_{30}H_{22}Br_4O_2$, zers. sich beim Umkrystallisieren unter Abgabe von HBr.

Reduktion des Dibenzoyldiphenylbutadiëns. Man versetzt eine gesättigte Eg.-Lsg. des Diketons mit dem $1^1/_2$-fachen Gewicht Zinkstaub, läßt unter Umschütteln 2 Tage stehen, kocht auf und filtriert heiß. Beim Erkalten krystallisiert zunächst ein Pulver aus. Beim Umkrystallisieren aus Bzl. erhält man daraus zuerst farblose, mikroskopische Nadeln einer *Verbindung*, $C_{30}H_{26}O_2$, F. 266—267°, die vielleicht *Dibenzoyldiphenylbutan*, $\begin{matrix} C_6H_5{-}CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5{-}CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$, ist. Die Hauptmenge der aus der Eg.-Lsg. sich ausscheidenden Reduktionsprodd. wird ebenfalls aus Bzl. umkrystallisiert. Kleine, farblose Nadeln mit schiefer Auslöschung vom F. 220—222° und der Zus. $C_{30}H_{24}O_2$, unl. in A., l. in 150 Tln. siedendem Bzl. Die Verb. ist wahrscheinlich ein *Dibenzoyldiphenylbuten*, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C : CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}CH\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C \qquad CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$, da dasselbe ein *Dioxim*, $C_{30}H_{28}N_2O_2$, sechsseitige Tafeln mit schiefer Auslöschung vom F. 230°, sowie bei weiterer Reduktion Tetraphenylbenzol (siehe weiter unten) liefert. Bei letzterer entstehen noch zwei *Verbindungen*, $C_{30}H_{26}O$, welche isomer zu sein scheinen und bei 194—195° u. bei 110—111° schm. Beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf 150° entsteht aus dem Diketon das später beschriebene Pinakolin vom F. 180—181°.

Aus der von den auskrystallisierten Verbb. abfiltrierten Eg.-Lsg. der Reduktionsprodd. fällt W. eine flockig-käsige M. Dieselbe wird durch Ä. von Harzen befreit, mit Bzl. behandelt und aus A. umkrystallisiert, wobei etwas unveränderte Substanz hinterbleibt. Beim Erkalten krystallisieren flache, farblose, monokline Prismen von gerader und schiefer Auslöschung. F. 170—171°. Die Verb. ist dem Dibenzoyldiphenylbuten isomer und ist ein Pinakon: *Tetraphenyldihydroxydihydrobenzol:*

$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}CH{-}C(OH)\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C{=}CH{-}C(OH)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5{-}C{=}\!=\!=CH{-}\!-\!-\!-C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5{-}C(OH){-}C(OH(C_6H_5){-}CH \end{matrix}$

Unter Einw. wasserentziehender Mittel, am besten beim Kochen mit 75 Tln. A. und 20 Tln. rauchender Salzs. oder durch Übergießen mit Phosphoroxychlorid bildet dieses Pinakon einen Körper, der sich zu ihm wie ein *Pinakolin*, $C_{30}H_{22}O$, verhält. Dünne, gelbe Nadeln von gerader Auslöschung aus A. F. 180—181°; l. in 180 Tln. sd. A., ll. in Bzl. Die Verb. ist kein wahres Pinakolin, da sie kein Oxim liefert. Zwischen den verschiedenen für dasselbe möglichen Konstitutionsformeln läßt sich nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Dieselbe liefert beim Kochen mit 20 Tln. verd. Kalilauge ein *Kaliumsalz*, $C_{30}H_{23}KO_2$, das beim Erkalten in schönen, roten Nadeln krystallisiert und mit W. oder SS. wieder das Pinakolin liefert. *Tetraphenylbenzol*, $C_6H_2(C_6H_5)_4$, entsteht bei der Reduktion des Dibenzoyldiphenylbutadiëns, sowie des Dibenzoyldiphenylbutens beim Erhitzen mit Jodwasserstoff u. Phosphor. Am besten erhält man es beim Erhitzen des Pinakolins mit 3 Tln. Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade. Es wird durch Ä. von Harz befreit und aus Bzl. krystallisiert. Farblose Nadeln; F. 277—278°. Die Konstitution ist noch nicht sicher festgestellt.

Bei der Reduktion des Dibenzoyldiphenylbutadiëns mit Jodwasserstoff in Eg.-Lsg. wurde neben Dibenzoyldiphenylbutan noch eine *Verbindung*, $C_{30}H_{14}O$, erhalten, welche in langen, farblosen, flachen Nadeln vom F. 92—94° krystallisierte, gerade

Auslöschung zeigt, in 15 Tln. sd. A. l. und noch nicht näher aufgeklärt ist. (LIEBIG's Ann. **302**. 195—215. 2/9. Leipzig.) POSNER.

Christoph Karl Kuhn, *Über 1,2-Dibenzoylglutarsäureester und seine Überführung in 1,2-Diphenylcyklopentan.* Wenn man zu 50 g Benzoylessigester die k. Lsg. von 6 g Natrium in 72 g A. und 30 g Methendijodür setzt, $^1/_2$ Stde. kocht, den A. größtenteils im Vakuum abdestilliert und mit W. versetzt, so scheidet sich ein braungelbes Öl ab, das beim Stehen zuweilen Krystalle vom F. 130,5° absetzt. Die Krystalle wie das Öl sind *Dibenzoylglutarsäureester*, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO—CH—COOC_2H_5 \\ CH_2< \\ C_6H_5—CO—CH—COOC_2H_5 \end{matrix}$. Kocht man den rohen, öligen Ester 9 Stdn. mit 10%iger Kalilauge, so l. sich der größte Teil. Das ungel. bleibende erstarrt und giebt beim Lösen in Chlf. u. Fällen mit PAe. perlmutterglänzende Nadeln vom F. 67,5°. Dieselben sind *Dibenzoylpropan*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, ll. in A., Ä., Chlf.; wl. in PAe. Löst man dasselbe mit Hydroxylaminchlorhydrat in A. u. setzt starke Sodalsg. zu, so erhält man durch Ausäthern der von A. befreiten Fl. das *Dibenzoylpropandioxim*, $C_6H_5\cdot C(NOH)CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(NOH)C_6H_5$, lange, glänzende Prismen aus PAe., F. 62°. In einem Falle wurde aus festem Diketon ein anscheinend *tautomeres Dibenzoylpropandioxim* vom F. 161° erhalten.

Säuert man die alkal. Verseifungsfl. an, so scheiden sich weißblättrige Krystalle vom F. 127,5° ab, welche die schon bekannte *γ-Benzoylbuttersäure*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, darstellen. — Silbersalz, $C_{11}H_{11}O_3Ag$, schwärzt sich beim Umkrystallisieren aus W., ist aber trocken lichtbeständig. — Der Äthylester, $C_{11}H_{11}O_3C_2H_5$, entsteht aus dem Silbersalz und Jodäthyl. Farbloses, schwach riechendes Öl, Kp. 315°. — Das Oxim des Esters, $C_6H_5C(NOH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, bildet sich in üblicher Weise in alkoh. Lsg. Schöne Prismen aus PAe., F. 35—36°. — Das Oxim der Säure krystallisiert aus A. oder Ä. in wohlausgebildeten Prismen vom F. 110°.

Reduziert man das Dibenzoylpropan, indem man seine äth. Lsg. über W. schichtet und Natrium in kleinen Stücken hinzufügt, so hinterläßt der Ä. nach dem Waschen, Trocknen u. Verdampfen ein hellgelbes Öl, das nicht krystallisierte und das *Pinakon (1,2-Diphenylcyklopentan-1,2-diol)*, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C(OH)——C(OH)\cdot C_6H_5 \\ \vert\qquad\qquad\vert \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$, darstellt. Erhitzt man dasselbe mit Jodwasserstoffs. und rotem Phosphor 6 Stdn. auf 150—160°, so ergiebt die neutralisierte Fl. beim Ausäthern eine wachsartige M., die ll. in Ä., wl. in A. ist und durch wiederholtes Ausfällen mit A. aus der äth. Lsg. körnig u. weiß erhalten wird, F. 108°. Die Verbindung ist das erwartete *1,2-Diphenylcyklopentan*, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH———CH\cdot C_6H_5 \\ \vert\qquad\qquad\vert \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$. (LIEBIG's Ann. **302**. 215—22. 21/9. Leipzig.) POSNER.

Harold Carpenter, *Über das 1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenylpropan und seine Reduktion bis zum Tetraphenylcyklopentan.* Eine Lsg. von 2 Mol. Desoxybenzoïn in absol. A. wird mit 1 Mol. 40%iger Formaldehydlsg. und mit einer Lsg. von 2 Mol. KOH in 80%igem A. versetzt und kühl gehalten. Nach 24 Stdn. werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert. Stark lichtbrechende Prismen von monoklinem Habitus aus A., F. 145,5—146,5°, unl. in W., swl. in k. A., ll. in Ä., Bzl., Chlf., Eg., Lg. u. h. A. Dieselben sind *1,3-Dibenzoyl-1,3-diphenylpropan* u. sind nach folgender Gleichung entstanden:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix} + OCH_2 = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ >CH_2 \\ C_6H_5CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

Kocht man eine Lsg. des Diketons in Eg. 12 Stdn. am Rückflußkühler u. setzt in den ersten 8 Stdn. allmählich 3 Tle. Zinkstaub hinzu, filtriert u. versetzt mit W., so erhält man einen Nd., der aus A. umkrystallisiert bei 138° schmilzt und *1,2,3,5-Tetraphenylcyklopentan-1,2-diol*, $C_{29}H_{26}O_2$, ist. Reduziert man anstatt mit Eg. und Zinkstaub mit Natriumamalgam in alkoh. Lsg., so erhält man beim Umkrystallisieren des entstandenen, durch W. ausgefällten Reduktionsprod. aus A. zunächst farblose, seidenglänzende, verfilzte Nädelchen vom F. 239—240°, die ohne Zweifel ein geometrisches Isomeres, das *Allo-1,2,3,5-tetraphenylcyklopentan-1,2-diol*, darstellen und l. in Aceton, Ä., Bzl., swl. in A. sind. Aus der Mutterlauge krystallisiert das Isomere vom F. 138°. Reduziert man letzteres durch sechsstündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffs. und rotem Phosphor auf 140—150° weiter und reinigt durch Lösen in Ä., so erstarrt das erhaltene Prod. nach zwei Tagen. Radial verwachsene, farblose, glänzende Nadeln aus 90%ig. A., F. 80,5—81°. Dieselben sind *Tetraphenylcyklopentan*, $C_{29}H_{26}$. Wird das Erhitzen mit Jodwasserstoffs. nur kurze Zeit ausgeführt, oder kocht man anstatt dessen mit 25 Tln. A. und 45 Tln. Salzs., so erhält man glänzende, sechseitige Prismen vom F. 177°, welche nur durch Austritt von 2 Mol. W. entstanden sind, u. *Tetraphenylcyklopentadiën*, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}CH_2{-}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C{-}\!\!-\!\!-{-}C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Diese Wasserabspaltung kann auch durch Erhitzen mit geschm. Oxalsäure bewirkt werden. Die Verb. ist fast unl. in k. A., swl. in h. A., l. in Ä., Chlf., h. Lg. u. Eg., ll. in Bzl. Mit Jodwasserstoff u. Phosphor entsteht das Cyklopentan.

Bromverbindung, $C_{29}H_{20}Br_2$, entsteht aus Tetraphenylcyklopentadiën in CS_2 beim Stehen mit 2 Mol. Brom unter Entw. von HBr. Rote Täfelchen aus A., F. 151,2 bis 152°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2, Lg. und Eg., swl. in A. Wahrscheinlich ist die Verb. ein direktes Substitutionsprodukt.

Löst man 3 Tle. des ursprünglichen Diketons mit 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin in 20 Tln. 90%igem A. u. erhitzt 4 Stdn. im Rohr auf 150°, so entsteht nach folgender Gleichung *α_1-α_1'-β_1-β'-Tetraphenylpyridin:*

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad >CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix} + NH_2OH \longrightarrow 3H_2O + \begin{matrix} C_6H_5{-}C{-}C{-}C_6H_5 \\ \quad\quad N{<}\quad{>}CH \\ C_6H_5{-}C{=}C{-}C_6H_5 \end{matrix},$$

lange Prismen aus A. und Bzl., F. 233,5°.

Behandelt man das Diketon mit salzs. Hydroxylamin und Ätznatron in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade, so entsteht ein Öl, das wahrscheinlich das Oxim darstellt und beim Erhitzen mit Salzs. unter Abspaltung von Hydroxylamin leicht das Tetraphenylpyridin bildet. (Liebig's Ann. **302**. 223—36. 21/9. Leipzig.) Posner.

Frank H. Newmann, *Über einige Derivate des Benzaldiacetophenons, namentlich das 1,2,4-Triphenylcyklopentan.* Erhitzt man Benzaldiacetophenon 5—6 Stunden lang mit Eg. und Zinkstaub auf dem Wasserbade und gießt die filtrierte Lsg. in W., so erhält man einen Nd., der aus PAe. in asbestglänzenden Nadeln vom F. 142° krystallisiert. Derselbe ist das erwartete Pinakon *1,2,4-Triphenylcyklopentan-1,2-diol*, $C_{29}H_{22}O_2$, von der Formel I. Dasselbe ist ll. in Aceton, A., Ä.; swl. in k. Bzl. und PAe. In konz. Schwefels. l. es sich zu einer prachtvoll gelbgrün fluoreszierenden Fl. Erhitzt man die alkoh. Lsg. des Pinakons mit konz. Salzs., so tritt Wasserabspaltung ein, unter B. von *1,2,4-Triphenylcyklopentadiën*, $C_{23}H_{18}$ (II.).

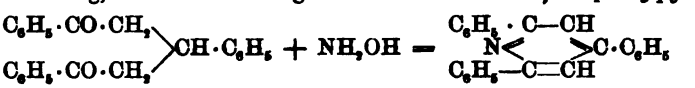
I. $C_6H_5\cdot CH{<}\begin{matrix} CH_2{-}C(OH)\cdot C_6H_5 \\ CH_2{-}C(OH)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ II. $C_6H_5\cdot CH{<}\begin{matrix} CH{=}C\cdot C_6H_5 \\ CH{=}C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$

Dasselbe krystallisiert beim Erkalten in gelblichen Nadeln. F. 149°; swl. in k. A.; wl. in h. A.; ll. in Ä. und CS_2; l. in konz. Schwefels. mit gelbgrüner Fluoreszenz. Die Wasserabspaltung läßt sich auch mit entwässerter Oxals. bewirken. Die

Lsg. der Verb. in CS_2 entwickelt bei Zusatz von 2 Mol. Brom sofort HBr. Es entsteht *Dibrom-1,2,4-triphenylcyklopentadiën*, $C_{29}H_{16}Br_2$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 157°; ll. in Ä. und CS_2.

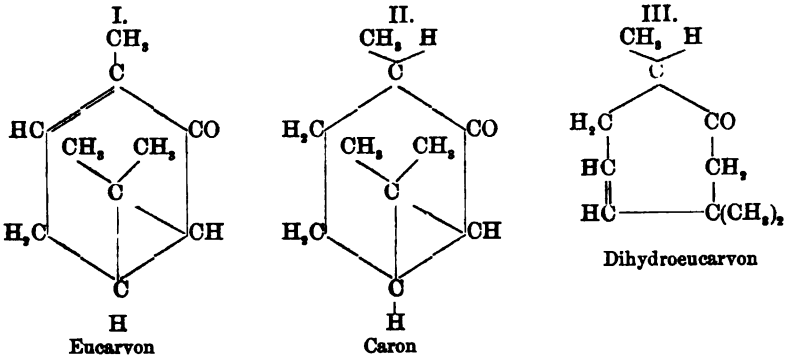
Erhitzt man das Pinakon mit Jodwasserstoffs. auf 150°, so entsteht dasselbe Triphenylcyklopentadiën, bei 12-stünd. Erhitzen auf 170° bildet sich aus beiden Verbb. *Triphenylcyklopentan*, $C_6H_5 \cdot CH<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5\\ CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5\end{matrix}$, das in Ä. gel. wird. Gelbliches Öl. Kp_{50}. 285°; ll. in Ä., PAe., Bzl. u. h. A. Bei langem Stehen scheidet das Öl kleine Mengen feiner Nädelchen ab, die vielleicht ein geometrisches Isomeres der ölförmigen Verb. darstellen.

Kocht man die alkoh. Lsg. des Benzaldiacetophenons mit Hydroxylaminchlorhydrat 6 Stdn. lang, so scheiden sich grofse Prismen von *α-α'-γ-Triphenylpyridin* ab:



F. 137,5°; wl. in k. A. Krystallisiert aus h. Salzs. unverändert, d. h. nicht als Chlorhydrat. Mit konz. Schwefels. blaue Fluoreszenz. Mit freiem Hydroxylamin liefert das Benzaldiacetophenon nebeneinander Mono- und Dioxim, die durch Bzl. voneinander getrennt werden. *Benzaldiacetophenonmonoxim*, $C_6H_5 \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COC_6H_5$. Nadeln vom F. 144° aus Bzl.; zll. in k. Bzl.; ll. in h., wl. in k. A.; unl. in W. Beim Sättigen der eisgekühlten Lsg. des Monoxims in Bzl. entsteht Triphenylpyridin. *Benzaldiacetophenondioxim*, $C_6H_5 \cdot C(NOH)CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(NOH)C_6H_5$, F. 163,5°; wl. in sd. Bzl. und A.; unl. in Ä. (LIEBIG's Ann. **302**. 236—43. 21/9. Leipzig.) POSNER.

Adolf Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.* 22. vorläufige Mitteilung. **Adolf Baeyer** und **Victor Villiger**. *Zweite Mitteilung über die Überführung der monocyklischen Terpene in Benzolderivate.* (Forts. von S. 298). I. Sylvestren. Durch Bromieren des Dihydrobromids des Sylvestrens und Entbromung durch HCl und Zinkstaub wird *m-Cymol* gewonnen, welches bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine Oxyisopropylbenzoës., F. 123—124°, und mit Chromsäuregemisch und $KMnO_4$ oxydiert Isophtals. liefert.



II. Gruppe des Dihydroeucarvons. Bei eingehender Unters. des Dihydroeucarvons hat sich ergeben, dafs dasselbe zu einer neuen Klasse von Terpenderivaten gehört, welche zwei CH_2-Gruppen mit einem im Ring befindlichen C-Atom verbunden enthalten. Die Verb. von zwei Alkylgruppen mit einem C-Atom soll durch die Vorsilbe „*gem*" (Zwilling) bezeichnet werden. Die *gem*-Dimethylgruppe ist beim Pinen, Caron, Campher etc. nachgewiesen worden. — Das *Eucarvon* (I.), welches

sich vom *Caron* (II.) durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung unterscheidet, giebt bei der Oxydation ein o-Diketon, dann tritt Sprengung des Trimethylenringes unter B. von gem-Dimethylbernsteins. ein. Beim Caron wird dagegen erst die CO-Gruppe zur COOH-Gruppe oxydiert, wodurch die Festigkeit des Trimethylenringes erhöht wird. (B. von Carons. = gem-Dimethyltrimethylencarbons.). Bei Einw. von Na und feuchtem Ä. auf Caron entsteht Tetrahydrocarveol, beim Reduzieren von Eucarvon mit Na und A. dagegen Dihydroeucarveol. In beiden Fällen wird der Trimethylenring zerstört. Nach den folgenden Unterss. wird Eucarvon zu Dihydroeucarvon in der Weise reduziert, wie es durch I. und III. angezeigt wird.

Da früher über die B. von Sylvestren aus Caron berichtet ist, so ergiebt sich, daſs derselbe Trimethylenring im Caron und Eucarvon an drei Seiten gespalten worden ist, wobei Derivate des p-Cymols, des m-Cymols und des c-Heptans entstanden sind:

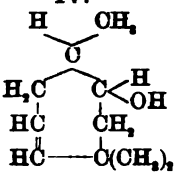
	p-Cymolreihe	m-Cymolreihe	c-Heptanreihe.
Caron	Tetrahydrocarvon	Sylvestren	—
Eucarvon . .	Carvakrol	—	Dihydroeucarvon

Experimentelles: *Methyl-gem-dimethylcykloheptenon* (*Dihydroeucarvon*) giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ gem-Dimethylbernsteins. Die gem-Dimethylgruppe, deren Ggw. im Eucarvon festgestellt ist, bleibt also beim Übergang in Dihydrocarvon erhalten. Zur weiteren Feststellung der Konstitution wurde zunächst das Dihydroeucarvon, dessen doppelte Bindung bei der Bestimmung hindert, reduziert: *Methyl-gem-dimethylcykloheptanon* (*Tetrahydroeucarvon*). Dihydroeucarvoximjodhydrat, $C_{10}H_{18}NOJ$, F. 161—162°, swl. in A., Ä., Bzl. giebt bei der Reduktion mit Na und A. Dihydroeucarvylamin, mit alkoh. HCl u. Zinkstaub bei 0° wird auch die doppelte Bindung reduziert. Das hierbei erhaltene *Tetrahydroeucarvon*, $C_{10}H_{18}O$, ist ein wie Dihydroeucarvon, aber etwas campherähnlich riechendes Öl, Kp_{20}. 108—115°, welches das bei 191° schm. *Tetrahydroeucarvonsemicarbazon*, $C_{11}H_{21}N_3O$, Nadeln, swl. in Ä. und Essigester liefert. — Bei der Oxydation des Tetrahydroeucarvons mit $KMnO_4$ wird eine *Ketonsäure*, $C_{10}H_{18}O_3$, erhalten, deren *Semicarbazonsäure*, $C_{11}H_{21}N_3O_3$, aus Essigester in langen Nadeln krystallisiert, F. 191°, swl. in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chlf. und Eisessig, deren Oximsäure $C_{10}H_{19}NO_3$ aus Ä. + Lg. in glasglänzenden Prismen, F. 101—102°, sich ausscheidet. — Die Ketons. ist ein Methylketon, da sie mit alkal. Bromlsg. eine S., F. 101—102,5°, liefert, welche wahrscheinlich gem-Dimethylpimelins. ist. — Als Hauptprod. der Oxydation des Tetrahydroeucarvons in der Kälte mit $KMnO_4$ wird *gem-Dimethyladipinsäure*, $C_8H_{14}O_4$, erhalten, Prismen, F. 87—88°, ll. in Lösungsmitteln mit Ausnahme von Bzl. u. Lg. — Wird das Tetrahydroeucarvon mit $KMnO_4$ in der Wärme oxydiert, so entsteht ein Gemenge von Oxals., Dimethylmalons. und gem-Dimethylbernsteins.

Methyl-gem-dimethylcykloheptadiën, *Euterpen*, $C_{10}H_{16}$, entsteht, wenn Dihydroeucarveol mit PCl_5 behandelt und das erhaltene Chlorid mit Chinolin gekocht wird. Das *Euterpen*, $C_{10}H_{16}$, hat Kp. 161—165° und giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *gem-Dimethylbernsteinsäure*. Kryst. Derivate des Terpens wurden noch nicht erhalten.

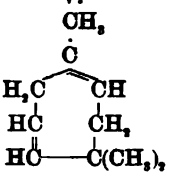
III. Dehydrierung des Euterpens. Bei der Dehydrierung des Euterpens entsteht 1·2-Dimethyl-4-äthylbenzol. Die Methode der Dehydrierung beweist also, auch wenn ein Benzolderivat gewonnen wird, nicht ohne weiteres, daſs dem Ausgangsmaterial ein Hydrobenzolring zu Grunde lag. Denn eine direkte B. eines Bzl.-Derivates ist, bei der Konstitution des Euterpens nicht möglich (vgl. V. oder VI.). Vf. nimmt folgende Formulierung des Überganges von Dihydroeucarveol zu Dimethyläthylbenzol über das Euterpen hinweg an:

IV.



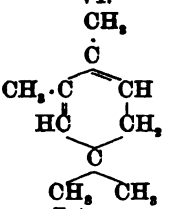
Dihydroeucarveol

V.



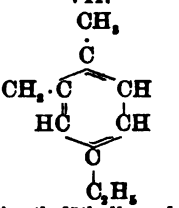
Euterpen.
I. Formel

VI.



Euterpen
II. Formel.

VII.



Dimethyläthylbenzol.

Die Dehydrierung des Euterpens wurde in der Weise vorgenommen, daſs Euterpen durch Stehen mit Eg.-HBr in das Dihydrobromid verwandelt wurde, dieses mit Br und etwas Jod behandelt und das Bromid mit alkoh. HCl und Zinkstaub reduziert wurde. Vor der Behandlung mit Na und A. wurde das Reaktionsprod. noch mit Na-Amalgam in alkoh. Lsg. reduziert. Der erhaltene KW-stoff hatte Kp. 185 bis 191°, gab bei der Oxydation mit HNO_3 (vergl. FITTIG, LIEBIG's Ann. **151**. 269) die 3,4-Dimethylbenzoës., F. 163—165°, und mit Brom ein Tribromid $C_{10}H_{11}Br_3$, F. 94 bis 95° (vergl. STAHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 992; C. **90**. I. 859). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2067—79. 26/9. [3/8.] München. Akad. d. Wiss.) HESSE.

Gunnar Jörgensen, *Über Entwicklungsbedingungen und Zusammensetzung von flüchtigen Senfölen aus den Samen der Cruciferen.* Vf. benutzte zu seinen Unterss. teils Handelsfutterkuchen, die zwar als Rapskuchen bezeichnet waren, bald aber aus Brassica Napus und Br. Rapa bestanden, bald aber mehr oder weniger viel fremde Brassicaarten, auch Sinapis-, Eruca- oder auch Erysimumsamen enthielten; teils wurden Samen verschiedener rein gezüchteter oder sonst unvermengter Cruciferen untersucht; darunter Brassica nigra, Br. Napus, Br. juncea, Br. dichotoma, Br. ramosa, Br. glauca. Reiner schwarzer Senf entwickelt nach dem Anrühren mit W. bei ca. einstündigem Stehen bei 15° C. die volle Senfölmenge, während durch längere Digestion, zumal bei höheren Temperaturen, wieder etwas Senföl für die Bestimmung verloren geht. Gewöhnliche Handelspreſskuchen enthalten nicht genug Myrosin, um die Senfölentw. in einer Stunde beendigen zu lassen; sie bedürfen deshalb eines Zusatzes von Myrosin. Die Bauchspeicheldrüse zers. das in den senfölgebenden Samen und Preſskuchen enthaltene Sinigrin. Vf. führte die Senfölbestimmungen in der Weise aus, daſs er die gepulverte Substanz mit Dampf destillierte u. das Destillat in eine Lsg. von 30 g $KMnO_4$ u. 15 g KOH zu 1 l leitete. Die gebildete Schwefels. wurde als $BaSO_4$ bestimmt und als Allylsenföl berechnet. Da jedoch auf diese Weise Schwefels. gebildet werden kann, die nicht vom Senföl herrührt (z. B. Entw. von H_2S), befolgte Vf. lieber folgendes Verf.: Das Destillat wird in einer Vorlage mit 20 ccm starkem Ammoniakw. und 50 ccm Weingeist aufgesammelt u. am folgenden Tage durch schwache Wärme auf $^1/_4$ des Volums eingedampft, so daſs die Dämpfe nicht mehr alkal. reagieren. Die abgekühlte M. wird mit 10 ccm Schwefels. versetzt und in dem weiter eingedampften Rückstand N nach KJELDAHL bestimmt. Senföl verbindet sich mit NH_3 zu Thiosinamin; es entsprechen also zwei Atome N einem Molekül Senföl.

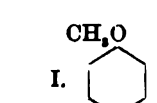
Futterkuchen, die einen stark ätzenden Einfluſs auf die Verdauungsapparate von Kühen gezeigt hatten, und die neuesten aus „indischem Raps“ geschlagenen Preſskuchen wiesen keinen bedeutenden Unterschied in der Senfölentw. auf (ca. 0,8—1%). Kuchen, in denen indischer Raps nicht nachgewiesen wurde, zeigten 0,61% nach Zusatz von weiſsem Senf, was durch den verhältnismäſsig hohen Gehalt an Brassica campestris verursacht wurde. Reiner Raps entwickelte 0,22% Senföl; Sinapis arvensis und Erysimum orientale dagegen keine Spur. Vf. analysierte das aus dem Senföl

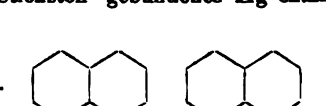
in den verschiedenen Fällen gebildete Thiosinamin u. fand, daſs dasselbe öfters (bei Sinapis nigra, Brassica juncea) mit der Zus. von Allylthioharnstoff, $CS \cdot NH_2 \cdot NHC_3H_5$, stimmte. In anderen Fällen z. B. aus Brassica glauca, Br. dichotoma u. a. war das gewonnene Thiosinamin ein Crotonylthioharnstoff, $CS \cdot NH_2NH \cdot C_4H_7$. Mit dem Gehalt an „indischen Samen" ging ziemlich proportional das Andauern des scharfen Geruches, der sich nach Anrühren der Kuchen mit W. u. Zusatz von weiſsem Senf entwickelt. (Nyt Tidskrift for Fysik ok Kemi **3**. 91—111; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 697—99. Oktober. Kjöbenhavn. [Ref. JOHN SEBELIEN.].) HAEFCKE.

A. B. Griffiths, *Über die Zusammensetzung des Aeolosomins.* In den Zellen von Aeolosoma tenebrarum ist ein Pigment, das *Aeolosomin*, $C_{490}H_{830}N_{108}FeS_7O_{151}$, vorhanden, welches respiratorische Eigenschaften besitzt. Zur Reinigung wird das Pigment in SS. gel., Filtrat zur Trockne verdampft, Verdampfungsrückstand nochmals in HCl gel. und zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Pigment ist eine amorphe, in Mineralss. mit grüner Farbe, in Alkalien mit purpurroter Farbe lösl. Substanz, welche auch in Terpentinöl lösl. ist und im Spektroskop keine charakteristischen Absorptionsstreifen zeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 448 bis 449. [26/9.*].) HESSE.

L. Pesci, *Organische Quecksilberverbindungen des Dimethyl-p-toluidins und des p-Toluidins.* (Gaz. chim. ital. **28**. II. 101—113. — C. **98**. II. 546.) FROMM.

L. Prussia, *Über das Mercuriomethacetin und das Mercurio-α-acetonaphtalid.* Durch Vereinigung von Sublimat und Methacetin in alkoh. Lsg. und darauffolgenden Zusatz von Soda erhält man *Mercuriomethacetin*, I., F. 191—191,5°, welches durch die meisten Lösungsmittel zers. wird, sich anscheinend mit Methacetin verbindet und wie alle Verbb., welche an Stickstoff gebundenes Hg enthalten, das

I. 

II. 

Quecksilber durch Hyposulfit, Jodkalium oder Ammoniumbromid verliert. — Aus α-Acetonaphtalid, Sublimat und Soda entsteht in sd. W. *Mercurio-α-acetonaphtalid*, II., Blättchen, F. 202°, l. in sd. W., welches gleichfalls sein Hg durch Hyposulfit, Jodkalium oder Ammoniumbromid verliert. (Gaz. chim. ital. **28**. 122—29. 14/9. [11/6.] Parma. Univ.-Inst. f. pharm. Chem.) FROMM.

L. Prussia, *Organische Quecksilberverbindungen aus Diphenylamin.* Aus Quecksilberacetat u. Diphenylamin entsteht in alkoh. Lsg. ein Acetat, $C_{28}H_{26}N_2O_4Hg_2$, in Blättchen aus A., F. 178°, welches durch KOH in das *p-Merkuriodiphenylendiphenylmerkuriodiammoniumhydrat*, $Hg\langle^{C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_5 \cdot H \cdot OH}_{C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_5 \cdot H \cdot OH}\rangle Hg$, übergeht. Das Hydrat ist weiſs, amorph, unl., erteilt W. und A. alkal. Rk. und zers. sich über 200°. Aus dem Acetat erhält man durch $CaCl_2$ das Chlorid $C_{24}H_{20}N_2Cl_2Hg_2$ in mikr. Blättchen, welches sich über 240° zers. Behandelt man das Hydrat mit Hyposulfit, so erhält man das *p-Merkuriodiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, Schüppchen aus sd. Bzl. oder aus Chlf. durch Lg., F. 182,5°. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 129—32. 14/9. [11/6.] Parma. Univ.-Inst. f. pharm. Chem.) FROMM.

G. Garbarini, *Organische Quecksilberverbindungen aus Methyldiphenylamin.* Wie Diphenylamin, reagiert auch Methyldiphenylamin mit Quecksilberacetat unter B. von *p-Merkuriodiphenylendiphenyldimethylmerkuriodiammoniumacetat*, $C_{30}H_{30}N_2O_4Hg_2$, Nadeln aus A., F. 128°, welches durch KOH in das entsprechende weiſse

amorphe Hydrat übergeht. Aus dem Hydrat gewinnt man durch Hyposulfit das *p-Merkuriomethyldiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_5$ (CH$_3$ / CH$_3$), Blättchen aus Bzl. durch Lg., F. 138—139°. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 132—34. 14/9. [11/6.] Parma. Univ.-Inst. f. pharm. Chem.) FROMM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

V. Oprescu, *Studien über thermophile Bakterien.* Vf. beschreibt fünf neue Arten von thermophilen Bakterien, aus Erde, Kanalw., aus Spreew. u. Eis, aus einem bei der Sterilisierung nach KOCH unsteril gebliebenen Serum und aus Roquefortkäse isoliert. Der aus Erde isolierte *Bacillus thermophilus liquefaciens aërophilus* reduziert KNO_3 nicht, erzeugt kein Indol u. in Traubenzuckerbouillon keine Gasbildung, wohl aber S. Der *Bacillus thermophilus aërobius* reduziert KNO_3, entwickelt in seinen Nährmedien Alkali, bildet nicht Indol und ruft keine Gärung hervor. Der *Thermophilus aquatilis* (aus Spreew. und Eis) entwickelt ebenfalls Alkali; Lackmusgelatine wird entfärbt; Indolbildung findet nicht statt. Auf traubenzuckerhaltiger Bouillon wächst der Bacillus nicht. Der *Bacillus thermophilus reducens* entwickelt Alkali u. reduziert stark. In gewöhnlicher Bouillon tritt nach drei Tagen auf Zusatz von Schwefels. die Nitrosoindolrk. ein; er ist nicht gärungsfähig. Der *Bacillus thermophilus liquefaciens tyrogenus* bildet in zuckerhaltiger Peptonlsg. S., wirkt schwach reduzierend, bildet kein Indol und gärt nicht.

Die beiden Gelatine verflüssigenden Arten Bac. thermophil. liquef. aërophilus u. liquefac. tyrogenus bilden ein proteolytisches Enzym, für dessen B. die Temperatur von 55° sich weniger günstig, als niedrigere Wärmegrade erwiesen. Fibrinflocken wurden von beiden Bakterien nach 12 Stdn. aufgel. (Vers. wurde in Chloroformw. angestellt). Das erste der genannten Bakterien wurde auf die B. eines diastatischen Enzyms mit positivem Resultate untersucht. Das proteolytische Enzym verliert seine Wirkung bei 60—65°; das diastatische Ferment verträgt noch Temperaturen von 85° C. Es besafs also eine gröfsere Resistenz, als die bis jetzt bekannt gewordenen Enzyme zeigen. Das proteolytische Enzym entfaltete in neutraler oder schwach alkal. Rk. seine beste Wirkung und vermag aus Fibrin Pepton zu erzeugen. (Arch. Hyg. **39**. 164—86. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Ernst Almquist, *Über eine Methode, das spezifische Gewicht von Bakterien und anderen Körperchen zu bestimmen.* Vf. benutzt für diesen Zweck einen Laktokrit mit Dampfturbine von der Aktienges. „Separator"; dieser App. macht 8000 Umdrehungen in der Minute. In die Röhrchen dieses Laktokrits werden Lsgg. von Kochsalz, Jodnatrium, Kaliumjodid, Chlorcalcium, Rohrzucker, Glycerin oder andere Fll. gebracht von bekannter D. Besonders gut soll sich Jodnatriumlsg. eignen, deren D. man bis zu 1,8 herstellen kann. Je nach dem Verhalten der Kulturen einer Bakterienart in diesen Lsgg. beim Zentrifugieren läfst sich unter Berücksichtigung der D. der Lsg. ein Schlufs auf die D. der Bakterien oder auch anderer kleiner Körper, wie der Blutkörperchen, ziehen. So zeigt Vf. an den Heubakterien mit Sporen, deren Emulsion in konz. Kochsalzlsg. durch dünnes Papier filtriert und darauf zentrifugiert wurde, dafs hierbei eine fast klare Fl. erzielt wird mit einem grofsen Bodensatz. Beim Schleudern in einer Jodnatriumlsg. von D. 1,2 erhält man ebenfalls einen Bodensatz aus Heubacillussporen und Stäbchen; dieselbe Fl., D. 1,3, zeigt nach dem Zentrifugieren eine etwas getrübte Lsg., aber noch Bodensatz. Bei 1,35—1,40 zeigte sich kaum ein Bodensatz, bei 1,5 sammelte sich die Kultur an der Oberfläche an. Deshalb ist D. der Heubacillensporen 1,35—1,40. (Z. Hyg. **28**. 321—30. Stockholm.) PROSKAUER.

G. Wesenberg, *Beiträge zur Bakteriologie der Fleischvergiftung.* Vf. fand im Fleische einer notgeschlachteten Kuh, nach dessen Genusse in rohem Zustande (auch nach dem Genusse der schwach gebratenen Leber des Tieres) mehrere Personen erkrankt waren, einen lebhaft beweglichen Bacillus, der sich Mäusen gegenüber als pathogen erwies (die Kuh soll an traumatischer Herzbeutelentzündung gelitten haben). Der gefundene Bacillus gehörte seinen morphologischen u. biologischen Eigenschaften nach in die Klasse der Proteusbakterien. Wahrscheinlich hat die Infektion des Fleisches durch den Proteus post mortem stattgefunden, da die Aufbewahrung unter schlechten äufseren Bedingungen stattfand. (Z. Hyg. **28**. 484—92. Hygien. Institut. Halle a. S.) PROSKAUER.

P. Ehrlich, *Über die Konstitution des Diphtheriegiftes.* Auf Grund seiner Verss. am Tiere kommt Vf. zu dem Schlusse, dafs der Diphtheriebacillus zwei Arten von Substanzen produziert, die *Toxine* u. *Toxone*, welche beide Antikörper zu binden vermögen und bei drei frischen Giftbouillons in gleichen Mengen (der Paralysierung durch Antitoxine zufolge) vorgefunden wurden. Erstere (vielleicht auch die Toxone) stellen keine einheitlichen Körper dar, sondern zerfallen in mehrere Unterabteilungen, die sich durch ihre verschiedene Acidität gegen das Antitoxin unterscheiden. Als Gruppenbezeichnung wählt Vf. in absteigender Skala die Namen: *Proto-*, *Deutero-* u. *Tritotoxine*, von denen also das letzte die geringste Verwandtschaft zum Antitoxin hat, eine Affinität, die aber immer noch erheblich gröfser ist, als die der Toxone. Jede Toxinart besteht weiter aus genau gleichen Teilen zweier verschiedener Modifikationen, die sich dem Antitoxin gegenüber zwar gleich verhalten, aber untereinander den zerstörenden Einflüssen gegenüber differieren, etwa so verschieden wie +- und —-drehende Isomere. Von diesen beiden Modifikationen geht die eine (α-Modifikation) sehr leicht in *Toxoid*, d. h. in Substanzen geringer Toxizität, über. Bei der Umwandlung findet zunächst die B. eines sogen. halbwertigen Giftes, *Hemitoxins*, statt. Die zweite Modifikation (β-Modifikation) ist bei den verschiedenen Abarten des Giftes, den Proto-, Deutero- u. Tritotoxinen, verschieden haltbar. Relativ leicht zerstörbar ist das β-Tritotoxin, das gelegentlich schon im Brutofen zerstört werden kann; weit haltbarer ist das β-Prototoxin, das immer erst beim Lagern der Bouillon, und zwar gewöhnlich erst nach mehreren Monaten, in Toxoid übergeht. Die β-Modifikation des Deuterotoxins ist, wenn die Kulturbouillon unter gehörigen Vorsichtsmafsregeln aufbewahrt wird, vollkommen stabil.

Die gefundenen Thatsachen erklärt Vf. dadurch, dafs in den Giftmolekülen zwei voneinander unabhängige Atomkomplexe existieren, von denen das eine „haptophorer" Natur ist und die Bindung an das Antitoxin oder an die diesem entsprechenden Seitenketten der Zellen bewirkt. Der andere Atomkomplex ist „toxophor", d. h. er ist die Ursache der spezifischen Giftwirkung. Ebenso liegt die Sache bei den Toxonen. Bei diesen ist die haptophore Gruppe wohl identisch mit derjenigen der Toxine, der toxophore Atomkomplex aber ist von schwächerer und andersartiger Wirkung. Die haptophore Gruppe wirkt schon in der Kälte, die toxophore erst in der Wärme auf die Zellen ein; letztere Gruppe ist komplizierter gebaut, als die haptophore, u. daher weniger haltbar, als letztere. Durch diese Labilität der toxophoren Gruppe gegenüber der haptophoren erklärt sich die quantitative Umbildung von Toxinen in Toxoide, welche Vf. bei seinen Verss. konstatiert hat. Vf. denkt sich die toxophore Gruppe asymmetrisch gebaut, und so würde am leichtesten die Ggw. zweier Modifikationen (α u. β) in genau derselben Menge verständlich werden.

Der durch die Gifte erzeugte Antikörper wendet sich ausschliefslich an die haptophore Gruppe; dadurch, dafs er vermittels dieser Gruppe das ganze Giftmolekül an sich fesselt, leitet er auch die toxophore Gruppe von den Organen ab. Man kann spezifische Antitoxine auch mit Toxoiden, nicht blofs mit Toxinen, erzeugen, in ge-

wissen Fällen (Tetanus) können sogar hochempfindliche Tiere nur mit Hilfe von Toxoiden leichter und schneller immunisiert werden.

Durch diese Unterss., welche die aufserordentlich komplizierte Zus. der Diphtheriekulturen nachweisen, glaubt Vf. die Aussicht, auf rein chemischem Wege die spezifischen Gifte zu isolieren und deren Konstitution klar zu legen, in weite Ferne gerückt. (Dtsch. med. Wchschr. **24**; Sep. v. Vf. Inst. für Serumforsch. und -prüf. Steglitz.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ohlmüller, *Sammlung von Gutachten über Flufsverunreinigung.* Diese vom Kais. Gesundheitsamte veröffentlichte Sammlung (vergl. C. **90**. II. 631; **91**. II. 394) enthält in ihrem eben erschienenen Teile den „Nachtrag zum II. Gutachten betr. die Kanalisierung der Residenzstadt Schwerin" (Arbb. Kais. Ges.-A. **5**. 395; C. **89**. II. 979) und ein „Gutachten betr. die Verunreinigung der Kötschau u. der Orla" (Arbb. Kais. Ges.-A. **5**. 406; C. **89**. II. 979). Im letzteren Falle handelt es sich um Abww. aus Flanellfabriken u. Gerbereien. (Arbb. Kais. Ges.-A. **14**. 453—79.) PROSK.

Karl Th. Mörner, *Zur Zinkfrage. Notiz.* Vf. berichtet über einen Fall, der die von LEHMANN (Arch. Hyg. **28**. 291) ausgesprochene Ansicht über die verhältnismäfsig geringe Schädlichkeit des Zinkes bestätigt. Bei einem Brunnenw. fand Vf. einen eigentümlichen Geschmack; die mit Ferrocyankalium und Salzs. angestellte Probe liefs die Ggw. gröfserer Mengen Zink vermuten. Erhitzen des W. und Abkühlen gab in der That eine Fällung, die allen Rkk. zufolge aus Zink bestand. Das Zink war als Carbonat, in der freien CO_2 gelöst, im W. vorhanden. 1 l W. enthielt 8 mg Zn oder 15 mg $ZnCO_3$. Das Metall stammte nicht aus den Leitungen, sondern aus den tieferen Erdschichten, und scheint bei trockenem Wetter in gröfserer Menge im W. vorzukommen, als nach heftigem Regen. Obwohl das W. zum Trinken u. für den Hausgebrauch benutzt wird, sind Erkrankungen darnach noch nicht vorgekommen. (Arch. Hyg. **33**. 160—63. Upsala.) PROSKAUER.

Peerenboom, *Zum Verhalten des Formaldehyds im geschlossenen Raum und zu seiner Desinfektionswirkung.* Vf. bestimmte den Formaldehydgehalt der Luft eines Raumes, in dem Formaldehyd verdampft worden war, mittels des modifizierten Verf. von ROMIJN (Z. anal. Ch. **36**. 18; C. **97**. I. 310). Die formaldehydhaltige Luft wurde mittels eines Aspirators durch zwei hintereinander geschaltete PETTENKOFER'sche Röhren geleitet, welche mit je 90 ccm ca. $^1/_{100}$ N.-Jodlsg. gefüllt waren. Titriert man je 30 ccm der ersten Röhre mit $^1/_{100}$ N.-Hyposulfitlsg., und zwar einmal ohne Zusatz von Natronlauge und dann nach Zusatz von so viel Lauge, dafs die Farbe in Hellgelb umschlägt, und läfst diese Mischung etwa eine Viertelstunde stehen, worauf die Natronlauge wieder durch Salzs. gebunden wird, so zeigt die Differenz dieser Titrierungen den Gehalt an Formaldehyd an. In der zweiten Röhre darf eine Differenz bei der Bestimmung mit oder ohne Alkali nicht vorhanden sein, wenn sämtliches Formaldehyd in der ersten Röhre zur Wirkung gekommen sein soll. — Vf. verglich ferner diese Methode mit der Bestimmung mittels Ammoniak und fand die Resultate nahezu übereinstimmend.

Aus seinen weiteren Verss. kommt Vf. zu dem Schlusse, dafs die Folgerungen, welche aus der Anschauung hervorgingen, dafs durch Ausfällung des Formaldehyds als wss. Lsg. die Desinfektion bewirkt wird, in der That eintraten. Ein Beweis, dafs der Formaldehyd von der allgemeinen Regel, wonach Gase wenig chemisch aktiv sind, eine Ausnahme macht, hatte sich nicht ergeben. Der gröfste Teil des Desinfektionsmittels verschwand aus der Luft, wenigstens bei der vom Vf. benutzten Temperatur (7—9°) sehr bald. Wendet man Formaldehyd als Desinfiziens für Wohnräume

und Möbel an, so ist darauf zu achten, daſs die Zimmerwände keine ungleichmäſsige Wärme besitzen. Die Zimmer bleiben daher am besten ungeheizt, und auch in den anstoſsenden Zimmern ist das Heizen bedenklich. Man wird die Sicherheit der Desinfektion erhöhen, wenn man in dem zu desinfizierenden Raum so viel W. verdampft, daſs sämtliche Gegenstände feucht werden. Eine übertriebene Sorgfalt bei der Verstopfung sämtlicher Ritzen ist, wenigstens bei niedriger Temperatur, überflüssig. Unter sachgemäſser Behandlung ist die Desinfektion mit Formaldehyd bei den Wohnräumen wohl geeignet, das Abreiben mit Brot zu ersetzen. Fetthaltige Gegenstände setzen der Desinfektion mit Formaldehyd erhöhten Widerstand entgegen. Der Kubikinhalt des zu desinfizierenden Raumes giebt für die Menge des erforderlichen Formaldehyds keinen allein ausschlaggebenden Indikator ab. Wesentlicher ist die Gröſse der zu desinfizierenden Flächen. Jedoch ist die gleichmäſsige Verteilung auf diese von sehr vielen Zufälligkeiten abhängig, woraus sich dann erklärt, daſs nach einigen Beobachtungen 1 g pro Kubikmeter genügen soll, nach anderen 3 g keine sichere Desinfektion bewirken. (Hygien. Rdsch. **8**. 769—76. Hygen. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

U. Antony, *Versuche mit Trinkwässern, welche Bleiröhren durchlaufen haben.* (III. Mitteilung; vgl. Gaz. chim. ital. **26**. II. 97 u. 194; C. **96**. II. 903 u. 929.) Mit Hilfe der früher beschriebenen Methode zum Nachweis von Blei (vgl. Gaz. chim. ital. **26**. I. 218; C. **96**. I. 1175) setzt Vf. seine Unterss. an Trinkww. fort u. stellt in der vorliegenden Mitteilung fest, welchen Einfluſs die Ggw. von Magnesiumsulfat, Magnesiumdicarbonat, Calciumchlorid u. Natriumdicarbonat auf die Löslichkeit von Blei ausüben. Es ergiebt sich, daſs Trinkww. stets Blei auflösen u. mit sich führen, und zwar um so mehr, je ärmer sie an gel. Salzen sind. Kalk- u. gipshaltige WW. von bleibender Härte nehmen mehr auf, als kalkhaltige von verschwindender Härte. In sehr geringer Menge nehmen alkal. WW. Blei auf. Bei Trinkww., welche stark Krusten bilden, werden Bleirohre ohne Gefahr verwendet werden können, dagegen bietet die B. von Calcium- oder Magnesiumplumbiten keinen Schutz. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 135—39. 14/9. [4/8.] Pisa. Univ. Allgem. chem. Lab.) FROMM.

Karl Windisch, *Über Margarinekäse.* Der ausführliche Aufsatz behandelt 1. die bisherige Entw. und den Stand der Margarinekäserei, — 2. die Darst. der Margarinekäse, — 3. die chemische Unters. derselben. Hierbei wird die Probenahme und Herstellung einer Durchschnittsprobe geschildert, Bestimmung des N und der einzelnen N-haltigen Bestandteile, der Gesamtmineralstoffe u. einzelner der letzteren behandelt. Bei der Bestimmung des Wassergehaltes geht Vf. auf eigene Verss. ein, die mit sehr trockenem Edamerkäse (33% Fett) und mit wasserreichem Camembertkäse (mit 22% Fett) ausgeführt wurden. Vf. führt danach diese Bestimmung in der Weise aus, daſs er 10—20 g mit HCl gewaschenen u. geglühten Quarzsand und einen kleinen, am Ende breitgedrückten Glasstab in einer flachen Platinschale abwägt und dann 1—2 g sorgfältig gemischten Weichkäse oder fein zerriebenen Hartkäse hinzufügt (auf 1 g Käse sollen 10 g Sand kommen). Sand und Käse werden miteinander verrieben, 10 Min. in den Wassertrockenschrank gesetzt, nochmals miteinander verrieben und dann 2 Stdn. lang getrocknet. Nach dem Wägen trocknet man nochmals $^1/_2$ Stde. und kontrolliert das Gewicht. Sollte noch Gewichtsabnahme stattfinden, so ist weiter zu trocknen und von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Stde. das Gewicht festzustellen.

Im weiteren beziehen sich die Mitteilungen auf die Bestimmung des Fettes. Vf. hat die Verff. nachgeprüft, bei welchen die Eiweiſsstoffe des Käses durch Erhitzen mit HCl in Lsg. gebracht und das Fett mit Ä. ausgeschüttelt wird. Ferner wurden Verss. ausgeführt, die Eiweiſsstoffe des Käses durch Natronlauge in der Kälte zu l. u. das Fett zu extrahieren. Daneben wurde das gewöhnliche Ätherextraktions-

verf. und Wägen des ausgesogenen Fettes mit den übrigen Methoden verglichen. Schliefslich berichtet Vf. über Verss. mit dem ALEX. MÜLLER'schen Verf. (Landw. Jahrbb. 1872. 1. 68) zur gleichzeitigen Bestimmung des W. u. Fettes im Käse.

Das nächste Kapitel beschäftigt sich mit der Unters. des in dem Käse enthaltenen Fettes (Abscheidungsverff. des Fettes und Unters. des letzteren nach REICHERT-MEISSL, KÖTTSDORFER und mit dem Refraktometer) und der Beurteilung der Käse nach den dabei erhaltenen Ergebnissen. Hieran schliefsen sich die in der Litteratur vorhandenen Untersuchungen über die Zus. des Fettes echter Mischfettkäse und Margarinekäse, denen Vf. eigene Verss. anhängt. Mitberücksichtigt werden dabei die Veränderungen, die das Fett der Margarinekäse beim Reifen und Lagern erleidet. Schliefslich werden die Ergebnisse der jetzt vorliegenden Unterss. über die chem. Zus. der Margarinekäse in tabellarischer Zusammenstellung wiedergegeben. (Arbb. Kais. Ges.-A. **14**. 506—600.) PROSKAUER.

Ed. Polenske, *Chemische Untersuchung eines neuerdings im Handel befindlichen Fleischkonservierungsmittels, genannt „Carolinpulver", hergestellt von H. Behrend & Co., Berlin.* Das betreffende Pulver ist in W. l. u. erteilt demselben eine alkal. Rk. Das Salz besteht aus:

SO_3	SO_2	Na_2O	H_3BO_3	W.
24,55%	18,87%	38,88%	16,9%	Spur.

(Arbb. Kais. Ges.-A. **14**. 684.) PROSKAUER.

V. Storch, *Eine Prüfung durch chemische Mittel, ob Milch oder Rahm auf wenigstens 80° C. erhitzt worden war.* Vf. nahm an, dafs die von BABCOCK nachgewiesene Fähigkeit der Milch, aus einer Lsg. von H_2O_2 Sauerstoff frei zu machen, durch Erhitzen verloren gehe, und unternahm es, hierfür die Temperaturgrenze zu suchen. Als Sauerstoffreagenzien prüfte er für diese Unterss. Jodkalium, Guajakol, Hydrochinon, Pyrokatechin, α-Naphtol, Eikonogen, Amidol, Metol u. Paraphenylendiamin. Nur das letztere erwies sich als geeignet. Fügt man zu einigen Kubikzentimetern ungekochter Milch, die man vorher mit einem Tropfen einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlsg. versetzt hat, ein paar Tropfen einer 2%igen wss. Lsg. von Paraphenylendiamin, so tritt sogleich eine blaugraue Färbung ein, die bald in Indigoblau übergeht. Ebenso geben alle aus der Milch dargestellten Molkereiprodd. diese Rk. Molken geben eine violett-rotbraune Färbung. Bei Buttermilch nach gesäuertem Rahm tritt die Farbenrk. erst ein, nachdem die freie S. durch Zusatz von Kalkw. teilweise neutralisiert worden ist. Mit den Fettkügelchen und dem Caseïn hängt die Sauerstoff frei machende Eigenschaft der Milch nicht zusammen. Vollständig rein konnte Vf. die „aktive Substanz" nicht darstellen, doch wurde dieselbe zum gröfsten Teil aus den vom ausgeschiedenen Käse abfiltrierten Magermilchmolken durch Sättigung mit Ammoniumsulfat mit dem Laktalbumin zusammen gefällt. Sehr reich an „aktiver Substanz" ist die auf der Innenseite der Zentrifuge beim Schleudern der Vollmilch sich absetzende M. Man schlämmt dieselbe mit W. auf, so dafs man ein wasserklares, etwas schleimiges Filtrat erhält. Man fällt mit Magnesiumsulfatlsg. einen flockigen Nd. von Eiweifssubstanz und dampft das Filtrat bei 40° C. zur Trockne. Aus dem Rückstand entfernt man das Salz mit etwas W. und löst den Rest in W. Die so erhaltene „aktive Substanz" hält sich nach reichlichem Zusatz von Chlf. lange Zeit. Reine Lsgg. davon färben sich auf Zusatz von H_2O_2 u. Paraphenylendiamin wie die Molken violettrotbraun. Die blaue Färbung in der Milch wird durch die Ggw. des Caseïns bewirkt. Die „aktive Substanz" ist wahrscheinlich enzymatischer Natur. Die Maximaltemperatur, welche die Milch ertragen kann, ohne ihre Sauerstoff abspaltende Eigenschaft zu verlieren, liegt zwischen 79 u. 80° C. Nur die mit gesäuerter Buttermilch vorgenommenen Verss. ergaben, dafs die Grenztemperatur für die aktive Fähigkeit dieses Molkereiprod. etwas tiefer liegt. Die

Vorzüge, welche diese Rk. für die Praxis des Pasteurisierens hat, liegen auf der Hand. (40. Beretning fra den kgl. Veterinär- und Landbohöjskoles Labor. for landökonomiske Forsög **1898**. 1—46; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 711—14. Oktober. Kjöbenhavn. [Referent John Sebelien.].) Haefcke.

Constantin X. Hieroclès, *Über die Verwendbarkeit von Öl zur Fleischkonservierung.* Vf. prüfte zunächst, ob Ölverschluſs auf den Bakteriengehalt von Fleischwasser irgend einen Einfluſs ausübt. Proben, welche bei 7° oder Zimmertemperatur gestanden hatten, zeigten nach 24 Stdn. einen geringen Zuwachs an Bakterien, mehr unter der Ölschicht, als ohne diese. Nur bei 28° fanden sich bei dem unter Ölverschluſs gehaltenen Fleischwasser erheblich weniger Keime, als ohne Öl. Wurde 24—36 Stdn. altes Fleisch mit frischen Schnittflächen unter Öl aufbewahrt, so wurde innerhalb 7 Tagen eine Verminderung des Bakterienwachstums nicht beobachtet. Die eingetretene eigentümliche Dunkelfärbung des Fleischwassers, welches sich unter dem Fleisch sammelte, beruhte auf H_2S-Bildung. — Bei Verwendung von frischem, sterilem Fleische scheint die Aufbewahrung unter Öl die Entw. von Bakterien gelegentlich zu verhindern, während in anderen Fällen die Entw. von Bakterien nicht auszuschlieſsen ist. Unter dem Ölverschluſs wurde das Wachstum von Penicillium glaucum ohne Sporenbildung beobachtet. Wahrscheinlich geht dieselbe nur unter aëroben Bedingungen vor sich. Das Wachstum streng aërober Bakterien, wie des Proteus, Subtilis, Megaterium, Anthracis, wird durch den Ölverschluſs zwar verlangsamt, aber nicht ganz verhindert. Auch scheint bei den erwähnten Mikroorganismen die Sporenbildung auszubleiben. Ein auf Fleisch, das unter Öl gehalten war, beobachteter Penicilliumrasen rührte aus dem Öle. Zur Tötung der in letzterem enthaltenen Keime genügte eine $^1/_2$-stünd. Erhitzung im Dampfstrome nicht. (Arch. Hyg. **33**. 155—59. Hyg. Inst. Berlin.) Proskauer.

Agrikulturchemie.

P. P. Dehérain, *Über Bodenbearbeitung.* Vf. stellte bereits früher Verss. an, welche ergaben, daſs die dem Boden durch die Bearbeitung in vermehrtem Maſse zugeführte Luft keine ausreichende Erklärung giebt für den Nutzen der Bodenbearbeitung. Neuerdings angestellte Verss. über das Eindringen u. die Verdunstung des W. in lockerem u. festgestampftem Boden, welche im Laboratorium u. darnach im Freien in 4 qm groſsen Vegetationskästen ausgeführt wurden, ergaben, daſs festgestampfte Erde unter dem Einfluſs der Sonnenwärme u. dem der direkten Sonnenstrahlen viel mehr W. verdunstete, als die lockere Erde. Die lockere Erde lieſs dagegen bedeutend mehr W. durchsickern, als die festgestampfte. Beide Erden hatten sich durch den Einfluſs des Regens ziemlich stark zusammengesetzt, waren stark zusammengeschlämmt. Die Verss. lehren, daſs die Bodenbearbeitung in erster Linie das Eindringen des W. in gröſsere Tiefen begünstigen soll, wo es vor schneller Verdunstung geschützt ist. Die Bodenbearbeitung reichert den Untergrund an Feuchtigkeit an und befähigt so die Pflanzen, längere Trockenheitsperioden auszuhalten. Deshalb ist es auch so nötig, im Herbst möglichst bald nach dem Abernten den Boden aufzulockern, damit wieder ein möglichst groſser Feuchtigkeitsvorrat in dem Untergrund geschaffen wird. Da jeder Regen die Lockerung wieder teilweise zerstört, muſs die Bodenbearbeitung unermüdlich wiederholt werden. (Annal. agronom. **23**. 216; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 652—54. Okt. [Ref. Neubauer.].) Haefcke.

Harry Snyder, *Humusbildung durch Düngung.* Vf. stellte durch frühere Unterss. folgendes fest: 1. Der Verlust an Humus bedingt auch Verluste an N, da der Humus N enthält. — 2. Mit dem Verluste von Humus sinkt auch die Wasserkapazität des

Bodens und somit seine Fähigkeit, bei längerem Regenmangel fruchtbar zu bleiben. — 3. Mit dem Verlust von Humus geht auch die Menge des assimilierbaren Kali und der Phosphors. zurück. — 4. Der Humus verbindet sich mit Kali u. Phosphors., die im Boden vorhanden sind, zu „*Humate*“ genannten Verbb. — 5. Viele Pflanzen haben die Kraft, sich dieser Humate als Nahrung zu bedienen. Die günstige Wirkung des Stalldüngers beruht nicht nur auf den in ihm enthaltenen Pflanzennährstoffen, sondern auch auf seiner humusbildenden Kraft, welche die Phosphors., das Kali und den Kalk des Bodens in eine für die Pflanzenernährung brauchbare Form überführt. Neuerdings stellte sich Vf. sieben verschiedene Sorten von Humus her, indem er bestimmte Mengen von Erde mit Kuhdünger, grünem Klee, geschabtem Fleisch, feinem Weizenmehl, Haferstroh, Sägemehl u. Zucker vermischte. Die Erde stammte aus einer Baugrube 20 engl. Fuſs unter der Oberfläche. Die Mischungen wurden in Blechbüchsen verpackt in die Erde gegraben, derartig, daſs das obere Ende hervorragte u. bedeckt war, aber so, daſs wohl Luft zutreten konnte, dagegen keine Fremdkörper. Die nach Jahresfrist vorgenommenen Unterss. veranlaſsten Vf. zu einer Klassifikation der verschiedenen Humusarten nach dem Gehalt an N (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 738; C. **97**. II. 958). Des weiteren untersuchte Vf. die Folgen des Waldbrandes und das Abbrennen der Wälder. Die Resultate der gesamten Unterss. sind dahin zusammenzufassen: Kuhdünger, grüner Klee und geschabtes Fleisch bilden eine wertvolle Form von Humus, welche reich an N ist und sich mit K_2O und P_2O_5 des Bodens zu Humaten zu verbinden vermag. Sägemehl, Stroh und Kohlehydrate bilden einen an C reichen Humus, welcher nicht so sehr die Kraft hat, sich mit K_2O und P_2O_5 des Bodens zu verbinden. Der Humus von solchen Böden, welche eine Reihe von Jahren bebaut sind, enthält weniger N und mineralische Stoffe, aber mehr C, als der Humus von nicht kultiviertem Boden. Das Abbrennen der Wälder verursacht einen Verlust des Totalstickstoffs im Boden, der 75% beträgt. Die Gewohnheit, frisches Land abzubrennen, hat häufig die dauernde Ertragsfähigkeit des Bodens beeinträchtigt. Mangel an Humus haben solche sandige und lehmige Sandböden, welche eine Reihe von Jahren mit Korn, Kartoffeln und Gramineen bestellt sind, und zwar ohne Stalldünger u. Fruchtwechsel. (53. Bullet. of the agricult. Experim. Station of the University Minnesota **1897**; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 654—58. Oktober. [Referent Wrampelmeyer.].) Haefcke.

Maercker, *Die zulässige Menge Perchlorat im Chilesalpeter*. Der Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche beauftragte seinen Düngerausschuſs, die Methode zur Unters. perchlorathaltiger Chilesalpeter zu prüfen und dabei auch auf Chlorat Rücksicht zu nehmen. In Halle wurde in 107 Proben gefunden:

	Prozente N	Prozente $NaNO_3$	Prozente Perchlorat
Maximum	15,6	94,7	5,64
Minimum	13,8	83,8	0,27
Mittel	15,1	91,6	0,94

Es wird von dort vorgeschlagen, $1^1/_2$% Perchloratgehalt hinsichtlich der Schädlichkeit nicht zu beanstanden. — In Pommritz wurde folgende Untersuchungsmethode angewandt: 1. Der Chilesalpeter wird unter Zusatz von wenig Alkalihydrat oder -carbonat geglüht; man findet Cl als Chlorid, Chlorat u. Perchlorat. — 2. 5 g Chilesalpeter werden mit 10 g ausgewaschenem (Cl-freiem) Zinkstaub und 150 ccm einer 1%ig. Essigsäurelsg. eine halbe Stunde in schwachem Sieden erhalten. Im Filtrat Cl als Chlorid und Chlorat. — 3. In der wss. Lsg. des Chilesalpeters wird Cl als Chlorid bestimmt. — Aus den so erhaltenen drei Werten ergiebt sich die Menge von

Chlorid, Chlorat und Perchlorat. Es wurden nach dieser Methode in 20 von 24 perchlorathaltigen Salpetern auch Chlorat (0,1—1,0%) gefunden.

In Darmstadt wurden im Frühjahr 1897 Verss. über die Schädlichkeit von Perchlorat und Chlorat ausgeführt. Versuchspflanzen waren Hafer und Sommerroggen. Die Pflanzen erhielten einerseits die einer Düngung von 10 Zentnern Chilesalpeter pro Hektar entsprechende Menge reines $NaNO_3$; andererseits wurden der gleichen Düngung steigende Mengen von Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat beigefügt. Die Düngung wurde mit der Einsaat der Pflanzen gegeben. Aus den Mittelergebnissen berechnen sich folgende Relativzahlen:

Hafer			Roggen							
100	Tle.	Mehrertrag	100	Tle.	Mehrertrag	nach reinem	$NaNO_3$			
105	„	„	99	„	„	„	$NaNO_3$ mit	1,5%	Perchlorat	
101	„	„	78	„	„	„	„	„	3,0 „	„
84	„	„	66	„	„	„	„	„	4,5 „	„
77	„	„	41	„	„	„	„	„	6,0 „	„
24	„	„	7	„	Minderertrag	„	„	„	9,0 „	„
8	„	Minderertrag	0	„	Ertrag	„	„	„	12,0 „	„
10	„	„	0	„	„	„	„	„	15,0 „	„
0	„	Ertrag	0	„	„	„	„	„	18,0 „	„

Bei 12% Perchloratgehalt kamen die Roggenpflanzen und bei 18% Perchloratgehalt kamen die Haferpflanzen nicht mehr zur Entw. Roggen ist also weit empfindlicher gegen Perchlorat als Hafer. Kaliumchlorat wirkt nicht ganz so giftig wie Perchlorat.

Es wird beschlossen, vorläufig noch keine Grenze für die zulässigen Mengen von Perchlorat festzusetzen, sondern erst eine Verbandsmethode zur Bestimmung des Perchlorats zu schaffen. (Landw. Vers.-Stat. **51**. 39—43. Berlin. Verhandlungen der XI. Hauptvers. d. Verb. landw. Vers.-Stat. i. Deutschen Reiche.) HAEFCKE.

Frdr. Krüger und **G. Berju**, *Ein Beitrag zur Giftwirkung des Chilisalpeters.* Vff. bestätigen durch Verss. die bekannte Thatsache, daſs hohe Gaben von Chilisalpeter schädlich auf die Pflanzen wirken, sie zum Absterben bringen, resp. die Keimung verhindern. Ferner bestätigen auch die Kulturverss. in Gefäſsen die von SJOLLÉMA und von MAERCKER erhaltenen Resultate, daſs das Kaliumperchlorat ein ganz aufserordentlich heftig wirkendes Pflanzengift ist. Schon sehr geringe Mengen desselben hemmen die Entw. sowohl der Roggen-, wie der Haferpflanzen, während höhere, aber immerhin noch relativ geringe Dosen dieses Giftes die jungen Pflanzen direkt im Keime ersticken und das Aufgehen verhindern. Die eigentümlichen Drehungserscheinungen, die sowohl andere Forscher, als auch die Vff. nach Verwendung von käuflichem, perchlorathaltigem Salpeter beobachteten, scheinen nach den mitgeteilten Verss. nicht nur dem Perchlorat, sondern auch dem reinen Salpeter eigen zu sein, wenn dieser in so hohen Gaben gegeben ist, daſs er auf die Entw. der Pflanzen im allgemeinen schon schädigend wirkt. Aber durch das charakteristische Steckenbleiben der Blattspitzen in der Blattscheide des vorhergehenden, nächst älteren Blattes und die dadurch entstehenden Schleifenbildungen scheint sich das Perchlorat in seiner Giftwirkung von ähnlich schädigenden Substanzen ganz speziell zu unterscheiden.

Die durch Rhynchosporium graminicola Heinsen hervorgerufene Fleckenkrankheit ist eine Erscheinung für sich, und auch ohne diesen Pilz treten die geschilderten durch Perchlorat oder Salpeter verursachten Vergiftungssymptome u. Mifsbildungen auf. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 674—83. 22/9. [März.] Inst. f. Pflanzenschutz u. agron.-pedol. Inst. landw. Hochsch. Berlin.) PROSKAUER.

H. Steffeck und **M. Maercker**, *Über die Stickstoffwirkung verschiedener Gründüngungspflanzen.* Vff. hatten bei früheren Verss. sehr verschiedene Wirkung der einzelnen Arten von Gründüngungspflanzen gefunden und wiederholten dieselben deshalb in der Weise, daſs sie die Gründüngungspflanzen im freien Lande anbauten u. Anfang November mit den Wurzeln aus der Erde zogen, sodann auf den Gehalt an N untersuchten und pro Vegetationsgefäſs eine 0,5 g N entsprechende Menge dieser Pflanzen in zerkleinertem Zustande mit der Ackererde (leichter lehmiger Sand) vermischten. Der Stickstoffgehalt der verschiedenen Gründüngungspflanzen schwankte zwischen 0,58 und 1,30%. Es wurden je sechs Gefäſse bebaut, und zwar im Frühjahr mit Hafer und darnach noch einmal mit weiſsem Senf als Nachfrucht. Auch bei diesen Verss. beobachtete man sehr verschiedene Stickstoffwirkungen, welche auch von den früher erhaltenen Resultaten abwichen. Allerdings stand beide Male Lathyrus Wagneri oben an. Es sind demnach offenbar in der Wirkung der Gründüngung mit derselben Pflanze ganz gewaltige Unterschiede möglich. Wahrscheinlich ist die Wirkung nicht von der Art der Pflanze abhängig, sondern von anderen Faktoren, z. B. dem Alter und dem Gehalt an Amiden oder schwer zersetzbaren Eiweiſsstoffen (Nukleïnen). Wahrscheinlich ist ferner, daſs die gröſste absolute Stickstoffsammlung nicht immer die gröſste Menge des für die Nachfrucht wirksamen Stickstoffs im Boden bringt. Vielleicht nützt eine kleine Menge N in Form leicht zersetzbarer, zarter, junger Pflanzen der Nachfrucht mehr, als eine gröſsere in Form älterer verholzter Pflanzen. (Jahrb. d. agrikult.-chem. Vers.-Stat. Halle 2. 142; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 27. 666—67. Halle a. S. Agrikult.-chem. Vers.-Stat. [Ref. Falkenberg.].) Haefcke.

H. Steffeck und **M. Maercker**, *Über die Wirkung einer Phosphorsäurevorratsdüngung in Form von Superphosphat und Thomasphosphatmehl gegenüber einer öfters wiederholten Phosphorsäuredüngung.* Vff. wollten feststellen, welche Erträge man mit einer auf einmal gegebenen starken Phosphorsäuredüngung, welche eine für mehrere Ernten ausreichende Phosphorsäuremenge enthält, gegenüber einer öfters wiederholten, durch welche schlieſslich in mehreren Malen zusammengenommen die gleiche Menge an P_2O_5 dargereicht wurde, erzielt, u. wie groſse Phosphorsäuremengen unter diesen Umständen durch die Düngung den Pflanzen zur Verfügung gestellt werden. Man wollte ferner sehen, in welchem Maſse ein Zurückgehen der P_2O_5 in der Ackererde durch den Übergang in schwerer lösliche Formen stattfindet, und verglich für diesen Zweck die wasserlösliche Form der Superphosphate mit der citratlöslichen der Thomasphosphatmehle. Zu den Verss. wurde ein humusarmer, schwerer Lehmboden verwendet; als Versuchspflanze diente weiſser Senf. Da die öfters wiederholte Düngung so bemessen wurde, daſs die erste nicht den Maximalertrag geben konnte, so wurde bei der ersten Ernte mit wasserlöslicher P_2O_5 natürlich die höhere Ernte erzielt; aber schon bei der zweiten Ernte gab die frische Phosphorsäuredüngung einen höheren Ertrag, als die Vorratsdüngung. Naturgemäſs wurde auch von der Vorratsdüngung bei der ersten Ernte viel mehr P_2O_5 aufgenommen, als von der schwächeren Düngung, welche man viermal zu wiederholen hatte, um dieselbe Menge wie in der Vorratsdüngung zu geben. Dagegen wurde schon bei der zweiten Ernte u. mehr noch bei der dritten von der wiederholten schwächeren Düngung mehr P_2O_5 aufgenommen, als von der Vorratsdüngung. Dies spricht entschieden dafür, daſs von der Vorratsdüngung mit wasserlöslicher P_2O_5 im Boden eine gewisse Menge durch den Übergang in schwerer lösliche Formen unwirksam wurde. Bei stärkerer Phosphorsäurevorratsdüngung wurden ebenso wie bei der ersten auch noch bei der zweiten Ernte gröſsere Mengen von P_2O_5 aufgenommen. Erst bei der dritten Ernte wurde von der wiederholten Düngung mehr P_2O_5 aufgenommen als von der Vorratsdüngung. Zusammen waren zwar von der Vorratsdüngung bei drei Ernten dennoch gröſsere Mengen in die Pflanzen übergegangen, gröſstenteils infolge eines Luxuskonsums, der

ohne Nutzen sehr phosphorsäurereiche Pflanzen erzeugt hatte. Um den Betrag dieser Luxuskonsumtion wird der Vorrat des Bodens an P_2O_5 nutzlos vermindert. Wenn also zu stark mit P_2O_5 gedüngt wird, dann werden dem Boden nicht allein diejenigen Phosphorsäuremengen entnommen, welche zum Nutzen der hohen Produktion von den Pflanzen aufgenommen werden, sondern darüber hinaus auch die nutzlos in den Pflanzen angehäuften Mengen. Beim Thomasphosphatmehl liegen die Verhältnisse ähnlich, nur fand bei den Verss. nicht in gleicher Stärke eine Luxuskonsumtion statt, wie bei der wasserlöslichen Phosphors. Hinsichtlich der Phosphorsäureaufnahme zeigte sich, daſs die citratlösliche Phosphors. für die zweite Ernte schon fast ebensoviel P_2O_5 zur Verfügung stellte, für die dritte aber mehr als die wasserlösliche, und demgemäſs fiel auch die dritte Ernte bei der Nachwirkung der Vorratsdüngung der citratlöslichen Phosphors. des Thomasphosphatmehles bedeutend höher aus. Die Gleichheit und das Überragen der Phosphorsäureaufnahme aus dem Thomasphosphatmehl wird erst in späteren Ernten zum Ausdruck kommen. (Jahrb. d. agrikult.-chem. Vers.-Stat. Halle **2**. 134; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 661—64. Oktober. Halle a. S. Agrikult.-chem. Vers.-Stat. [Ref. FALKENBERG.].) HAEFCKE.

J. König, *Die Beschaffung des Stickstoffes für die Düngung aus einheimischen Quellen.* (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **1898**. 1; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 667—71. — C. **98**. I. 401.) HAEFCKE.

M. Maercker und **H. Steffeck**, *Über die Wirkung der Impfung mit dem Nobbe'schen Nitragin auf das Wachstum verschiedener Leguminosen.* Das von den Vff. verwendete Versuchsmaterial war nicht einwandsfrei. Ein Teil der Gelatine des Nitragins war verflüssigt. Trotzdem waren u. Mikr. überall noch lebende Mikroben nachzuweisen. Die Verss. wurden in Vegetationsgefäſsen mit je 6 kg Erde (leichter, lehmiger Sand, humoser Lehm, reiner Sand) ausgeführt, welche eine Düngung von 1 g P_2O_5 als Thomasmehl, 1 g K_2SO_4, 1 g KCl, 1 g $MgSO_4$, 10 g $CaCO_3$ erhielten. Es wurden Verss. mit den Böden in sterilisiertem (4—5-stünd. Erhitzen auf 120—130°) u. unsterilisiertem Zustande angestellt. Das Sterilisieren des Bodens hatte für die verschiedenen Pflanzen auch recht verschiedene Wirkungen, selbstverständlich wenn nachträglich keine Impfung mit Nitragin vorgenommen wurde. Der Ertrag wurde durch das Sterilisieren erniedrigt im lehmigen Sand bei blauen Lupinen, Lathyrus Wagneri u. Rotklee (erster Schnitt), im humosen Lehmboden bei blauen Lupinen und Rotklee (erster Schnitt) und im Sandboden bei Rotklee (erster Schnitt) u. Luzerne. In den beiden letzten Fällen kamen vom Rotklee u. der Luzerne überhaupt keine Pflanzen zur Entw. Dagegen trat eine Ertragserhöhung ein auf lehmigem Sandboden bei Serradella und Luzerne (erster Schnitt) und auf humosem Lehm bei Luzerne (erster Schnitt). Die Impfung zeigte im sterilisierten Boden fast überall eine deutliche Wirkung, besonders deutlich bei den blauen Lupinen. Bei der Luzerne trat keine Ertragserhöhung ein. Mit der Ertragserhöhung war mehrfach eine Erhöhung des prozentischen Stickstoffgehaltes verbunden. Der mehr angesammelte N befand sich ausschlieſslich in den oberirdischen Teilen. In den Wurzeln war weder der prozentische Gehalt an N, noch die angesammelte Stickstoffmenge bei geimpften u. nicht geimpften Pflanzen verschieden. (Jahrb. d. agrikult.-chem. Vers.-Stat. Halle **2**. 138; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 664—66. Oktober. Halle. Agrikult.-chem. Vers.-Stat. [Referent FALKENBERG.].) HAEFCKE.

O. Kellner und **A. Köhler**, *Untersuchungen über den Nahrungs- und Energiebedarf volljähriger gemästeter Ochsen.* Die von den Vff. unter Benutzung des PETTENKOFER'schen Respirationsapp. mit drei Ochsen ausgeführten umfangreichen Versuche führten zu dem Resultat, daſs man an volljährige, in gutem Mastzustande befindliche Ochsen, behufs Erhaltung derselben in diesem Zustande, pro Tag u. 1000 kg Lebend-

gewicht in verdaulicher Form zu reichen hat: 0,85 kg Rohprotein (0,78 kg Reinprotein) u. 6,64 kg stickstofffreie Nährstoffe, wobei noch eine kleine Menge Protein (13 g) und stickstofffreies Material (entsprechend 106 g Fett) für die ununterbrochen verlaufenden Neubildungen der Haare, Hufe, Haut etc. verfügbar bleibt. Sodann haben Vff. den thermischen Wert der Futtermittel, des Kotes und des Harns mittels der MAHLER'schen Bombe in Sauerstoffgas von 25 Atmosphären Druck bestimmt. Die diesbezüglichen Unterss. ergaben, daſs gemästete Ochsen einer etwas gröſseren Energiezufuhr bedürfen, als magere Tiere, deren Energiebedarf bereits früher festgestellt wurde. Jede Vermehrung der Körpermasse durch Ansatz von Fleisch u. Fett erhöht den Aufwand an Kraft und Stoff, welcher zur bloſsen Erhaltung der Tiere erforderlich ist. Daraus ergiebt sich, daſs von den verwertbaren Nährstoffen des Mastfutters um so gröſsere Mengen allmählich wirtschaftlich unproduktiv werden, je weiter der Mastzustand vorschreitet. Die Produktion von Fleisch und Fett nimmt also bei gleichbleibendem Mastfutter langsam ab, je höher das Lebendgewicht steigt. (BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 681—92. Oktober. Möckern. Landwirtsch. Vers.-Stat. [Ref. KONR. WEDEMEYER.].) HAEFCKE.

A. Hebebrand, *Über den Sesam.* Vf. giebt eine ausführliche Monographie des Sesams. Er beschreibt nacheinander das Vorkommen, die Kultur und das Wesen der Sesampflanze, sodann die Natur und die einzelnen Bestandteile der Sesamsamen. Unter letzteren berücksichtigt Vf. auch die Oxals., das Lecithin und die öllöslichen unverseifbaren Bestandteile. Bezüglich der Oxals. kam Vf. bei seinen Unterss. zu der Überzeugung, daſs die zur Abscheidung der Oxals. aus vegetabilischen Substanzen gebräuchliche Methode eine exakte nicht genannt werden kann. Die in der Litteratur angegebenen, bei einzelnen Pflanzen zum Teil auffallend hohen Oxalsäuremengen beruhen offenbar nicht auf exakten Bestimmungen. Vielleicht sind es Globoide, die Calcium- und Magnesiumsalze von mit organischen Körpern gepaarten Phosphorss., oder Zersetzungsprodd. derselben, welche mit dem oxalsauren Kalk in essigs. Lsg. ausfallen, vielleicht aber Calciumverbb. anderer organ. Substanzen. Vf. empfiehlt dringend eine Prüfung dieser Bestimmungsmethoden. Des weiteren wird die Verarbeitung der Sesamsamen, das Sesamöl u. die Sesamkuchen eingehend besprochen. Vf. ist der Ansicht, daſs es nicht angängig ist, den Säuregrad der Ölkuchen als Maſsstab für die Güte derselben zu betrachten. Die Säurebildung tritt in verhältnismäſsig kurzer Zeit ein, ohne daſs die Ölkuchen eine sinnfällige Verschlechterung erfahren. Bei der Schnelligkeit der Säurebildung kann ein Ölkuchen mit hohem Säuregehalt auch nicht als alt bezeichnet werden. Die schnelle Zunahme der Kuchenmehle an freien SS., welche infolge der leichteren und erhöhten Angreifbarkeit durch die Spaltpilze noch weiter geht als bei den Ölkuchen, ist für die Praxis der Futtermittelunters. im allgemeinen von Bedeutung, da zwischen der ersten Unters. u. einer event. Kontrollanalyse leicht mehrere Wochen verstreichen können, in welcher Zeit eine bedeutende Zunahme an freien Fettsäuren eintreten kann. — In dem Kapitel „Mikroskopische Unters. der Sesamkuchen" giebt Vf. eine einfache und praktische Untersuchungsmethode an.

Den Schluſs bildet die Verwendung der Sesamkuchen. (Landw. Vers.-Stat. **51**. 45—81. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Analytische Chemie.

Edward H. Earnshaw, *Über die chemische Zusammensetzung u. die technische Analyse von Wassergas.* Die Abhandlung beschäftigt sich mit der Analyse des carburierten Wassergases, eines Produktes, welches bekanntlich in seiner qualitativen Zusammensetzung mit dem Kohlenleuchtgas im wesentlichen identisch ist. Die Darst.

geschieht gewöhnlich, indem man das durch Einw. von Wasserdampf auf glühende Kohlen gewonnene Gemisch von CO_2 und H mit Kohlenwasserstoffdämpfen carburiert, welche aus Rohpetroleum, Naphta oder Gasöl gewonnen werden. Die Analyse des so gebildeten Gasgemisches, bestehend aus etwas Benzoldampf, schweren KW-stoffen (Äthylen), CO_2, H, CH_4 und Homologen, CO, O und N wird nach den von HEMPEL angegebenen gasanalytischen Methoden durch Absorption der absorbierbaren und durch Explosion, resp. Verbrennung der mit Sauerstoff verbrennbaren (CH_4, H Gasbestandteile ausgeführt. Vf. gestaltet den von HEMPEL gegebenen Gang dadurch vollkommener und genauer, dafs er: 1. Rücksicht nimmt auf die kleine Menge Kohlenoxyd, welche bei der Absorption mit Kupferchlorürlsg. stets unabsorbiert bleibt und demnach später mit CH_4 uud H mit verbrannt wird, und ferner: 2. auf die Homologen des Methans. Die Analyse gestaltet sich nach dem Gange des Vf's. folgendermafsen:

1. Absorption der Benzoldämpfe durch Schütteln mit A. in einer Explosionspipette über Quecksilber, Absorption der A.-Dämpfe durch W.

2. Absorption der CO_2 mit KOH.

3. Absorption der schweren KW-stoffe mit Bromwasser, Absorption der Bromdämpfe mit KOH.

4. Absorption des Sauerstoffes mit Phosphor.

5. Absorption des Kohlenoxyds in zwei Kupferchlorürpipetten.

Der Gasrest (a) besteht dann aus:

$$H_2 + CO + N_2 + CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 \cdot \cdot \cdot \cdot$$

Man verfährt nun zunächst wie üblich, indem man einen Teil des Gasgemisches mit Luft zur Explosion bringt, die gebildete CO_2 absorbiert, den Überschufs von Sauerstoff aus dem Gasrest mit Phosphor absorbiert und den rückständigen Stickstoff notiert. Man hat dann folgende Gleichungen:

1. Volumkontraktion $= {}^3/_2H_2 + {}^1/_2CO + 2CH_4 + 2{}^1/_2C_2H_6$.

2. Gebildete $CO_2 = CO + CH_4 + 2C_2H_6$.

3. Rückständiger $N = N_2 + N_1$ (mit der Luft eingef. N).

Zur Ermittelung des in 1. figurierenden CO und des H wird ein zweiter abgemessener Teil des Gasrestes mit Luft gemischt und über Palladiumasbest verbrannt. Hierbei bleiben bekanntlich die KW-stoffe unangegriffen, während CO zu CO_2, H zu H_2O verbrennt. Nach Absorption der aus CO gebildeten CO_2 hat man:

4. Volumkontraktion $= {}^3/_2H_2 + {}^1/_2CO$.

5. Gebildete $CO_2 = CO$.

Hieraus berechnete sich H und CO.

Hat man nun der Einfachheit halber für die Explosion und für die Palladiumverbrennung dasselbe Volum verwendet, so kann man Gleichung 4. von 1. u. 5. von 2. subtrahieren, dann findet man, wenn a die Differenz zwischen Explosions- und Verbrennungskontraktion und b die Differenz der bei beiden Operationen gebildeten CO_2 bedeutet:

$$6.\ 2CH_4 + 2{}^1/_2C_2H_6 = a.$$

$$7.\ CH_4 + 2C_2H_6 = b, \text{ also:}$$

$$8.\ C_2H_6 = \frac{4b - 2a}{3} \text{ und:}$$

$$9.\ CH_4 = \frac{4a - 5b}{3}.$$

Bei dieser Entwickelung ist zunächst angenommen, dafs nicht höhere Paraffine als C_2H_6 zugegen sind. Vf. zeigt nun aber in einer weiteren Entwickelung, dafs die mitgeteilte Methode, soweit nur das Totalvolum von Methan und seinen Homologen in Betracht kommt, auch für den Fall richtige Resultate giebt, wenn höhere

lieder als C_2H_6 zugegen sind. Vf. führt diese Art der Analyse an einem praktischen Beispiel durch.

Im zweiten Teile der Abhandlung wird zunächst hervorgehoben, dafs die Bedeutung des Gases als Heizgas in stetem Steigen begriffen ist, dafs daher die genaue Bestimmung des Heizwertes eines Gases auf Grund der Resultate der Analyse wünschenswert ist. Vf. zeigt nun, dafs man mit Hilfe der von J. THOMSEN ermittelten thermischen Daten in der Lage ist, den Gesamtheizwert eines Gasgemisches aus der Analyse zu berechnen. Die einzige Schwierigkeit besteht darin, dafs man über die wirkliche Zus. der sogenannten schweren KW-stoffe, d. h. der eigentlichen Leuchtstoffe, im Unklaren ist. Es läfst sich jedoch zeigen, wie Vf. näher ausführt, dafs diese Gasbestandteile thatsächlich fast ausschliefslich aus den Gliedern der Oleinreihe bestehen. Man kann nämlich, wenn man die Explosion mit dem Gesamtvolum der Gase:

$$C_nH_{2n} + CO + H_2 + C_nH_{2n+2} + O_2 + N_2$$

vornimmt, d. h. sofort nach Absorption des ursprünglich vorhandenen CO_2 und dann auf dem oben angegebenen Wege weiter analysiert, 1. die Kontraktion, welche durch CO, H_2 und C_nH_{2n+2} zu stande kommt, und 2. die CO_2, welche aus CO und aus C_nH_{2n+2} resultiert, berechnen. Hieraus ergiebt sich andererseits die Kontraktion u. das CO_2-Volum, welches durch die schweren KW-stoffe allein zu stande kommt. Aus diesen Daten läfst sich die mittlere Zus. der letzteren berechnen. Vf. führt wiederum an einem praktischen Beispiel eine Heizwertbestimmung eines Wassergases auf Grund der Analyse durch. (Journ. Franklin Inst. **1898**. 161—76. Sept.) MEYER.

O. Spindler, *Quantitative Bestimmung des Jods in den Wismutjodiden* (vergl. S. 584). Das Verfahren wird wie folgt beschrieben: Eine gewogene Menge der lufttrockenen Substanz wird zunächst in einem kleinen Scheidetrichter mit einigen Tropfen W. ausgeschüttelt und durch Zusatz von starker $FeCl_3$-Lsg. gel., wobei sich J abscheidet. Dann erst werden 3—5 ccm Chlf. zugegeben, das J durch Schütteln gel., die gewonnene Chlf.-J-Lsg. abgelassen und mit dem Ausschütteln mit kleinen Mengen Chlf. fortgefahren, bis dieses farblos ist. Die Chlf.-J-Lsgg. sammelt man in einer gut schliefsenden Glasstopfenflasche, in der sich etwas W. befindet, das mitgerissene $FeCl_3$-Lsg. aufnimmt und das Verdampfen von J verhütet. Ist das Ausschütteln beendet, so füllt man mit W. durch vorsichtiges Aufgiefsen auf, wobei Trübung durch BiOCl eintritt (von dem mitgerissenen $FeCl_3$ herrührend) u. wiederholt dieses Auf- und Abgiefsen von W., ohne zu schütteln, mehrmals unter Beobachtung der Vorsichtsmafsregel, nur bis auf einige Kubikzentimeter abzugiefsen, weil sonst leicht Chlf. mit überfliefst, bis in dem W. weder Färbung, noch Trübung mehr wahrzunehmen ist. Es werden dann von neuem 20 ccm und wenig KJ zugegeben und unter wiederholtem kräftigen Schütteln mit $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$-Lsg. bis zur Gelbfärbung titriert, dann Stärkelsg. zugesetzt und austitriert. — Die Verbb. BiJ_3 und BiOJ werden nur beim Einhalten bestimmter Mengen- u. Konzentrationsverhältnisse erhalten. Gieſst man in eine Lsg. von Wismutnitrat in verd. HNO_3 eine KJ-Lsg., so entsteht zunächst BiJ_3, das sich im Überschufs von KJ zu Wismutjodidjodkalium löst. Setzt man nun zu dieser Lsg. Na_2CO_3, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, so erhält man einen gelbroten Nd., der, ausgewaschen und getrocknet, ziegelrot ist. Der Nd. enthält 26,55% J u. ist identisch mit dem käuflichen ziegelroten Präparat, jedoch nicht identisch mit BiOJ. Weitere Verss. zeigten, dafs je nach den Lösungsverhältnissen Körper von ganz verschiedenem J-Gehalt, aber von gleichem Aussehen erhalten werden, nämlich Gemenge von BiJ_3 und BiOJ. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 421—23. 24/9. Genf.) HEFELMANN.

U. Antony u. **G. H. Mondolfo**, *Über das Verfahren von Reynoso zur Analyse der Phosphate.* Die an Erdalkalien gebundene Phosphors. wird aus der Auflösung

des mit NH_3 erhaltenen Nd. nach REYNOSO mittels Zinn u. HNO_3 entfernt. Diese Verf. leidet unter dem Übelstande, daſs etwas Zinn in Lsg. geht, u. daſs viel Eisen, etwas Chrom, Mangan u. Aluminium in den Metazinnsäurend. übergehen und so der Beobachtung entgehen können. Vff. finden, daſs eine HNO_3 von 77% (D. 1,427) Zinn nicht auflöst, daſs also durch Verwendung von solcher oder stärkerer S. der erste Übelstand behoben ist. Um die aus den Verlusten von Fe, Cr und Mn erwachsenden Nachteile zu beseitigen, wird auf diese Metalle vor der Entfernung der Phosphors. untersucht, u. zwar auf Fe durch Ferrocyankalium, auf Mn durch Bleisuperoxyd und HNO_3 und auf Chrom durch Kochen mit Permanganat und HNO_3 und darauffolgenden Nachweis etwa gebildeter Chroms. Die Hauptmenge des Nd. wird mit 77%iger HNO_3 und Zinnfolie behandelt, nach dem Erkalten filtriert und mit NH_3 übersättigt. Der ganze Nd. kann nun zur Unters. auf Aluminium verwendet werden, während die Lsg. die Erdalkalien enthält. — Aus dem Nd., welcher in Ggw. von H_3PO_4 durch Zinn und HNO_3 entsteht, l. konz. HCl eine Verb. (Metazinns. ist in HCl unl.), welche das Verhältnis PO_4 : 7 Sn enthält, sich in Alkalien l. aus dieser Lsg. durch CO_2 wieder gefällt werden kann u. von Vff. als *Phosphorzinnsäure* angesprochen wird. — Wirken Zinn u. HNO_3 aufeinander in Ggw. von Ferrinitrat, so erhält man eine Verb., welche swl. in HCl ist, sich aber in k. Alkalien l. Kocht man die Alkalilsg., so fällt Ferrihydrat aus. Es muſs also *Ferrimetastannat* vorliegen. Ist bei der Rk. gleichzeitig H_3PO_4 zugegen, so scheint *Ferriphosphorstannat* zu entstehen. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 142—47. 14/9. [4/6.] Pisa. Univ. Allgem. chem. Lab.) FROMM.

Gerda Troili-Petersson, *Zur Methode der Kohlensäurebestimmung.* Unter Bezugnahme auf die Arbeit von BLEIER (Z. Hyg. **27**. 111; C. **98**. I. 956) ergänzt Vf. die Angaben ihrer Beleganalysen, welche sie bei Beschreibung ihrer Apparate angeführt hat (Z. Hyg. **26**. 57; C. **97**. II. 1057). Der gröſste Unterschied zwischen zwei Analysen derselben Luft betrug 0,07 ‰. Dann zeigt Verfasser an einigen Beispielen die Empfindlichkeit der von ihr angegebenen Methode. Der schädliche Einfluſs gröſserer Temperaturschwankungen macht sich infolge der Absorption der Luft bei allen Apparaten nach PETTERSON-PALMQVIST und natürlich auch bei dem App. ohne Petroleumindex bemerkbar, wie dies ebenfalls an Beispielen nachgewiesen wird. Die Anwendbarkeit der tragbaren Kohlensäureapparate mit oder ohne Petroleumindex wird daher auf Lokale beschränkt sein, wo die Temperatur nur wenig schwankt. Um diesen Nachteil zu beseitigen, hat BLEIER vorgeschlagen, das Orsatrohr zum gröſsten Teil mit Quecksilber zu füllen u. nur wenige Kubikzentimeter starke Lauge für die Absorption anzuwenden. Um die Lauge in das Gefäſs zu bringen, hat er aber das Rohr zwischen der Pipette und dem Orsatrohr mit einer Tubulatur versehen, welche durch einen mit Kautschukschlauch befestigten Glasstab verschlossen wird. Diese Vorrichtung hält Vf. nicht für zweckmäſsig, denn die Ligatur darf ihre Form nicht ändern, wenn sie für Druck ausgesetzt ist. Wenn nun ein geeigneter u. leicht zu handhabendes Absorptionsgefäſs konstruiert werden könnte, wäre dies für die tragbaren Apparate von groſser Bedeutung. Für die meisten hygienischen Zwecke ist es jedoch viel bequemer, die Luftproben in zugeschmolzenen Pipetten zu sammeln. (Z. Hyg. **28**. 331—34. Hyg. Inst. Stockholm.) PROSKAUER.

Dioscoride Vitali, *Über den Nachweis des Mangans.* Statt Manganlsgg. mittels Bleisuperoxyd und HNO_3 durch die B. von Übermangans. nachzuweisen, l. Vf. das Manganoxydul in verd. H_2SO_4 u. setzt zu der Lsg. in der Kälte einige Kryställchen von reinem Kaliumbromat. Hierdurch nimmt die Fl. schon in der Kälte eine rotviolette Farbe an, welche mit der Zeit deutlicher wird. Weder das Chlorat, noch das Jodat ergeben diese Rk., welche Vf. auf die B. von Übermangans. zurückführen möchte. (Boll. Chim. Farm. **37**. 545—46. 15/9.) FROMM.

C. Reichard, *Die maßanalytische Bestimmung des Bleisuperoxydes durch arsenige Säure in alkalischer Lösung.* Bleisuperoxyd wird durch eine Lsg. von As_2O_3 in Natronlauge zu Bleioxyd reduziert:

$$2PbO_2 + As_2O_3 = 2PbO + As_2O_5.$$

Dieser Vorgang läßt sich zur maßanalytischen Lsg. des PbO_2 verwenden. Man setzt zu diesem Zwecke zu der fein gesiebten, gewogenen Probe eine überschüssige Lsg. von As_2O_3 in starker Natronlauge (1 ccm = 0,01 g As_2O_3) und kocht unter Zusatz von möglichst starker Natronlauge bis zur Lsg. Nach dem Verdünnen wird mit H_2SO_4 übersättigt und mit Permanganat titriert. (Chem.-Ztg. **22**. 774—75. 21/9.)

MEYER.

L. Grünhut, *Beiträge zur Untersuchung von Farben und gefärbten Nahrungsmitteln.* 1. *Die Prüfung im Sinne des Farbengesetzes; mit besonderer Berücksichtigung der organischen Farbstoffe.* Eingangs wird für die Begutachtung von Farben gefordert, die Einwage stets im Gutachten anzugeben. Bei Besprechung der Prüfung auf metallische Gifte bezeichnet es Vf. für unerläßlich, stets auch auf Sb zu prüfen. Zum Nachweis von Pikrinsäure dient als Vorprobe stets ein Färbevers. mit Seide. Bleibt der Seidenfaden nach zweistündigem Verweilen in der neutralen oder mit H_2SO_4 schwach angesäuerten wss. Lsg. ungefärbt, so ist Pikrins. wahrscheinlich abwesend; tritt auf Zusatz einer Spur Pikrins. zur Lsg. Gelbfärbung ein, so ist Pikrins. in der ursprünglichen Substanz sicher nicht zugegen gewesen. Bleibt bei dem Kontrollvers. der Faden ungefärbt (ein Fall, den Vf. nie beobachtet hat), so ist eine eingehendere Unters. am Platz, für die Vf. einen Gang angiebt. Zur endgültigen Identifizierung der Pikrins. eignet sich die Überführung derselben in isopurpursaures K und in Pikraminsäure, endlich auch die mikrochemische Krystallprüfung. — Zur Prüfung auf Gummi-Gutti zerreibt Vf. das gefärbte Nahrungsmittel oder die abgeschabte Farbe mit Sand, durchfeuchtet mit HCl und zieht mit Ä. aus. Bleibt der Ä. farblos, so ist Gummi-Gutti abwesend; ist er gelb gefärbt, so verd. man die Ä.-Lsg. mit dem mehrfachen Vol. A. und fügt wenig $FeCl_3$-Lsg. hinzu. Tritt keine Schwarzfärbung auf, so ist Gummi-Gutti abwesend, tritt dieselbe ein, so schüttelt man einen Teil der Ä.-Lsg. mit stark verd. NH_3 aus. Gambogias. geht mit schwach rötlichgelber Farbe vom NH_3 aufgenommen u. bleibt beim Verdampfen der Lsg. als amorphe, in k. W. unl. M. zurück. Zur Identifizierung der S. empfehlen sich in erster Linie die von BÜCHNER beobachteten Rkk. mit $BaCl_2$, $CuSO_4$, $FeSO_4$ u. $NiSO_4$, auch das HIRSCHSOHN'sche Verf. (Z. anal. Ch. **30**. 655). — Corallin ist bekanntlich ein Gemisch verschiedener Farbstoffe und unterscheidet sich von dem reinen Aurin und der reinen Rosols. in sehr charakteristischer Weise. Löst man Corallin mit NaOH-Lsg. und fügt Ferricyankalium hinzu, so wird die purpurrote Lsg. noch viel dunkler und intensiver infolge des Gehaltes an Pseudorosolsäure. Bleibt diese äußerst empfindliche Rk. aus, so ist Corallin abwesend. Zum Nachweis des Corallins wird das mit Quarzsand verriebene Objekt successive mit Ä. und mit A. ausgekocht, die Auszüge werden verdunstet, die Rückstände mit NaOH-Lsg. aufgenommen und die alkal. Lsg. mit Ferricyankalium geprüft. Bei positivem Ausfall der Rk. sucht man die Pseudorosols. nach ZULKOWSKY (LIEBIG's Ann. **194**. 123) in Substanz zu isolieren u. weiterhin auch das Aurin nachzuweisen, das im Filtrat von der Pseudorosols. enthalten sein muß.

2. Der Nachweis von Farbstoffen in Fetten, insbesondere in der Butter. Man verseift 25 g Substanz k. nach HENRIQUES, erwärmt dieselbe zur Vertreibung des PAe. und der Hauptmenge des A. auf dem Wasserbad und l. die Seife in W. Die klare Lsg. wird mit HCl vorsichtig ganz schwach angesäuert, so daß sich eben etwas Fetts. ausscheidet, dann durch Zusatz von Na_2CO_3 wieder eine geringe Alkalität hergestellt. Die klare Lsg. wird dann mit Wollfäden zum Sd. er-

hitzt. Dimethylamidoazobenzol läfst sich auf färberischem Wege nicht nachweisen, sondern nur spektralanalytisch, nachdem dasselbe der Seifenlsg. durch PAe. entzogen worden ist; Orlean dagegen ist durch weitere Unters. der ausgefärbten Seide, gebeizten und ungebeizten Baumwolle und Wolle leicht zu identifizieren. Orlean zieht im Seifenbade auf Baumwolle auf, wenn auch die Färbungen nicht sehr echt sind: man darf die Baumwolle daher nur wenig spülen und mufs sie rasch trocknen. Die lichtrot gefärbte Baumwolle giebt folgende Rkk.: HCl wenig verändert oder lebhafter rot; H_2SO_4 Faser und Lsg. blau; NaOH-Lsg. wenig verändert; NH_3 desgleichen. (Z. öffent. Ch. **4**. 563—77. 16/8. [20/5.* Frankfurt a. M.] Wiesbaden.) Hefelm.

Lyman F. Kebler, *Zur Prüfung des Formaldehyds.* Mit bezug auf die Arbeit von Carl E. Smith (Amer. J. Pharm. **70**. 86; C. **98**. I. 798) bemerkt der Vf., dafs L. Legler's Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1333) der Titration mit wss. NH_3 erheblich zu niedrige Resultate liefert, wenn man die Dauer der Einw. kürzer bemifst, als Legler vorschreibt. Die Einw. des NH_3 betrage wenigstens 6 Stunden. (Amer. J. Pharm. **70**. 432—33. Sept. Philadelphia. Pa.) Hefelmann.

Carl E. Smith, *Volumetrische Bestimmung des Formaldehyds.* Gegenüber Kebler (s. voriges Ref.) bemerkt Vf., dafs sich in seine Arbeit (Amer. J. Pharm. 70. 86; C. **98**. I. 798) insofern ein Druckfehler eingeschlichen habe, als dort angegeben sei, 1 ccm N.-Lsg. entspräche 0,5% HCOH, während es heifsen müsse: 1 ccm N.-Lsg. entspricht 2% HCOH. (Amer. J. Pharm. **70**. 447. Sept. [10/8.] Philadelphia Pa.) Hefelmann.

John U. Lloyd, *Proben für schwarzen und weifsen Senfsamen.* Es handelt sich um den Nachweis von Stärke in schwarzer und weifser Senfsaat. Im reinen Zustande ist Senfsaat stärkefrei, ein Stärkegehalt von über 1% deutet daher auf fremde Zusätze hin, ein geringerer ist für zufällige geringere Verunreinigungen in Anrechnung zu bringen. — I. Schwarzer Senf. Zum Stärkenachweis sind vier Proben vorgeschlagen worden: die J-Probe, zwei $CuSO_4$- und J-, bezw. KJ-Proben und die KJ-Probe. Die KJ-Probe, welche den Vorzug vor den übrigen verdient, wird passend wie folgt ausgeführt: Man giebt 1 g Senfpulver in ein ganz trockenes Probierrohr, fügt 10 ccm 5%ig. KJ-Lsg. hinzu u. kocht. Nach dem Erkalten überschichtet man die hellgelbe Fl. mit 1—3 Tropfen 2%ig. J-Lsg. der Pharm. U. S. Noch bei Ggw. von 0,1% Stärke wird die obere Schicht deutlich blau gefärbt. — II. Weifser Senf. Die für schwarzen Senf angegebene Probe gilt auch hier; nur setzt man nicht 1—3 Tropfen, sondern stets nur 1 Tropfen J-Lsg. hinzu. Noch $<0{,}05$% Stärke sind dann nachzuweisen. (Amer. J. Pharm. **70**. 433—39. [Baltimore.].) Hefelmann.

E. Fritzmann, *Über Untersuchung und Beurteilung von Milch im Anschluß an die Reichsvereinbarungen.* Zur Bestimmung von D. der Milch sind gute Laktodensimeter dem Pyknometer und der Mohr'schen Wage vorzuziehen, da durch Aufrahmen bei letzteren App. leichter Fehler entstehen können. D. des Milchserums wird weniger gut nach dem Verf. der freiwilligen Gerinnung und dem Verf. des Erwärmens auf 40° nach Essigsäurezusatz bestimmt, als nach der Reich'schen Methode, bei der auch das koagulierbare Eiweifs ausgefällt wird. Überdies ist bei vorgeschrittener Zers. der Milch der Gehalt an Milchs. durch Titrieren von 25 ccm Milch (mit 100 ccm W. verd.) mit $^1/_{10}$ Normallauge zu ermitteln. — Die Bestimmung der Trockensubstanz kann nach Vf's. Erfahrungen ebenfalls einfacher gestaltet werden, indem man 10 g Milch in einer kleinen Porzellan- oder Ni-Schale mit 3 ccm A. und einigen Tropfen Essigs. versetzt, dieselbe durch Rühren mit einem Glasstäbchen zum feinflockigen Gerinnen bringt und, nach dem Reinigen des Stäbchens, auf dem sd. Wasserbad $2^1/_2$ Stunden beläfst. — Der Säuregrad der Milch wird

besser in der mit W. verd. Milch bestimmt, als in der unverd. Milch, da der Umschlag besser zu erkennen ist. — Zum Nachweis von Nitraten empfiehlt Vf. sein jüngst publiziertes Verf. (Z. öffent. Ch. **3**. 610; C. **98**. I. 218). — Betreffs des Nachweises von Konservierungsmitteln erscheint es wünschenswert, jede Probe nach 36 stünd. Stehen im warmen Raume auf ihre Beschaffenheit zu prüfen; bleibt die Gerinnung aus, so liegt Verdacht auf Zusatz von Konservierungsmitteln vor. Als unterste Grenzen für ungewässerte Milch setzt Vf. die Grenzwerte: D^{15}. des Serums 1,0253 und 7,9% fettfreie Trockensubstanz fest. Die Berechnung des Fettgehaltes der Trockensubstanz beim Verdacht auf Entrahmung ist bei abnorm fettarmer Milch von einzelnen Kühen ohne Wert. Vf. beanstandet eine Milch mit $<2{,}4\%$ Fett, wenn mit Sicherheit Mischmilch von wenigstens 20 l vorliegt, überläfst aber in jedem anderen Falle die Entscheidung der Stallprobe. — Endlich formuliert Vf. folgende Schlufssätze: 1. Jede Milch ist nach 1stünd. Stehen auf den Schmutzgehalt zu prüfen. — 2. Die Milch wird 36 Stunden im warmen Raum aufbewahrt; falls keine Gerinnung eingetreten, Prüfung auf Konservierungsmittel. — 3a. Ist ein App. zur schnellen Bestimmung des Fettgehaltes vorhanden, so mufs bestimmt werden: 1. Fett, 2. D. und 3. N_2O_5. 4. Trockenrückstand wird nach Fleischmann berechnet. — 3b. Ist kein App. zur schnellen Fettbestimmung vorhanden, so wird bestimmt: 1. Trockenrückstand, 2. D., 3. N_2O_5 und 4. Fett, berechnet nach Fleischmann. 4. Ergiebt sich nach 3. der Verdacht einer Fälschung, oder ist dieselbe auch schon gesichert, so mufs bei einer Beanstandung wegen Wässerung Trockenrückstand u. D. der Molken, bei einer solchen wegen Entrahmung Trockenrückstand u. Fett bestimmt werden. (Z. öffent. Ch. **4**. 544—52. 16/8. [20/5.* Frankfurt a. M.] Frankfurt a. M.) Hefelmann.

Kunz-Krause, *Über die Farben- und Fällungsreaktionen der Tannoide und deren Abhängigkeit von der Natur, bezw. Konstitution des einen, bezw. der beiden Reaktionskomponenten.* Die Bezeichnung „Tannoid" ist gleichbedeutend mit „Gerbstoff" oder „Gerbs.". Bei Beurteilung des Wertes der sogen. allgemeinen Gerbstoffreagenzien sind vergleichende Unterss. aller natürlich und synthetisch gewonnenen Verbb. nötig, die, wie das Tannin, den Charakter von Anhydriden, zunächst der Galluss., besitzen. Als solche kommen in Betracht: 1. Galluss., $C_7H_6O_5$; 2. α-Digalluss. von Schiff, $C_{14}H_{10}O_9$; 3. β-Digalluss. von Böttinger, $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$; 4. Ellagengerbsäure, bezw. Ellags., $C_{14}H_{10}O_{10}$; 5. Hamamelitannin, $C_{14}H_{14}O_9$; 6. Chebulins., $C_{28}H_{24}O_{19}$; 7. Tannin, $C_{56}H_{46}O_{37}$ (?), u. 8. Trigalluss. von A. Gautier, $C_{21}H_{14}O_{12}$. Nach Verss. Vf.'s läfst sich die Gesamtheit aller für diese Verbb. in Betracht kommenden Rkk. in drei Gruppen bringen, nämlich: 1. in solche, die nur der Galluss. eigentümlich sind; 2. in solche, die von der Galluss. und deren Derivaten geteilt werden; 3. in solche, die ausschliefslich obigen Derivaten der Galluss. eigen sind. Diese letzteren Rkk. sind nun aber neben dem in die zweite Reaktionsgruppe gehörenden $FeCl_3$ gerade die sogen. allgemeinen Gerbstoffrkk. Es ergab sich, dafs diesen Rkk. durchaus keine so allgemeine Gültigkeit zukommt, sondern dafs dieselben — u. zwar auch meist nur einzelne derselben, wie Leimfällung — lediglich von einer relativ kleinen Zahl, nämlich in erster Linie von allen den Tannoiden geteilt werden, welche Phlobaphene und Rote bildend auftreten. Letztere sind nun nicht mehr als Oxydationsprodd. von Tannoiden zu betrachten, sondern vielmehr als bestimmte Phasenprodd. eines successiven Dehydratationsprozesses aromatischer Oxyss., der in seinem weiteren Verlauf zunächst zu den sogen. Humuskörpern führt. Leim fällt Humulusgerbs. erst nach dem Erhitzen auf 130°, während das neben derselben vorkommende und aus ihr durch Wasserabspaltung hervorgehende rote Hopfenphlobaphen Leim direkt fällt. Die Rote liefernden u. Leim fällenden Tannoide sind hiernach an sich schon als anhydrische Verbb. aufzufassen. Da auch die synthetisch von H. Schiff aus

Protokatechus. dargestellten Tannoide: Diprotokatechus. und Katellagsäure (die der Ellags. entspricht) alle Rkk. des Tannins teilen, so ist zu schliefsen: Leim, Eiweifs, Alkaloide, Brechweinstein sind spezifische Gruppenreagenzien für die aus zwei, event. mehreren Molekülen Protokatechus., bezw. Galluss. durch Wasserabspaltung hervorgehenden Anhydridtannoide, d. h. für die zwei natürliche gruppenbildenden Protokatechu-Anhydrid-Tannoide und Gallo-Anhydrid-Tannoide. Von den Reagenzien fällt am häufigsten Leim auch andere Tannoide; Eiweifs, Alkaloide und Brechweinstein nur vereinzelt. Bei den Alkaloiden hängt die Fällbarkeit auch von der Konstitution des Alkaloids ab. — Hamamelitannin, Chebulins. und Tannin sind optisch aktive, u. zwar stark rechtsdrehende Verbb. ISABANEJEW fand 1891 das Molekulargewicht des Tannins zu 1322, das Molekulargewicht der Chebulins. entspricht dem Werte 664; da nun beide Körper in vielen Beziehungen ein ähnliches Verhalten zeigen, so ist ein genetischer Zusammenhang zwischen diesen beiden Tannoiden ins Auge zu fassen, vielleicht im Sinne folgender Gleichungen:

$$2 \text{ Mol. } C_{28}H_{24}O_{18} - H_2O = C_{50}H_{46}O_{27}$$
$$2 \times 664 \quad -18 \quad = \quad 1310.$$

Mit bezug auf P. WALDEN's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3151; C. **98**. I. 29) Entdeckung, dafs das Tannin aus zwei verschieden stark drehenden, voraussichtlich in wechselnden Verhältnissen, Verbb. besteht, erwähnt Vf., dafs eine wss. 5%ig. Tanninlsg. bei der Kapillaranalyse bereits nach 1 Stde. zwei scharf getrennte Zonen liefert, die selbst nach 24-stünd. Adsorption nicht ineinander übergehen. Im Anschlufs daran hebt Vf. den Wert der Kapillaranalyse für die Untersuchung pharmazeutischer Tinkturen, Fluidextrakte und Dialysate hervor. (Forts. folgt.) (Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 424—28. 24/9. [Jahresvers. d. Schw. naturforsch. Ges. in Bern, Lausanne.) HEFFELMANN.

A. Binz u. **F. Rung**, *Über die Bestimmung des Indigotins auf der Faser.* Vff. haben das Eg.-Verf. von BRYLINSKI (Rev. génér. mat. color. **1898**. 52; C. **98**. I. 1041) mit dem von ihnen modifizierten Hydrosulfitverf. RENARD's (Bull. Soc. Chim. Paris **47**. 41) verglichen. — I. Hydrosulfitverf. Die Stoffprobe wurde mit Hydrosulfitlsg. bis zur völligen Entfärbung erwärmt u. dann der ganze Inhalt des Kolbens mit stetig hineingehebertem und wieder ausfliefsendem h. W. ausgewaschen, so dafs nur die Faser zurückblieb. Die Indigweifslsg. wird sehr hartnäckig von der Baumwolle zurückgehalten, so dafs nur einige Dezigramme Indigo 2,5—3 l W. erfordern. Nach Oxydation der Fl. durch Lufteinleiten wurde das Indigotin auf tariertem Filter gewogen. — II. Eg.-Verf. Es empfiehlt sich, die Extraktion über freier Flamme vorzunehmen. Die Operation ist dann in 3—4 Stdn. beendet. Passende Mengenverhältnisse für 10 g Baumwolle sind: 150 ccm Eg., nach der Extraktion eingegossen in 300 ccm W. Statt nach BRYLINSKI mit der Saugpumpe zu filtrieren, fügen Vff. zunächst 150 ccm Ä. hinzu, wobei das Indigotin quantitativ in der Ä.-Schicht suspendiert bleibt, so dafs die wss. Essigs. im Scheidetrichter, ohne zu filtrieren, abgezogen werden kann. — Verf. II. ergab stets wenig höhere Werte als Verf. I., ist aber einwandsfrei u. allen anderen Verff. vorzuziehen. Durch besondere Verss. wurde nachgewiesen, dafs die sich in geringer Menge bildende Acetylcellulose nicht in die Ä.-Schicht übergeht. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 904—5. 27/9. Bonn. Chem. Lab. der Univ. u. Siegfeld [ROLFFS & Co.].) HEFFELMANN.

J. Treumann, *Nochmals die Rostschutzmittel und deren Wertbestimmung* (vgl. Z. öffentl. Ch. **3**. 601. 625; C. **98**. I. 179. 435). Wie Vf. früher hervorgehoben hat, kann Rostbildung auch ohne Einw. von CO_2 durch galvanische Ströme herbeigeführt werden, die das W. zersetzen. Nach THOMAS ANDREWS treten solche Ströme viel häufiger auf, als man bisher angenommen hat, schon bei mechanischer Bearbeitung

des Eisens. In der ausländischen, vornehmlich englischen und amerikanischen, technischen Litteratur liegen eine Anzahl günstiger Berichte über den Rostschutz durch Kontakt vor, insbesondere über den Schutz der Innenwandungen eiserner Dampfkessel durch Kontakt mit Zn. Nur ausnahmsweise rentiert sich ein anderes Verf., das zunächst in einer Verkupferung und darauf folgender Aluminierung des Fe besteht. Schutzüberzüge aus Portlandzement werden in Amerika als durchlässig für Rostbildner angesehen, wenn nicht der Zement selbst mit einer dünnen Schicht eines geeigneten Materials gedichtet ist. Wegen der Durchlässigkeit der Ölfarbhäute für Gase und W. werden diese im allgemeinen nicht sehr günstig beurteilt. Dagegen wird einzelnen Ölfarbhäuten, z. B. den aus Mennige u. aus Braunstein u. Leinölfirnis hergestellten Grundierungsanstrichen eine sichere Schutzwirkung zugesprochen, u. man erklärt diese durch die B. eines dichten Überzuges aus Fe_3O_4. Nach William Thomson treten bei diesen Materialien in Ggw. von W. schwache galvanische Ströme auf, die unter Zers. des W. die B. des Fe_3O_4 veranlassen. Die Durchlässigkeit der Farbhäute für W. und Gase ist für diese Art von Schutzwirkung also notwendige Voraussetzung. — In neuerer Zeit bevorzugen die Amerikaner die japanischen Lacke für Gegenstände, die gegen die Einw. von SS., h. W., Alkalien und Salzlsgg., auch gegen Seew. geschützt werden sollen. Diese Lacke werden aus dem Rindensaft von Rhus vernicifera gewonnen. Als Universalrostschutzmittel sind diese Lacke in allen den Fällen nicht zu erachten, wo eine hohe Resistenz dem Gebrauchszwecke nicht entspricht, z. B. beim Schutz eiserner Schiffsböden gegen Anwuchs. Wegen der hohen Gestehungskosten werden die japanischen Lacke nur für besonders exponierte Konstruktionsteile verwendet werden können. Zu bedenken ist fernerhin die schwierige Darst. und Verarbeitung der Lacke u. endlich das Auftreten der sogen. japanischen Lackkrankheit bei den Arbeitern, obwohl diese Krankheit nicht bösartig ist. (Z. öffentl. Ch. **4**. 529—42. 16/8. [21/5.* Frankfurt a. M.] Hannover.) Hefelmann.

Joseph Nerking, *Neue Beiträge zur Fettbestimmung in tierischen Geweben und Flüssigkeiten.* Zur Extraktion der durch Verdauung nach Dormeyer (Pflüger's Arch. **65**. 90; C. **96**. II. 1135) erhaltenen Fl. benutzt Vf. eine nach dem Prinzipe des Schwartz'schen Extraktionsapp. zusammengestellte Vorrichtung, die ausführlich beschrieben und abgebildet wird. An Stelle des Kolbens nimmt ein nach oben etwas verjüngter Glascylinder von 22 cm Länge u. 4 cm lichter Weite die zu extrahierende Fl. auf; der Abfluſs des Ä. erfolgt wie bei dem App. von Soxhlet in regelmäſsigen Zwischenräumen vollständig. Bei sehr fettreichen Materien wird die Verdauung gleich in dem Extraktionscylinder vorgenommen. Da die Verdauung des Fleischpulvers meist 48 Stunden, oft viel länger dauert, löst Vf. die Substanz durch dreistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit 2%iger Salzs. Es hinterbleibt hierbei ein kleiner Rückstand, der abfiltriert und ebenfalls mit Ä. extrahiert wird. Durch die Behandlung mit Salzs. werden weder Neutralfette gespalten, noch Fettss. zersetzt. (Pflüger's Arch. **73**. 172—83. 13/10. Bonn. Physiolog. Inst.) Siegfried.

R. Eichloff, *Über die Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch.* Vf. fand, daſs die Stutzer'sche Methode keine brauchbaren Resultate gab, und arbeitete deshalb folgendes Verf. aus: In einem tarierten Becherglase werden 300 g Milch auf ganze Gramm genau abgewogen und damit acht Reagensgläschen von starkem Glase und 15 cm Länge und 1,5 cm Weite so gefüllt, daſs sie etwa einen Finger breit vom oberen Rande leer bleiben. Den im Becherglase verbleibenden Rest spült man mit W. quantitativ aus und füllt damit die Röhrchen bis zum Rande. Weitere acht Gläschen füllt man in derselben Weise für die Parallelbestimmung. Sodann werden die Röhrchen in der zum Flensburger Milchprüfer gehörigen Zentrifuge, welche 2000 Touren in der Minute macht, geschleudert. Es setzt sich sämtlicher Schmutz

Während Fette u. Öle bei der Verseifung hauptsächlich unl. Fett- u. Ölss. liefern, ergeben die esterhaltigen Harze mit oder ohne freie SS. in der Hauptmenge Alkoholkörper, die dem Glycerin entsprechenden Resinotannole, Resinole etc., neben geringen Mengen von SS. Bei Harzen, die nur Harzss. enthalten, wird durch das Alkali nur die Harzs. gebunden, bei der Ausfällung dann nur wieder SS., aber gar keine Alkoholkörper (höchstens die in Alkalien unl. Resene) gewonnen. Vf. hat nun die gebräuchlichen Konstanten der bei der Verseifung der Harze isolierten Harzalkohole u. Harzss. bestimmt u. stellt in folgender Tabelle die in den physikalischen Eigenschaften hervortretenden Unterschiede zwischen dem Ausgangsmaterial einerseits und dem Gemisch der Harzalkohole und Harzss. zusammen:

	Ausgangsmaterial			Harzalkohole u. Harzss.		
	Farbe	Beschaffenheit	Löslichkeit in 96%ig. A.	Farbe	Beschaffenheit	Löslichkeit in 96%ig. A.
Balsamum Peruvianum .	dunkelbraun	dickflüssig	völlig l.	braun	fest	völlig. l.
Balsamum tolutanum . .	rotbraun	dickflüssig	„	dunkelbraun	„	„
Bals. Copaivae Maracaibo	gelbbraun	flüssig	„	rotbraun	sehr dickflüssig	„
Balsamum Copaivae Para	bräunlichgelb	„	„	dunkelbraun	sehr dickflüssig	„
Bals. Copaivae ostindicum	dunkelbraun	„	„	schwarzbraun	fest	„
Terebinthina Veneta . .	gelblichbraun	dickflüssig	„	gelbrot	„	„
Benzoë Siam . . , . .	hellbraun	fest	„	rötlichbraun	„	„
Benzoë Sumatra . . .	dunkelbraun	„	„	braun	„	„
Colophonium album . .	gelb	„	„	hellrotbraun	„	„
Colophonium citrinum .	gelbrot	„	„	rotbraun	„	„
Colophonium rubrum . .	rot	„	„	dunkelrotbraun	„	„

	Ausgangsmaterial			Harzalkohole u. Harzss.		
	Farbe	Beschaffenheit	Löslichkeit in 90%ig. A.	Farbe	Beschaffenheit	Löslichkeit in 96%ig. A.
Dammar	gelblichweifs	fest	unl.	bräunlichgelb	fest	fast unl.
Mastix	gelb	„	völlig l.	rötlichgelb	„	l.
Sandarak	„	„	„	gelbbraun	„	„
Copal	„	„	unl.	gelblichweifs	„	fast unl.

(Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 5. 197—201.) Helfenberg.) ROTH.

Arturo Soldaini und **E. Berté**, *Über die Analyse von Bergamottöl.* Vff. übertragen die von ihnen für die Analyse des Citronenöls verwendete Methode auf das Bergamottöl und bestimmen die optischen Konstanten von reinem Bergamottöl, von dessen Destillaten und Destillationsrückständen u. dieselben Konstanten von solchen Bergamottölen, die sie selbst mit Terpentinöl und Citronenöl verfälscht haben. Bei der nächsten Agrumenernte werden Vff. versuchen, ihre diesjährigen Zahlen zu bestätigen und so zu bestimmten Methoden zu kommen. (Boll. Chim. Farm. **37**. 577 bis 585. 1/10. [Juni.] Messina. Chem. Municipallab.) FROMM.

Bibliographie.

Broquet, R., et Dethier, C., Manuel d'Analyse chimique à l'usage des Fabricants de Sucre. Bruxelles 1898. 8. 252 pg. Mark 4,50.

Congrès international, VIII., de Pharmacie, tenu à Bruxelles en Août 1897. Bruxelles 1898. gr. in-8. 580 pg. Mark 9.

Dam, L. van, Morphologie des Ferments rencontrés en Brasserie et Culture pure des Levures. Mons 1898. 8. 70 pg. av. figures Mark 4,50.

Gaber, A., Die Likörfabrikation. 7., verb. u. sehr vermehrte Auflage. Wien 1898. 8. 416 SS. m. 15 Abbildungen. Mark 4,50.

Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie. (In 5 Bänden.) Band I: Physikalische und theoretische Chemie. 3., gänzlich umgearbeitete Auflage von A. HORSTMANN, H. LANDOLT und A. WINKELMANN. Abteilung 3: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper, unter Mitwirkung von A. ARZRUNI, G. KRÜSS, W. MARCKWALD u. A. herausgegeben von **H. Landolt**. 2. Hälfte. Braunschweig 1898. gr. 8. SS. 14 u. 503—890 m. Holzschnitten. Mark 8.

Band I. 3. Auflage, jetzt vollständig in 3 Abteilungen. 1885—98. 708, 732 u. 904 Seiten m. Holzschnitten. Mark 44.

Hollemann, A. F., Lehrbuch der organischen Chemie für Studierende an den Universitäten und technischen Hochschulen. Leipzig 1898. gr. 8. m. Abbildungen. Leinenband. Mark 10.

Lehner, S., Die Kitte und Klebemittel. 5., sehr vermehrte u. verbesserte Auflage. Wien 1898. 8. 160 SS. Mark 1,80.

Lehner, S., Die Tintenfabrikation. 5., sehr vermehrte u. verbesserte Aufl. Wien 1898. 8. 288 SS. m. 3 Abbildungen. Mark 3.

Newth, G. S., Manual of chemical Analysis, qualitative and quantitative. London 1898. 8. 474 pg. with figures. cloth. Mark 6,70.

Petzinger, J. F. v., Ueber das reformatorische Moment in den Anschauungen des Theophrastus von Hohenheim. Greifswald 1898. 8. 40 SS. Mark 1,80.

Pion, L. J., Contribution à l'étude chimique du Poison typhoïdique. Paris 1898. gr. in-8. 18 pg. Mark 2.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Verfahren u. Apparate n. bes. gen. **Friedrich Ostermann**, Bonn a. Rh., *Instrument zum Messen der Zugstärke von Luft und anderen Gasen.* (Patentbl. **19**. 664. DRP. 98629. 18/12. 97.)

Le Société les fils de A. Deutsch, Paris, *Verfahren zur Vernichtung des Geruches des Auspuffgase bei Gasmaschinen.* Die Auspuffgase werden vor ihrem Austritt ins Freie in einer geeigneten, an die Auspuffleitung angeschlossenen Vorrichtung, z. B. in einem mit Platinschwamm gefüllten Behälter, einer nochmaligen Verbrennung unterworfen. (Patentbl. **19**. 716. DRP. 98733. 25/12. 97.)

hydwasserstoff durch Alkyl-, Alphyl-, Alkyloxy- oder Anilidgruppe ersetzt ist, als Natriumverb. in Lsg. oder in freiem Zustande in wss. Suspension mit den Diazoverbindungen des sulfurierten Dehydrothiotoluidins (-xylidins), des Primulins in Reaktion bringt. Es werden auf diese Weise sehr schöne, brauchbare, meist grünstichig gelbe Farbstoffe erhalten, welche sich leicht in W. l.: sie färben alle in saurer Lsg. Wolle, in neutraler oder schwach alkal. Lsg. Baumwolle gelb mit grünstichiger Nuance. Die bisher aus Diazobenzol und Ketonen (V. MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 2075; 21. 118; 24. 1241. P. GRIESS, ebenda 18. 960) dargestellten Verbb. haben sich als Farbstoffe nicht verwenden lassen. (Patentbl. 19. 642. DRP. 98761. 2/7. 97.

Organische Verbindungen, verschiedene. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenol vermittels der sauren Phosphorsäureester.* Es wurde gefunden, daſs sich die Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol fast quantitativ bewerkstelligen läſst, wenn man von den sauren Phosphorsäureestern des Eugenols ausgeht. Die *Eugenolphosphorsäure* der Zus.:

$$(HO)_2OP\cdot O\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH:CH_2\\OCH_3\end{matrix}$$

wird leicht erhalten beim Erhitzen von Eugenol mit Phosphoroxychlorid und Behandeln des erhaltenen Chlorids der Zus.:

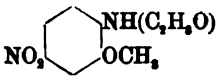
$$\begin{matrix}C_3H_5\\CH_3O\end{matrix}{>}C_6H_3\cdot O\cdot POCl_2$$

mit W. Erhitzt man nun die Eugenolphosphors. mit verd. wässerigem Alkali, so wird nur eine Umlagerung der Allyl- in die Propenylgruppe bewirkt, u. es entsteht glatt *Isoeugenolphosphorsäure:*

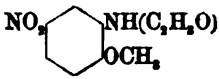
$$(HO)_2OP\cdot O\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}CH:CH\cdot CH_3\\OCH_3\end{matrix}.$$

Wird dagegen die Eugenolphosphors. mit alkoholischem Alkali erhitzt (unter Rückfluſs), so tritt auch gleichzeitig Verseifung der intermediär gebildeten Isoeugenolphosphors. zu Phosphors. u. Isoeugenol ein. Zur Verseifung der Isoeugenolphosphors. ist die Anwendung von alkoh. Alkali nicht nötig; erhitzt man die sauren Alkalisalze der Isoeugenolphosphors. auf Temperaturen über 150°, so zerfallen sie glatt in Isoeugenol und die Alkalisalze der Metaphosphors. — Die noch wasserhaltige *Eugenolphosphorsäure* bildet aus Bzl. oder Ä. feine, konzentrisch verwachsene Nädelchen, F. 46—50°. Wasserfrei krystallisiert sie aus trockenem Bzl. in derben, kurzen Prismen vom F. 105°, ll. in W., A., Ä. und Aceton. Zerfliefslich. Sie ist eine starke zweibasische S. Die sauren Alkalisalze sind in A. wl. Das saure Anilinsalz bildet konzentrisch gruppierte Nädelchen vom F. 147°. — Die *Isoeugenolphosphorsäure* krystallisiert mit 1 Mol. W. und schm. bei 105—106°, wasserfrei dagegen bei 133°. Die wasserhaltige S. ist an der Luft beständig und krystallisiert aus konz. wss. Lsg. in feinen, konzentrisch oder zu kleinen, glänzenden Schuppen verwachsenen Nädelchen, ll. in W., A., Ä., Aceton u. h. Bzl. Ebenfalls eine starke zweibasische S. Die sauren Alkalisalze sind in A. wl. Das saure Anilinsalz krystallisiert aus A. in perlmutterglänzenden, feinen, flachen Prismen vom F. 188—189°. (Patentbl. 19. 67. DRP. 98522. 24/3. 97.)

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann, Ober-Elsafs, *Verfahren zur Darstellung von m-Nitro- und p-Nitro-o-anisidin.* Entgegen den Angaben von MÜHLHÄUSER (LIEBIG's Ann. 207. 242—43) entstehen bei der Nitrierung von o-Acetanisidid mit Salpeters. mit oder ohne Zusatz von Essigs. zwei Mononitro-o-acetanisidide: Das *p*- und das *m-Nitroacet-o-anisidid:*



bezw.



mit dem F. 153—154°, bezw. 131—132°. Durch Verseifung des Nitrierprod. erhält man ein Gemisch von *p*- u. *m-Nitro-o-anisidin*, die dadurch voneinander getrennt werden

dafs man das Gemisch in der Hitze in 25%ig. Schwefels. l. u. sodann in W. gießt; dabei fällt das p-Nitroanisidin aus, während das m-Derivat in Lsg. bleibt. Die beiden Nitroanisidine sollen zur Darst. von Farbstoffen verwendet werden. — Das so gewonnene *p-Nitro-o-anisidin* zeigt den F. 139—140°, das *m-Nitro-o-anisidin* hat sich mit dem von CAHOURS (LIEBIG's Ann. **74**. 301) durch Reduktion von Binitroanisol dargestellten Nitroanisidin als identisch erwiesen (F. 117—118°). Aus dem p-Derivat wurde durch Elimination der Amidogruppe das *m-Nitroanisol* (F. 37—38°) u. durch Reduktion das *p-Diamidoanisol* gewonnen; aus dem m-Derivat wurde das *p-Nitroanisol* (F. 51—52°) erhalten. (Patentbl. **19**. 624. DRP. 98637. 5/10. 97.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Heteroxanthin.* Nach Patent Nr. 96925 wird das (7) Methyl-(2,6)-dichlorpurin durch Behandlung mit verd. Alkali in (7)-Methyl-(6)-oxy-(2)-chlorpurin übergeführt u. aus letzterem durch Erhitzen mit Salzs. Heteroxanthin dargestellt. Man verfährt einfacher, wenn man das Methyldichlorpurin gleich der Behandlung mit Salzs. unterwirft, wobei in einer Operation beide Chloratome gegen Hydroxyl ausgetauscht werden. (Patentbl. **19**. 624. DRP. 98638. 17/10. 97. — Zus.-Pat. zu 96925. 11/3. 97.; vergl. C. **98**. II. 236.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Triacetondiamin und Triacetonalkadiamin.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phoron hat GUARESCHI das Triacetonamin erhalten, und zwar in der Weise, dafs er Phoron mit Ammoniak schüttelte und nach beendigter Lsg. des Phorons das überschüssige Ammoniak durch Erwärmen zur Verdunstung brachte. Es wurde nun gefunden, dafs, wenn man bei der Einw. des Ammoniaks auf das Phoron eine Erwärmung des Reaktionsprod. vermeidet, zunächst *Triacetondiamin* von der Zus.:

$$NH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$$

entsteht, also ein Körper, der eine den in dem Patent Nr. 97501 beschriebenen Hydroxylaminderivaten des Phorons analoge Konstitution besitzt. Das Ammoniak lagert sich demnach in derselben Weise an, wie das Hydroxylamin. Der Körper scheint identisch zu sein mit dem von HEINTZ (LIEBIG's Ann. **203**. 336) durch Einw. von Ammoniak auf Aceton-Schwefelkohlenstoffllsg. erhaltenen Triacetondiamin. Durch Reduktion des Triacetondiamins (z. B. mit Natriumamalgam) gelangt man zum *Triacetonalkadiamin*:

$$NH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2,$$

das bei 106° schmilzt u. identisch ist mit dem nach der Patentschrift Nr. 97501 aus den Hydroxylaminderivaten des Phorons durch Reduktion entstehenden Triacetonalkadiamin. Das Triacetonalkadiamin soll als Ausgangsprod. zur Herstellung von Alkaloiden und Riechstoffen dienen. (Patentbl. **19**. 641. DRP. 98705. 26/11. 96. — Zus.-Pat. zu 97501. 22/11. 96.; vergl. C. **98**. II. 527.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde.* Aromatische Aldehyde sind bislang noch nicht direkt nach der FRIEDEL-CRAFTS'schen Rk. erhalten worden, was seinen Grund in der Nichtexistenzfähigkeit des Ameisenchlorids hat. Es wurde nun gefunden, dafs eine Mischung von Kohlenoxyd und Salzs. bei Ggw. von Kupferchlorür sich bei der FRIEDEL-CRAFTS'schen Rk. wie naszierendes Ameisensäurechlorid verhält:

$$CO + HCl = HCO \cdot Cl,$$

und dafs demnach bei Ggw. eines aromatischen KW-stoffes, sowie von Aluminiumchlorid aromatische Aldehyde entstehen; die Rk. verläuft offenbar im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_6 + Cl \cdot COH = HCl + C_6H_5 \cdot CHO.$$

Leitet man z. B. in eine Mischung von Toluol, Aluminiumchlorid und Kupferchlorür bei einer Temperatur von 60—70° trockenes Kohlenoxyd und gasförmige

Salzsäure, so entsteht der bekannte *p-Methylbenzaldehyd* (Kp. 204°). — In die entsprechenden Aldehyde wurden ferner o-, m- und p-Xylol und Mesitylen übergeführt. Der *Aldehyd*, $C_6H_3(CH_3)^1(CH_3)^3(CHO)^4$, sd. bei 226°; das Phenylhydrazon, fast weiße Blättchen, F. 90,5°. Der *Aldehyd*, $C_6H_3(CH_3)^1(CH_3)^2(CHO)^4$, sd. bei 215—216°. Der *Aldehyd*, $C_6H_3(CH_3)^1(CHO)^2(CH_3)^4$, sd. bei 220°; das Phenylhydrazon, wenig gefärbte Blättchen, F. 86°. Der *Aldehyd*, $C_6H_2(CH_3)^1(CHO)^2(CH_3)^3(CH_3)^5$, siedet bei 237°. (Patentbl. **19**. 641. DRP. 98706. 29/5. 97.)

J. D. Riedel, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Salicylacet-p-phenetidid*. Salicylessigs., $C_6H_4(COOH)\cdot(OCH_2COOH)$, die durch ein von LIMPACH aufgefundenes Verf. (Patent Nr. 93110; vergl. C. **97**. II. 1016) für technische Zwecke zugängig geworden ist, wird in weiterer Ausbildung des dem Patent Nr. 82105, bezw. 83538 (vgl. C. **95**. II. 742 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 803, bezw. C. **95**. II. 1103 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 951) zu Grunde liegenden Erfindungsgedankens mit p-Phenetidin auf ca. 120° erhitzt, indessen nur so lange, als eine entnommene Probe in kohlensauren Alkalien sich völlig klar löst, da bei längerem Erhitzen oder schneller noch bei erhöhter Temperatur das in Alkalien völlig unl. Diphenetidid der Salicylessigs. sich bildet. Das Salicylacet-p-phenetidid:

$$C_6H_4{<}^{COOH}_{OCH_2CO\cdot NHC_6H_4OC_2H_5},$$

krystallisiert in Nadeln, die bei 182° schm.; es ist in W., A. u. Ä. schwer, in h. A. leichter l. u. wird beim Erwärmen mit Alkalien in seine Komponenten gespalten.

Klinische Verss. haben ergeben, daſs das Salicylacet-p-phenetidid, sowie sein in W. ll. Natriumsalz bei Ischias günstigere und besonders promptere Wirkung hat, als die bisher angewendeten Antipyretica. (Patentbl. **19**. 642. DRP. 98707. 20/11. 97.

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von p-Dinitrodibenzyldisulfosäure aus p-Nitrotoluol-o-sulfosäure*. Läſst man auf eine Lsg. von p-nitrotoluol-o-sulfosaurem Natron bei Ggw. einer genügenden Menge unterchlorigsaurer Salze Alkalilauge bei einer Temperatur von ca. 60—80° einwirken, so unterbleibt die B. der bekannten gelben Farbstoffe (Sonnengelb, Curcumin, Dinitrosostilbendisulfos.) vollständig, und es scheidet sich in beinahe quantitativer Ausbeute eine krystallin. Verb. aus, welche sich als *p-dinitrodibenzyldisulfosaures Natrium* erwiesen hat. An Stelle von unterchlorigsauren Salzen können auch andere in alkal. Lsg. wirkende Oxydationsmittel, wie z. B. unterbromigsaure Salze oder Persulfate, verwendet werden. Das p-dinitrodibenzyldisulfosaure Natrium bildet nach dem Umkrystallisieren aus h. W. farblose, glänzende Nadeln oder Blättchen. Es zers. sich erst bei weit über 300° unter schwacher Verpuffung. Die wss. Lsg. ist farblos, ebenso die Lsg. in konz. Schwefels. Bildet ein wl. kryst. Ba-Salz. Durch Einw. von sauren Reduktionsmitteln wie Zinnchlorür und Salzs., entsteht die auch in kochendem W. äuſserst schwerlösl. *p-Diamidodibenzyldisulfosäure*. Die Dinitrodibenzyldisulfos. hat sich als sehr wertvolles Ausgangsmaterial zur Darst. von Stilbenfarbstoffen erwiesen.

Die von BENDER als Nebenprod. bei der Darst. von Dinitrosostilbendisulfosäure nach dem Verf. des Patentes Nr. 79241 (vergl. C. **95**. I. 720 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 402) in geringer Menge erhaltene Substanz, die er ebenfalls als Dinitrodibenzyldisulfos. betrachtet, dürfte nach den Eigenschaften, die dieser Autor von dem Kaliumsalz in dem Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 422 angiebt, bereits ein Umwandlungsprod. der Dinitrodibenzyldisulfos. gewesen sein. (Patentbl. **19**. 642. DRP. 98760. 6/7. 97.)

Schluſs der Redaktion: den 17. Okt. 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. **Nr. 19.** **9. November.**

Apparate.

Paul Fuchs, *Temperatur-Korrektionstafeln für aräometrische Messungen und über Beziehungen zwischen Dichtigkeit und Prozentgehalt von Lösungen.* Die vom Vf. mitgeteilten Tabellen zur Reduktion aräometrischer Messungen auf Normaltemperatur werden im Anschluſs an die Korrektionstafeln für H_2SO_4, HNO_3, HCl und NH_3 (S. 638) veröffentlicht. Sie beziehen sich auf Aceton, Äthylacetat, Äthyläther, Äthylbenzol, Ameisensäure, Amylacetat, Anilin, Benzol, Chloroform, Glycerin, Methylalkohol, Nitrobenzol, Petroleum, Terpentinöl, Toluol, Xylol und auf Lgg. von KCl, KNO_3, NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, NH_4HCO_3, NH_4Cl und $CaCl_2$. Die Anordnung der Tafeln ist hier insofern verändert worden, als die Korrektionswerte der verschiedenen Temperaturdifferenzen gegen die Normaltemperatur eingetragen sind u. letztere nicht zum Ausgangspunkt der Rechnung gemacht wird. Den Korrektionstafeln nach Prozentgehalt sind auſserdem Tabellen beigegeben, welche den Zusammenhang zwischen Dichtigkeit und Gewichtsprozenten einer wss. Lg. erkennen lassen. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 909—14. 4/10.) MEYER.

A. G. Vernon Harcourt, *Über eine passende Form eines Trockenrohres* (Fig. 61). Eine GAY-LUSSAC'sche Bürette wird mit einer Einschnürung des weiteren Rohres versehen. Darauf legt man ein gröſseres Stück Bimsstein u. darüber kleinere Stücke, die man mit konz. Schwefels. übergieſst. Das engere Rohr dient zum Einleiten der Luft. Wenn das Volum der Schwefels. sich durch Aufnahme von W. beträchtlich vermehrt hat, gieſst man die S. durch das enge Rohr ab und füllt frische S. durch das weite Rohr zu. (British Assoc. [Section B]. Bristol Meeting; Chem. News **78**. 156. 23/9.) BODLÄNDER.

G. Freyss, *Rührvorrichtung mit Laboratoriumsturbine für geschlossene Gefäſse.* — Die Vorrichtung besteht (Fig. 62 und 63) aus dem die Rührerspindel *a* dicht umgebenden Rohre *e*, welches einerseits durch den Stopfen d^1 luftdicht mit dem Rührgefäſse verbunden, anderseits in den Boden eines weiteren Mantels *f* derart hineingeschmolzen ist, daſs ein Hohlraum zur Aufnahme einer Sperrfl., z. B. Hg, entsteht. In diesen Hohlraum ragt ein mit der Spindel durch einen Stopfen g^1 luftdicht verbundenes Rohr *g*, daſs sich, nachdem der Hohlraum bis zur genügenden Höhe mit Sperrfl. beschickt und der Rührapp. in Thätigkeit gesetzt ist, in dieser Fl. und mit der Spindel ohne praktisch bemerkbare Reibung dreht und das Gefäſs in leicht verständlicher Weise luftdicht abschlieſst. — Der App. wird von F. HELLIGE & Co., Freiburg i/B., angefertigt. (Chem.-Ztg. **22**. 806. 28/9.) v. SODEN.

Paul Fuchs, *Über Siedepunktsreduktionstafeln auf Normaldruck und Thermometer mit Temperatur und Spannkraftsteilungen von Dämpfen.* Vf. giebt für eine Reihe von organischen Fll., nämlich für Aceton, Äthylalkohol, Anilin, Benzol, Methylalkohol, Monobrombenzol, Monochlorbenzol und m-Xylol Siedepunktsreduktionstafeln. Dieselben umfassen das Druckintervall von 710—780 mm u. geben die Siedepunktstemperaturen für ganze Millimeter an. Diese Tabellen dienen zur Reduktion beobachteter FF. auf Normaldruck, und um die Reinheit der genannten Fll. durch die Feststellung des F. bei jedem gerade herrschenden Barometerdrucke sofort feststellen

zu können. Demselben Zwecke dient ein vom Vf. konstruiertes Thermometer (Fig. 64), welches neben einer Temperaturskala (rechts in der Figur für Benzol eingerichtet), links die korrespondierenden Tensionen des Dampfes aufgetragen enthält. Bei der Reinheitsprüfung hätte man den F. des zur Prüfung vorliegenden Bzls. mittels dieses Thermometers festzustellen und zu vergleichen, ob sich der neben der beobachteten Temperatur befindliche Druckwert mit dem am Barometer beobachteten auf 0° reduzierten deckt. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 869—71. 20/9.) MEYER.

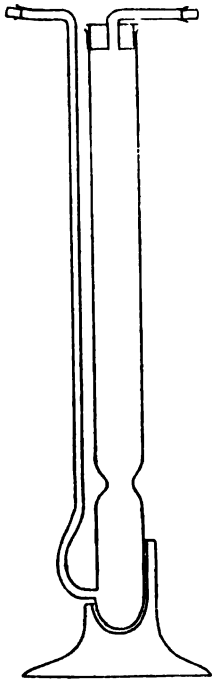


Fig. 61.

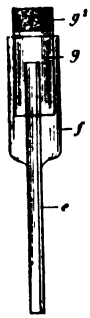


Fig. 62.

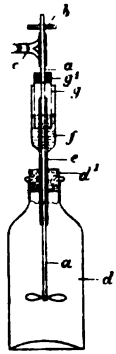


Fig. 63.

Fig. 64.

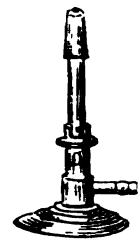


Fig. 65.

Max Kaehler u. **Martini**, *Über einige neue Laboratoriumsapparate. 1. Trockenkästen nach Kaehler für konstante Temperaturen.* Der App. soll da verwendet werden, wo Gas nicht vorhanden ist. Die Erhitzung des Innenraumes geschieht durch ein am Boden des Kastens angebrachtes Röhrensystem. Als Wärmequelle dienen zwei Petroleumlampen, die je nach der Größe der Brenner eine konstante Temperatur von 90—150° erzeugen. Die Verbrennungsgase werden durch Doppelwände abgeleitet und kommen mit dem Inneren des Kastens nicht in Berührung. Innere Dimensionen: 16 cm Höhe, 22 cm Tiefe, 25 cm Länge. — *2. Rührapparate nach Kaehler für Motor- und Handbetrieb.* Die um ihre Achse beweglichen Rührstäbe sind mit zwei oder mehreren sich gegenüberstehenden ca. 2,5 cm breiten Flügeln versehen, die durch Vor- und Rückbewegung eine sehr kräftige Durchschüttelung herbeiführen. — *3. Universalgestelle, gleichzeitig als Reagierglasgestell, Trichter- und Kolbenträger zu benutzen.* Zu dem gebräuchlichen Reagierglasgestell tritt eine beiderseitige Verlängerung des oberen Brettchens, die für je 2 Trichter von 6—7 cm Diameter Platz bietet. Ferner sind eine Anzahl Stäbe beigegeben, die in der Mitte eine von zwei Rinnen durchzogene Wulst tragen. Diese Stäbe dienen zur Aufnahme von Kolben. — *4. Acetylen-Bunsenbrenner.* (Fig. 65.) Der Brenner zeigt am Oberteil des

Rohres eine sich verengende Kappe, wodurch das Zurückschlagen verhütet wird. Die Düse zum Austritt des C_2H_2 hat eine entsprechende Öffnung. (Bezugsquelle: MAX KAEHLER u. MARTINI, Berlin W.) (Z.f.angew.Ch. **1898**, 905—6. 27/9. Berlin.) HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Felice Garelli, *Das Zinnbromid als Lösungsmittel bei kryoskopischen Bestimmungen.* (Gaz. chim. ital. **28**. II. 253—61. — C. **98**. II. 617.) FROMM.

Giuseppe Bruni, *Über Erscheinungen des physikalischen Gleichgewichtes in Gemischen isomorpher Stoffe.* F. W. KÜSTER hat gezeigt, daſs die Kurve der Erstarrungspunkte isomorpher Gemische mit der Geraden zusammenfällt, welche die Erstarrungspunkte der reinen Substanzen verbindet. Er hat daraus geschlossen, daſs isomorphe Mischungen keine festen Lsgg. sind, daſs auf sie also die von VAN'T HOFF aufgestellten Lösungsgesetze nicht anwendbar sind, hat aber später auf Grund dieser Gesetze Molekulargewichtsbestimmungen an isomorphen Gemischen auszuführen gesucht. Der Vf. unternimmt es, den Nachweis zu führen, daſs die Kurve der isomorphen Mischungen nicht im Widerspruch mit den Forderungen der Theorie steht. Die Abweichung der Kurve von der geraden Linie ist in den meisten Fällen sehr beträchtlich. Wo, wie in den Mischungen von Phenanthren mit Carbazol (140°) und mit Anthracen (117°) die FF. der Komponenten weit auseinander liegen, verläuft die Kurve weit oberhalb der geraden Linie, wo die Differenzen, wie zwischen Diacetylmonobrom- und Diacetylmonochlorhydrochinon, nur klein, 1,84°, sind, verläuft die Kurve weit unterhalb der geraden Linie. Die Abweichungen von der geraden Linie ändern sich ziemlich regelmäſsig mit den Differenzen der FF. Bei mittlerer Gröſse dieser Differenz, wie zwischen Naphtalin und β-Naphtol, 39,73°, fällt die Schmelzpunktskurve nahezu mit der geraden Linie zusammen. Der Vf. hat von verdünnten festen Lsgg. von Naphtalin in β-Naphtol mit 0,6—6 Molekülprozenten Naphtalin die FF. bestimmt und gefunden, daſs sie ebensowohl mit der Formel von KÜSTER wie mit der Theorie der festen Lsgg. im Einklang stehen. Die Molekulardepression des β-Naphtols beträgt 112,5°. Die Lsgg. des Naphtalins in β-Naphtol zeigen eine konstante Molekulardepression von ca. 56°, woraus geschlossen werden könnte, daſs das Naphtalin im β-Naphtol doppeltes Molekulargewicht besitzt. Wo die Formel von KÜSTER gröſsere Abweichungen von der Theorie von VAN'T HOFF ergeben würde, folgen die FF. der Mischungen nicht der KÜSTER'schen Regel, sondern zeigen Abweichungen bis zu 28,39°. (Da das Naphtalin sowohl in dem festen, als in dem fl. β-Naphtol gel. ist, kann aus der Gefrierpunktserniedrigung nicht ohne Kenntnis des Verteilungsverhältnisses das Molekulargewicht des Naphtalins erschlossen werden. Es würde sich, wenn hier überhaupt die Theorie der festen Lsgg. Geltung hätte, ein Molekulargewicht ergeben, das weit kleiner ist, als der kleinste mögliche Wert. Der Vf. hat zudem nur die Erniedrigung des F. der höher schmelzenden Komponente berücksichtigt, ohne quantitativ zu zeigen, wie die Erhöhung des F. einer niedriger schm. Verb. durch isomorphe Mischung mit einer höher schm. Verb. mit der Theorie der festen Lsgg. in Einklang zu bringen ist. Ref.)

Die Regel von KÜSTER läſst sich theoretisch nicht begründen. Nur das folgt aus der Phasenregel, daſs die Erstarrungstemperaturen isomorpher Mischungen eine kontinuierliche Reihe zwischen den FF. der Komponenten bilden müssen. KÜSTER hat angenommen, daſs, wenn die Kurve mit der geraden Linie zusammenfällt, die Komponenten vollkommen isomorph sind, so daſs die Mischung homogen erstarrt. Der Vf. zeigt an Mischungen von Naphtalin u. β-Naphtol, die streng der KÜSTER'schen Regel folgen, daſs die Erstarrung nicht homogen erfolgt, sondern daſs zuerst Krystalle von höherem F. sich ausscheiden. Man kann, wie BECKMANN gezeigt hat,

die Erniedrigung Δ des F. einer festen Lsg. aus der Differenz der Konzentrationen in der Fl. C_l und festen Lsg. C_s nach der Gleichung berechnen:

$$C_l - C_s = \frac{m \Delta w}{0{,}02\, T^2}.$$

Wenn, wie KÜSTER annimmt, die Mischung homogen erstarrt, C_l also gleich C_s ist, dürfte sich der F. eines Bestandteils auf Zusatz des zweiten nicht ändern. Thatsächlich findet KÜSTER sehr angenäherte Homogenität nur dann, wenn die FF. beider Bestandteile nahe aneinander liegen. Die Abweichungen in anderen Fällen hält der Vf. für genügend, um den Satz aufzustellen, daſs die isomorphen Mischungen immer vollständig der allgemeinen Theorie von VAN'T HOFF über feste Lsgg. folgen. (Vgl. BODLÄNDER, N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **12**. 52; C. **98**. II. 746.) (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **7**. 138—45. 4/9.) BODLÄNDER.

J. M. van Bemmelen, *Die Absorption. II. Abhandlung. Die Bildung der Gels und ihre Struktur.* In seiner vorigen Abhandlung (Z. anorg. Ch. **13**. 283; C. 97. I. 314) definierte Vf. die Koagulation oder Gelbildung als eine fortschreitende Trennung der Kolloidteilchen von der Fl., in welcher sie entstehen, wobei sie noch halbflüssig sind und eine gröſsere Beweglichkeit besitzen. Vf. nahm an, daſs sich diese Kolloidteilchen mit Wassermolekülen — wenn auch nicht chemisch — verbinden u. sich zu einer zellenartigen Membran anordnen. Vf. nannte dieses Gebilde eine Micelle u. nahm weiter an, daſs diese Micellen ein zusammenhängendes Maschenwerk oder Netz bilden, worin eine gröſsere oder kleinere Menge Fl. eingeschlossen ist, die jedoch in schwächerem Grade absorbiert ist, als das mit der Micelle verbundene W. — Die vorliegende Abhandlung erörtert in ausführlicher Weise B. und Struktur der Gels, soweit sich aus den bisherigen Erfahrungen Schlüsse ziehen lassen, zugleich mit Berücksichtigung der in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten von QUINCKE, BÜTSCHLI u. KRAFFT. Hier soll nur eine kurze Inhaltsübersicht gegeben werden. 1. Einleitung. — 2. Trennung einer Lsg. in zwei Schichten. — 3. Die Abscheidung von amorphen Stoffen. — 4. Die Gelbildung. — 5. Die Sichtbarkeit der Struktur. — 6. Der Gel bildet keine chemische Verb. — 7. Die Überführung der Gels in Gels einer anderen Fl. Die Permeabilität. — 8. Die Auspreſsbarkeit. — 9. Die Austrocknung der Gels unter abnehmender Dampfspannung. — 10. Aufquellung der eingetrockneten Gels. — 11. Die Gels, welche wenig oder nicht wieder aufquellen. — 12. Das Entstehen von mit Luft gefüllten Hohlräumen bei der Austrocknung. — 13. Differenz des Lichtbrechungsvermögens der Bestandteile des Gels. — 14. Zusammenfassung: Die Gelbildung ist die Trennung einer Lsg. anfänglich in zwei Fll., wovon die eine (*a*) einen gröſseren Zusammenhang (Viskosität) hat als die andere (*b*) und ein Gewebe bildet, welches teilweise die zweite absorbiert hält, teilweise einschlieſst. Durch verschiedene Ursachen: 1. Einfluſs einer dritten Substanz, 2. die Zeit, 3. die Verdampfung von *b*, geht *a* kontinuierlich in den festen Zustand über und bildet schlieſslich eine glas- oder hornartige Substanz. Die Erscheinung der Überführung der Gels in einen Gel mit einer anderen Fl., ihre osmotischen Eigenschaften, die Quellbarkeit, Auspreſsbarkeit, das Entstehen von Hohlräumen, der auf kontinuierliche Weise von Temperatur und Dampfdruck abhängige Gang der Verdampfung der Fl. (W., A. u. s. w.) beim Eintrocknen und bei der Wiederabsorption dieser Fl., alle diese Erscheinungen lassen sich mit der Annahme, eines zusammenhängenden Gewebes einer amorphen Substanz vereinbaren. (Z. anorg. Ch. **18**. 14—36. 8/10. [31/5.] Leiden. Anorgan. Lab. d. Univ.) MEYER.

de Forcrand, *Thermische Untersuchung des Natriumsuboxyds und Natriumdioxyds.* Das Natriumsuboxyd, Na_2O, zers. in Ggw. von H_2O unter lebhafter Rk. nach der Gleichung:

$$Na_2O + 2H_2O = 3NaOH + H.$$

Aus den kalorimetrischen Untersa., welche im Mittel für diese Rk. den Wert +97,78 Cal. ergaben, folgt die Bildungsgleichung:

$$Na_2 \text{ (fest)} + O \text{ (gasf.)} = Na_2O \text{ fest} \cdots\cdots +101{,}76 \text{ Cal.}$$
$$\text{oder } Na_2 \text{ (fest)} + O_2 \text{ (gasf.)} = Na_2O_2 \cdots\cdots +67{,}62 \text{ „}$$

Beim Lösen von Natriumdioxyd in HCl ergiebt sich eine Wärmeentw. von +41,81 Cal. Hieraus folgt die Bildungsgleichung:

$$Na_2 \text{ (fest)} + O_2 \text{ (gasf.)} = Na_2O_2 \text{ (fest)} \cdots\cdots +119{,}79 \text{ Cal.}$$

für Natriumoxydul wurde von Beketoff die folgende Bildungswärme festgestellt:

$$Na_2 \text{ (fest)} + O \text{ (gasf.)} = Na_2O \text{ (fest)} \cdots\cdots +100{,}40 \text{ Cal.}$$

Aus den obigen Daten ergiebt sich, dafs, wenn das Natriumsuboxyd leichter oxydierbar ist als das Natriumoxydul und sogar als das Natrium, diese Erscheinung nur seinem physikalischen Zustand zuzuschreiben ist. Denn dieser poröse Körper bietet eine grofse Angriffsfläche dar, und die Rk. findet sofort in der ganzen Masse statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 514—16. [10/10*.].) Hesse.

G. **Massol**, *Thermische Daten über Isoamylmalonsäure. Vergleich mit der isomeren Suberonsäure.* Durch Einw. von Isoamyljodid auf Natriummalonsäureester wird die *Isoamylmalonsäure*, F. 98°, Lösungswärme: —2,5 Cal. (174 g in 4 l W.) erhalten. Neutralisationswärme:

$$C_9H_{14}O_4 \text{ (gel.)} + KOH \text{ (gel.)} = C_9H_{13}O_4K \text{ (gel.)} \cdots\cdots +13{,}90 \text{ Cal.}$$
$$C_9H_{13}O_4K \text{ (gel.)} + KOH \text{ (gel.)} = C_9H_{12}O_4K_2 \text{ (gel.)} \cdots\cdots +13{,}95 \text{ Cal.}$$
$$C_9H_{14}O_4 \text{ (gel.)} + 2KOH \text{ (gel.)} = C_9H_{12}O_4K_2 \text{ (gel.)} \cdots\cdots +27{,}95 \text{ Cal.}$$

Das neutrale K-Salz wird erst durch mehrtägiges Erhitzen auf 130—135° im H-Strom wasserfrei erhalten. — Lösungswärme des neutralen, wasserfreien K-Salzes: +6,44 Cal. (250 g in 8 l W.). Bildungswärme des festen, neutralen K-Salzes:

$$C_9H_{14}O_4 \text{ (fest)} + 2KOH \text{ (fest)} = C_9H_{12}O_4K_2 \text{ (fest)} + 2H_2O \text{ (fest)} \cdots\cdots +46{,}69 \text{ Cal.}$$

Ein Vergleich dieser Zahl 46,69 mit der für Suberons. ermittelten Zahl von +44,76 Cal. zeigt, dafs der acidimetrische Wert der Isoamylmalons. gröfser ist, als derjenige der isomeren Suberons. Ein ähnliches Resultat wurde beim Vergleich der SS. mit C_4 und C_5 der Oxalsäurereihe erhalten. In allen Fällen entwickelt die normale S. weniger Wärme, als die isomere, nicht normale S. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 526—27. [10/10*.].) Hesse.

Anorganische Chemie.

J. H. **van't Hoff**, *Über die zunehemnde Bedeutung der anorganischen Chemie.* Der Gedankengang dieses auf der 70. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte zu Düsseldorf gehaltenen Vortrages ist ungefähr folgender: Die Trennung des Gesamtgebietes der Chemie in einen „organischen" und in einen „anorganischen" Teil ist schon im 17. Jahrhundert, u. zwar zunächst in dem Sinne ausgesprochen worden, dafs die organische Chemie sich mit den Vorgängen im Organismus, die anorgan. mit der toten Materie zu beschäftigen habe. Mit fortschreitender Erkenntnis ist dann die organische Chemie zur „Chemie der Kohlenstoffverbb." geworden. Diese Definition ist eine äufserliche; will man die unterscheidenden Merkmale der organischen und der anorganischen Chemie charakterisieren, so mufs man Ziel und Methode beider Disziplinen verfolgen. Während die Bestrebungen der anorganisch-chemischen Forschung im Abbau komplizierterer Verbb. zu einfacheren gipfelte, findet die organische Forschung in der Synthese ihre höchsten Triumphe, während das Wesen anorganischer Verbb. durch qualitative und quantitative Zus. meist eindeutig bestimmt ist, wird das Studium organischer Verbb. durch die Erscheinung

der Isomerie kompliziert. Demgemäfs unterscheiden sich auch die auf beiden Gebieten befolgten Forschungsmethoden. — Wenn im Anfang dieses Jahrhunderts durch die mächtigen Impulse, die sie mit dem Grundsatz von der quantitativen Unwandelbarkeit der Materie erhalten, die quantitativ-anorganische Forschung dominierte, so tritt bald darauf die organische Chemie immer mehr in den Vordergrund. Das überwältigende Thatsachenmaterial, welches hier in rastloser Arbeit zu Tage gefördert wird, findet seine Klärung mit der Entwickelung der Strukturchemie, der Konstitutionsformel. Die glänzenden Erfolge, die, mit dieser Entwickelung Hand in Hand gehend, die Synthese organischer Verbb. gezeitigt hat, haben uns jedoch dem höchsten Ziele organischer Forschung, der Erkenntnis u. Erklärung der Lebenserscheinungen, wenig näher gebracht, und zwar liegt das nach Ansicht des Vortragenden in der Natur der Konstitutionsformel begründet, welche als starres Gebilde höchstens einen bewegungslosen Zustand repräsentieren kann, wie er beim absoluten Nullpunkt gedacht wird, bei dem sämtliche Lebensäufserungen erloschen sind.

Inzwischen hat die anorganische Forschung von verschiedenen Seiten befruchtende Anregung erfahren, welche zum Teil auch auf die organ. Chemie ihre Rückwirkung äufsern mufs. Überraschende neue Entdeckungen wie die Kohlenoxydmetallverbb., die Stickstoffwasserstoffs., die Auffindung einer Reihe neuer Elemente in der Atmosphäre, sind gemacht worden. Mit der Anwendung der Elektrizität als Arbeitsquelle sind auf präparativem und analytischem Gebiete glänzende Erfolge gezeitigt worden, von denen die Arbeiten MOISSAN's, sowie die CLASSEN's u. anderer Elektro-Analytiker Zeugnis ablegen. Hierzu kommt die Anwendung der Elektrolyse im grofsen, insbesondere die elektrolytische Abscheidung der Metalle.

Gerade diese Anwendung der Elektrizität steht nun im innigsten Zusammenhang mit der neuesten Entwirkung der anorganischen Chemie überhaupt, wie sie von der aufblühenden physikalischen Chemie angebahnt wird. Der Vortragende hebt einige besonders wichtige Probleme hervor, welche mit Hilfe der Übertragung der beiden Grundsätze der Wärmelehre auf chemisches Gebiet theoretisch und experimentell bearbeitet worden sind. In erster Linie das Affinitätsproblem. Als Mafs der Affinität wird erkannt die Maximalarbeit, welche ein Rk. leisten kann und als einwurfsfreies Prinzip der Reaktionsvoraussagung ergiebt sich der Satz: Eine Umwandlung geht nur dann vor sich, falls sie eine positive Arbeitsmenge zu leisten vermag; ist diese Arbeitsmenge negativ, so kann die Umwandlung nur im umgekehrten Sinne vor sich gehen, ist sie Null, so ist sie überhaupt unmöglich. Diese „Umwandlungsarbeit" läfst sich bekanntlich bei gegebener Reaktionsgleichung aus den thermischen Daten der bei der Rk. figurierenden Verbb., resp. Elemente berechnen. Weiterhin ist das Eintreten „chem. Gleichgewichts" bei solchen Rkk., welche sich durch gleichzeitige Eintreten der entgegengesetzten Rk. nur zum Teil vollziehen, aus der Umwandlungsarbeit berechenbar, u. das so gewonnene Resultat ist in vielen Fällen der experimentellen Bestätigung zugänglich gewesen. Dasselbe gilt von dem Einfluſs, welchen Temperatur, Druck u. Mengenverhältnisse auf die Verschiebung des Gleichgewichtes ausüben. Die auf diesem Gebiete ausgeführten Unterss. (VAN'T HOFF, ROOZEBOOM, MEYERHOFFER u. a.) zeigen die Möglichkeit, nicht nur die Existenzbedingungen irgend einer Verb. — beispielsweise eines Hydrates oder Doppelsalzes — festzulegen, d. h. die Grenzpunkte, zwischen denen ein solches System überhaupt möglich ist, zu erkennen, sondern auch alle dazwischen liegenden Verhältnisse klar zu übersehen u. alle überhaupt zwischen den gegebenen Bestandteilen möglichen Verbb. zu erhalten. Die Resultate solcher Arbeiten werden in erster Linie der anorganischen Chemie zu gute kommen, da einerseits der grofse Formenreichtum der organischen Verbb., anderseits die besondere Trägheit organischer Umwandlungen derartigen Unterss. nicht gerade günstig sind. — Eine weitere Frucht der Anwendung der Wärmelehre sind die sog. osmotischen Methoden zur Molekulargewichtsbest. gel. Substanzen. Sie haben gelehrt,

dafs die Elektrolyte in wss. Lsg. in eigentümlicher Weise gespalten sind. Die hierauf begründete Theorie der elektrolytischen Dissociation ist wiederum ein mächtiger Impuls für Unterss. gewesen, welche unmittelbar die anorganische Forschung gefördert haben. — Zum Schlufs weist der Vortragende darauf hin, dafs auch die organische Chemie die neugewonnenen theoretischen Anschauungen wird verwerten können. Die Umwandlungen, welche sich z. B. unter der spaltenden Einw. der Enzyme vollziehen, wie sie besonders die Arbeiten von E. Fischer, Tammann, Duclaux und Hill kennen gelehrt haben, dürften, im Lichte der Lehre vom chemischen Gleichgewicht betrachtet, zu bemerkenswerten neuen Gesichtspunkten und zu Folgerungen führen, welche neue Aussichten für die organische Synthese eröffnen dürften. (Z. anorg. Ch. **18**. 1—13. 8/10. [22/9.*].) Meyer.

R. Metzner, *Über einige Verbindungen des Selens und Tellurs.* Über den Hauptinhalt dieser Arbeit wurde bereits früher (vgl. C. **96**. II. 572; **97**. I. 154. 220. 357; **97**. II. 327. 406; **98**. II. 255. 328) berichtet. Nachzutragen sind folgende Darlegungen: Löst man *selenige Säure* in Schwefelsäuremonohydrat in der Wärme, so scheidet sich beim Abkühlen wieder selenige S. aus. Nimmt man aber mit Schwefelsäureanhydrid gesättigte Schwefels., so wird bei 50° eine gröfsere Menge seleniger S. gel., und läfst man die Lsg. unter Luft- und Feuchtigkeitsabschluſs erkalten, so entsteht ein *Selenigsäuresulfat*, $SeO_2 \cdot SO_3$, schöne, zerfliefsliche Nadeln, welche an der Luft nicht rauchen. Bildungswärme:

$$SeO_2 + SO_3 = SeO_2 \cdot SO_3 \cdots +4{,}3 \text{ Cal.}$$

Telluroxyfluoride. Bei der Behandlung von telluriger S. mit reiner Fluorwasserstoffs. werden reichliche Mengen gel. Beim Eindampfen erhält man eine sirupöse, beim Abkühlen krystallinisch erstarrende Fl. Wird diese M. in Fluorwasserstoffs. mit 43,6% Anhydridgehalt gel. u. auf —20° abgekühlt, so scheiden sich nach einigen Stunden durchsichtige Krystalle eines *Telluroxyfluorids*, $2TeF_4 \cdot 3TeO_2 \cdot 6H_2O$, aus, welches beim Erhitzen sich nach der Gleichung:

$$2TeF_4 \cdot 3TeO_2 \cdot 6H_2O = 5TeO_2 + 8HF + 2H_2O$$

zers. — In der sirupösen Fl., aus welcher sich das vorstehende Oxyfluorid ausgeschieden hat, befindet sich noch ein zweites *Telluroxyfluorid* von der Zus. $TeF_4 \cdot TeO_2 \cdot 2H_2O$ in Lsg. Dasselbe wird durch erneutes Abkühlen u. Reiben der Gefäfswände ausgeschieden. Beim Erhitzen zers. dieses Oxyfluorid nach der Gleichung:

$$TeF_4 \cdot TeO_2 \cdot 2H_2O = 2TeO_2 + 4HF.$$

Durch W. wird das Oxyfluorid unter B. von Tellurigsäurehydrat zers., es ist l. in mit HNO_3 angesäuertem W. — Leitet man in die Fl., aus welcher die Oxyfluoride sich ausgeschieden haben, reine HF bei —23° ein, so trübt sich die Fl. und wird bei —70° krystallinisch. Bei Erhöhung der Temperatur auf —28° wird nicht alles gel., es bleiben Krystalle, wahrscheinlich Tellurchlorid, ungel.

Verbb. des Tellurdichlorids mit anderen Chloriden: *Tellurphosphordoppelchlorid*, $2TeCl_4 \cdot PCl_5$, entsteht beim Auflösen von PCl_5 in geschmolzenem Tellurchlorid, orangegelbe, zerfliefsliche Krystalle, welche beim Erhitzen zers. werden. Man kann sie sublimieren in Gefäfsen, welche vorher mit Dämpfen von PCl_5 angefüllt sind.

Tellursäure. Die Lösungswärme des Tellursäurehydrats, $TeO_3 \cdot 3H_2O$ ist:

$$TeO_3 \cdot 3H_2O + \text{aq.} = TeO_3 \text{ gel.} \cdots -3{,}35 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme des Monohydrats ist wegen der geringen Löslichkeit nicht bestimmbar. — Die Sättigungswärme der Tellurs. durch KOH ist:

$$TeO_3 \text{ (gel.)} + KOH \text{ (gel.)} = \text{Neutrales K-Tellurat (gel.)} \cdots +15{,}678 \text{ Cal.}$$

Tellursulfat. Anwendung desselben zur Bestimmung des Tellurs. Doppelsulfate. Das *Tellursulfat*, $2TeO_2 \cdot SO_3$, wird bei Einw. eines Gemenges von HNO_3 u. H_2SO_4 auf Te und Verdampfen der Lsg. in Form von borsäureähnlichen Blättchen gewonnen. Das sehr beständige, nicht hygroskopische Tellursulfat wird bei 440° gar nicht, bei 500° sehr wenig zers. Beim Erhitzen in Vakuum findet schnellere Zers. statt. — Mittels des Tellursulfats läßt sich eine *Trennung des Selens vom Tellur* ausführen: Aus einer Fl., in welcher beide Elemente enthalten sind, werden beide bei Einw. von SO_2 in Ggw. von HCl gefällt. Zur Trennung werden beide unter Anwendung eines Überschusses von H_2SO_4 gel., wie oben für Te beschrieben ist. Es entsteht Tellursulfat, während Se kein Sulfat bildet. Beim Calcinieren wird letzteres, ohne daß Te verflüchtigt wird, entfernt. — *Kaliumtellurdoppelsulfat*, $2(TeO_2SO_3)(KHSO_4) \cdot 2H_2O$, entsteht bei Zusatz von K-Sulfat zu einer Lsg. des Tellurigsäuresulfats in verd. H_2SO_4 u. Verdampfen der vom ausgeschiedenen Kaliumdisulfat abfiltrierten Lsg. — *Ammoniumtellurdoppelsulfat*, $(2TeO_2SO_3)(NH_4 \cdot HSO_4) \cdot 2H_2O$, entsteht in ähnlicher Weise. — *Tellurseleniat.* Selens. verbindet sich wie H_2SO_4 mit der tellurigen S. unter B. von Tellurseleniat, $2TeO_2 \cdot SeO_3$. — Tellurige S. l. sich auch in Tellursäurehydrat. Beim Eindampfen der Lsg. wird *Telluritellurat*, $2TeO_2 \cdot TeO_3$, gewonnen.

Bildungswärme des Tellursulfats:

$$2TeO_2 + SO_3 \text{ (fest)} = 2TeO_2 \cdot SO_3 \text{ (fest)} \cdots\cdots +29{,}82 \text{ Cal.}$$

(Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 203—88. 2/10.) HESSE.

H. van Erp, *Über Salzauswitterungen an Mauern.* Vf. bespricht kurz mit Litteraturangabe die Arbeiten anderer Autoren über diesen Gegenstand und berichtet, daß die von ihm untersuchten Mauersalze sich meist aus mehr oder weniger verwittertem Natriumcarbonat oder Natriumsulfat zusammensetzten; Nitrate und Nitrite fanden sich nur selten, ihr Auftreten ist offenbar von der Ggw. von Fäkalsubstanzen abhängig. Eine quantitative Analyse einer sehr reinen, bei 120° getrockneten Probe ergab folgende Zahlen: In W. unl. 10,8, SO_4 11,6, CO_3 40,5, Na 36,7 %. Danach enthielt sie ungefähr fünfmal mehr Carbonat als Sulfat. Vf. teilt noch die Analyse eines Mauersalzes mit, das in dem Kolonialmuseum in Harlem unter der Tapete gefunden wurde, dasselbe erwies sich als chemisch reines $Na_2SO_4 + 10H_2O$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 296—99. 14/10. [15/7.]. Harlem.) ROTH.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Calciumnitrids.* Bei Einw. von N auf kryst. Ca in der Kälte findet keine Rk. statt. Erhitzt man aber das Ca in Nickelschiffchen im N-Strom, so bildet sich *Calciumnitrid*, Ca_3N_2, durchsichtige, hellbraune Krystalle, F. ca. 1200°, D^{17}. 2,63. Das Nitrid wird beim Erhitzen im H-Strom unter B. von NH_3 u. Calciumhydrür reduziert, Chlor zers. es sehr energisch, bereits in der Kälte, Br desgl., J wirkt dagegen erst beim Erhitzen ein. An der Luft verbrennt das Calciumnitrid unter Erglühen, Schwefeldampf wirkt bei 500° unter B. von geschmolzenem Schwefelcalcium, Phosphordampf bei Kirschrotglut unter B. von Calciumphosphid ein. Bor und Si sind bei 1000° ohne Einw. Erhitzt man das Nitrid mit Kohle auf 800°, so findet keine Rk. statt, dagegen entsteht beim Erhitzen von Calciumnitrid mit Kohle mittels eines Stromes von 950 Amp. u. 45 Volt Calciumcarbid. Na, K u. Mg sind bei Rotglut im Vakuum ohne Einw. Verd. HCl, H_2SO_4 und HNO_3 wirken auf das Nitrid in der Kälte ein unter B. von Ca- und NH_3-Salzen. Dagegen sind sehr konz. SS. ohne Einw. Beim Erhitzen des Calciumnitrids mit absol. A. im Rohr entsteht nach der Gleichung:

$$6C_2H_5OH + Ca_3N_2 = 3(C_2H_5O)_2Ca + 2NH_3$$

Ammoniak und Calciumäthylat. Chloräthyl wird durch das Nitrid bei Dunkelrotglut langsam zers., wobei $CaCl_2$ u. Methan entstehen. Kaltes W. wird von Calciumnitrid

unter B. von NH_3 und $Ca(OH)_2$ sehr energisch zerlegt. Vf. weist darauf hin, daſs diese Rk., wenn das Ca aus Kalk technisch im elektrischen Ofen darstellbar ist, dazu dienen kann, das Problem, NH_3 aus dem Luftstickstoff zu gewinnen, zu ermöglichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 497—501. [10/10*.].) HESSE.

B. H. Paul und **A. J. Cownley**, *Absorption von Kohlensäure durch Magnesia.* In einigen pharmazeutischen Präparaten, die calcinierte Magnesia enthalten sollten, wurden beträchtliche Mengen Magnesiumcarbonat gefunden. Es entstand die Frage, ob die offizinelle Magnesia usta so schnell Kohlens. aus der Luft anziehe, daſs dadurch der groſse Gehalt der Präparate erklärt werden könne. Die Bestimmungen erfolgten unter Messung des aus den Präparaten durch Salzs. entwickelten Gases. Käufliche Proben von calcinierter Magnesia enthielten 0,62—1,65% CO_2. Lieſs man die Proben vier Tage an der Luft liegen, so nahmen sie 2% CO_2 u. 38% W. auf. Eine zehn Jahre in einem nicht sehr dicht verschlossenen, zuweilen geöffneten Gefäſs aufbewahrte Probe enthielt 3,38% CO_2. Wenn man sie fünf Tage an der Luft liegen lieſs, nahm sie noch 4,96% CO_2 auf. Die alte wasserhaltige Probe absorbierte also CO_2 aus der Luft schneller als frische Proben. Jedenfalls nimmt bei üblicher Aufbewahrung die calcinierte Magnesia nur langsam CO_2 auf, so daſs man annehmen muſs, daſs für die Herstellung eines Präparates, das mehr als 5% CO_2 enthält, nicht nur calcinierte Magnesia, sondern daneben ungeglühter Magnesit verwendet worden ist. (Pharm. Journ. **61**. 389—90. 8/10.) BODLÄNDER.

Guido Gigli, *Über die Wirkung des Kohlensäureanhydrids auf Eisencyankalium.* Nach FRESENIUS kann man die Ggw. von *Cyankalium* im *Ferrocyankalium* daran erkennen, daſs gasförmige CO_2, welche auf Ferrocyankalium nicht einwirken soll, aus der Lsg. Cyanwasserstoff frei macht. Vf. hat im Gegensatz hierzu beobachtet, daſs man beim Dest. einer CO_2-gesättigten reinen Ferrocyankaliumlsg. ebenfalls Blausäure im Destillat erhält, während sich ein grünlicher Nd. abscheidet, welcher wahrscheinlich identisch ist mit dem bei der Einw. von Schwefels. auf Ferrocyankalium gebildeten $K_2Fe[Fe(CN)_6]$. Läſst man diesen Nd. in der Fl., so ist die Zers. durch CO_2 stets unvollkommen, und schreitet nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht fort, filtriert man ihn dagegen ab, so macht die CO_2 aus dem Filtrat stets neue Mengen Blaus. frei. Die Wirkung der CO_2 auf Ferrocyankalium ist demnach von der der H_2SO_4 nicht prinzipiell verschieden. (Chem.-Ztg. **22**. 775—76. 21/9. Pisa. Univ.-Lab.) MEYER.

Hanns Freiherr v. Jüptner, *Beiträge zur Lösungstheorie von Eisen und Stahl.* (Schluſs zu S. 854.) Vf. kommt weiterhin rechnerisch zu folgenden Schlüssen: Eisen und Stahl enthält je nach Kohlenstoffgehalt und Temperatur verschiedene polymere Eisencarbide von der allgemeinen Formel: C_nFe_{3n}. Ein und derselbe Stahl enthält bei höheren Temperaturen (also auch im gehärteten Zustande bei gewöhnlicher Temperatur) einfacher zusammengesetzte Eisencarbide als bei niederer Temperatur (resp. nach langsamem Erkalten). Die Berechnung ergiebt für höhere Temperaturen (d. h. also auch für gehärteten Stahl) eine mit dem Kohlenstoffgehalte wachsende Molekulargröſse des Eisencarbids. Dieses Resultat ist jedoch für Stahl mit mehr als etwa 1% Kohlenstoff wegen beginnender Dissociation des Carbids unsicher und wahrscheinlich unrichtig. (Österr. Z. Berg-Hütt. **46**. 591—92. 10/9.) MEYER.

Percy Williams, *Über die Darstellung und die Eigenschaften von Eisenchrom- und Eisenwolframdoppelcarbiden.* Wird ein Gemenge von 200 g Chromsesquioxyd, 200 g Eisen und 70 g Koks im Kohlentiegel 5 Minuten lang mittels eines Stromes von 900 Amp. u. 45 Volt erhitzt, so entsteht eine dem Ferrochrom ähnliche, krystallinische Metallkugel, welche beim Behandeln mit Königswasser ein *Eisenchromcarbid*, $3Fe_3C \cdot 2Cr_3C_2$, prismatische Krystallnadeln, D^{19}. 7,22, giebt. Die nicht mag-

netische Verb. ritzt Glas, aber nicht Bergkrystall, Cl wirkt bei Rotglut leicht, Br und J sehr langsam ein. Das Carbid oxydiert sich in einem Luftstrom bei 500°, Wasserdampf wirkt in gleicher Weise ein. Gasförmige Hydracide und Lagg. derselben wirken allmählich auf das Carbid ein, HNO_3 und Königswasser sind ohne Einw. — *Eisenmolybdäncarbid*, $Mo_2C \cdot Fe_2C$, wird in analoger Weise durch Erhitzen von 130 g Molybdänoxyd, 300 g Fe und 50 g Koks gewonnen, eisengraues Krystallpulver, D^{18}. 7,47, welches in der Hitze von Cl, Br, J, gasförmigen und gel. Hydraciden angegriffen wird. Die Verb. ist nicht magnetisch, daneben entsteht auch ein magnetisches Prod. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 483—84. [3/10*.].) Hesse.

L. Prussia, *Untersuchungen über das Quecksilbercyanid.* Vf. stellt die folgenden Doppelverbb. des Quecksilbercyanids dar: $HgCl_2 \cdot Hg(CN)_2$, Oktaeder u. Prismen, sll. in W., $HgBr_2 \cdot Hg(CN)_2$, Prismen, wl. in W., $Hg(NO_3)_2 \cdot Hg(CN)_2$, krystallines Pulver, sll. in W., $Hg(C_2H_3O_2)_2 \cdot Hg(CN)_2$, Prismen, l. in A. Die Lsg. von Quecksilbercyanid zeigt keine elektrische Leitfähigkeit. Auch durch die Molekulargewichtsbestimmung wird erwiesen, daß das Quecksilbercyanid kein Elektrolyt ist. Zum gerichtlich-chemischen Nachweis des Quecksilbercyanids setzt Vf. dasselbe mit Kochsalz, besser Bromkalium, noch besser Jodkalium um und zerlegt das so gebildete Cyanalkali mittels Weins., die abgespaltene Blaus. wird abdestilliert u. in ammoniakal. Silbernitratlsg. aufgefangen. Sollte H_2S bei der Unters. zugegen sein, so wird derselbe, damit er die Silbernitratlsg. nicht verändert, vorher durch Brechweinstein und Weins. (in Bimssteinstücken) aufgefangen. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 113—22. 14/9. [11/6.] Perma. Univ.-Inst. f. pharm. Chem.) Fromm.

Ed. Defacqz, *Über ein neues Wolframjodid.* Erhitzt man Wolframhexachlorid mit flüssiger HJ 2 Stdn. lang auf 110°, so entsteht *Wolframtetrajodid*, WoJ_4. D^{15}. 5,2, unl. in W., Ä., Chlf., Terpentinöl, l. in absol. A. Das Jodid wird von H bei Dunkelrotglut reduziert, Cl ersetzt das J bei gewöhnlicher Temperatur, Brom bei 100°. W. zers. das Jodid langsam in der Kälte, schnell beim Kochen unter B. von braunem Oxyd und HJ. Wss. HCl u. H_2SO_4 zers. Wolframtetrajodid schnell in der Wärme, HNO_3 und Königsw. geben Wolframs. unter B. von freiem Jod. Wss. oder geschmolzenes KOH, Alkalicarbonate zers. das Jodid, geschmolzenes Kaliumdisulfat l. das Jodid unter Abspaltung von Jod. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 510—12. [10/10*.] Ecole supér. de Pharm. Lab. v. Moissan.) Hesse.

L. A. Hallopeau, *Über das krystallisierte Wolframdioxyd und über ein Wolframlithiumwolframat.* Die gewöhnliche Methode zur Darstellung des Wolframdioxyds: Reduktion der Wolframsäure durch H bei Dunkelrotglut, ergiebt nur amorphe Prodd. Erhitzt man aber Lithiumparawolframat im H-Strom $^3/_4$ Stde. lang bis zum Weichwerden des Glases, so erhält man nach dem Waschen mit sd. W., konz. HCl und sd. 20%iger Lithionlsg. ein metallisch glänzendes braunes Pulver von kleinen, anscheinend regulären Krystallen des *Wolframdioxyds*, WoO_2. Dasselbe wird von HCl, H_2SO_4 und von Alkalien weder in der Kälte, noch in der Wärme angegriffen. HNO_3 oxydiert es langsam zu Wolframs., beim Erhitzen im O-Strom verbrennt das Wolframdioxyd zu Wolframs. — Erhitzt man Lithiumparawolframat 1 Stde. lang mit Zinn in einem Porzellantiegel auf lebhafte Rotglut, behandelt die geschmolzene M. mit sd. W., konz. HCl und einer sd. 20%ig. Lithionlsg. und nochmals mit h. W., so erhält man ein blaues Krystallpulver von *Wolframlithiumwolframat*, $Li_2WoO_{15} = Li_2O \cdot WoO_2 + WoO_2 \cdot 3WoO_3$. Die blaue Farbe verwandelt sich allmählich in eine graue Färbung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 512—14. [10/10*.] Sorbonne, Allgem. Chem. Lab.) Hesse.

U. Antony und **A. Lucchesi**, *Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Ruthensulfat.* Durch SO_2 wird das Ruthenisulfat in erster Phase höchstwahrscheinlich reduziert:

$$Ru(SO_4)_2 + 2H_2O + SO_2 = RuSO_4 + 2H_2SO_4,$$

in zweiter Phase addiert das Ruthenosulfat SO_2 und bildet *Ruthenodithionat*, RuS_2O_6, sll. in W., unl. in A., hellgelb, pulverig, l. in SS. ohne Veränderung, welches bei 80° schon SO_2 bei höherer Temperatur SO_2 verliert und durch Permanganat in der Siedehitze zu Perruthens. oxydiert werden kann. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 139—42. 14/9. [4/8.] Pisa. Univ. Allgem. Chem. Lab.) FROMM.

Organische Chemie.

Zd. H. Skraup, *Über die Acetylierung mit Zuhilfenahme von Schwefelsäure.* Vf. erörtert zunächst die Prioritätsansprüche verschiedener Vff. betreffs dieser Modifikation und giebt dann folgendes an: Man thut gut, Schwefels. und Anhydrid gemischt zuzufügen. Häufig genügen schon sehr geringe Mengen Schwefels., z. B. erhält man *Tetracetylschleimsäurediäthylester* in einer Ausbeute von 97%, wenn man den Ester (200 g) mit 600 g Anhydrid und $^1/_{20}$ ccm Schwefels. versetzt. Die Temperatur steigt freiwillig auf 95°. (Monatshefte f. Chemie **19**. 458—60. 8/10. [14/7.*] Chem. Inst. der Univ. Graz.) POSNER.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Brom auf Propylbromid in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumbromid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 803—4. 5/10. — C. **98**. II. 596.) HESSE.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Brom auf Propylenbromid* $CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ *in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumbromid. Darstellung des 1,1,2-Tribrompropans* $CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr_2$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 805—7. 5/10. — C. **98**. II. 596.) HESSE.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Brom auf 1,1,2-Tribrompropan* $CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr_2$ *u. auf das Tribromhydrin*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, *in Gegenwart von Aluminiumbromid. Darstellung des 1,1,2,3-Tetrabrompropans*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHBr_2$. Ein Tl. des Inhalts dieser Arbeit ist bereits früher (S. 596) mitgeteilt worden. Nachzutragen ist, daſs das *1,1,2,3-Tetrabrompropan*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHBr_2$, auch durch Einw. von Br in Ggw. von $AlBr_3$ bei 50° auf das Tribromhydrin, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, erhalten werden kann und Kp_{17}. 138—140° hat. — Das durch weitere Bromierung von 1,1,2,3-Tetrabrompropan darstellbare *1,1,2,3,3-Pentabrompropan*, $CHBr_2 \cdot CHBr \cdot CHBr_2$, hat Kp_{17}. 165—175°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 807—10. 5/10. Sorbonne, Lab. v. FRIEDEL.) HESSE.

C. Montemartini, *Einwirkung von Chlor auf Isobutylessigsäure.* Isobutylessigsäure, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, liefert bei der Einw. von Chlor bei 100° im direkten Sonnenlicht neben mehrfach chlorierten SS. eine *Monochlorisobutylessigsäure*, welche in Gestalt ihres Äthylesters, Kp_{20}. 115—125°, isoliert wurde. Daſs dieser Monochlorisobutylessigs. die Formel $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ zukommt, kann dadurch erwiesen werden, daſs es gelingt, dieselbe durch Behandlung mit Cyankalium und darauffolgende Verseifung in *α-α-Dimethylglutarsäure*, $COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, identifiziert als Anilos., F. 145,5°, überzuführen. Da Vf. früher gezeigt hat, daſs Isobutters. und Isovalerians. analog reagieren, so kann man den Schluſs ziehen, daſs einbasische SS., welche die Gruppe $(CH_3)_2 \cdot CH$ enthalten, durch Chlor bei 100° im direkten Sonnenlicht stets in der : CH-Gruppe substituiert werden, gleichviel, wie weit diese Gruppe vom Carboxyl entfernt ist. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 290—95. 4/10. [25/8.] Rom. Chem. Pharm. Univ.-Inst.) FROMM.

Hugo Sinnhold, *Über Lichesterinsäure.* — Die über diese im isländischen Moos (Cetraria islandica) aufgefundene S. vorhandenen Arbeiten zeigen erhebliche Differenzen in ihren Resultaten, was den Vf. zu einer erneuten Unters. veranlaſste. Behufs Darst.

der S. wurde die feingeschnittene Droge mit Ä. extrahiert, die hieraus gewonnene dunkelgrüne schmierige M. in h. A. gel. und das h. Filtrat auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfernung des A. eingedampft. Durch Behandlung des alkoholfreien Rückstands mit Lg. wird die Hauptmenge des vorhandenen fetten Öles und Farbstoffs gel. und die zurückbleibende rohe Lichesterins. durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 40—50%ig. A. (Tierkohle zusetzen) und zuletzt aus Eg. gereinigt. Ausbeute ca. 0,2%. Die reine einbasische S. zeigt F. 124,5—125°, hat die Zus. $C_{18}H_{31}O_2 \cdot COOH$, bildet perlmutterglänzende rhombische Platten, ll. in h. Eg., h. Bzl., Chlf., A., zl. in PAe., Aceton, unl. in W. Sie wird weder von Permanganat noch Br angegriffen. — Salze: K-Salz weifse Nädelchen, Ammonsalz atlasglänzende Prismen, Ag- und Cu-Salz sind amorph. — Der *Methylester* bildet farblose Prismen F. 96—97°, *Äthylester* krystallisiert schwierig, F. 60°. — Durch 6-stündiges Kochen mit der 20-fachen Menge 10%ig. Kalilauge wird die Lichesterins. in *Lichesterylsäure* übergeführt:

$$C_{18}H_{31}O_2 \cdot COOH + 2KOH = C_{17}H_{33}O \cdot COOH + K_2CO_3.$$

Diese neue S. zeigt in ihren Lösungsverhältnissen und sonstigen Eigenschaften viel Ähnlichkeit mit der Lichesterins., hat jedoch aus A. und Eg. kryst. F. 83,5—84°, scheidet, in W. suspendiert, kein krystallinisches Ammonsalz ab und liefert in ammoniakal. Lsg. mit $CuSO_4$ sofort einen aus blauen Nadeln bestehenden Nd. Permanganat oder Br wirken nicht ein. Ag-Salz ist amorph. Mit HJ und amorphen P im Rohr auf 220—250° erhitzt geht die Lichesteryls. in ein dickes, geruchloses, s. reagierendes phosphorhaltiges Öl über. — Über die Konstitution der beiden untersS. konnte nichts bestimmtes ermittelt werden. (Arch. der Pharm. **236**. 504—522. 30/9. [26/7.] Leipsig, pharmakol. Univ.-Inst.) v. Sodes.

J. H. van't Hoff u. **F. B. Kenrick**, *Die racemische Umwandlung des Ammoniumdimalats.* Über den Inhalt der Arbeit ist bereits nach Kenrick (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1749; C. **97**. II. 475) berichtet worden. (Maandbl. naturw. **23**. 65 bis 72. 15/9.) Bodländer.

J. H. van't Hoff u. **H. M. Dawson**, *Die racemische Umsetzung des Ammoniumdimalats.* (Maandbl. naturw. **23**. 73—78. — C. **98**. I. 985.) Bodländer.

C. A. Lobry de Bruyn, *Über die Einwirkung von Wasser auf Dibromakrolein.* Im Anschluss an die Mitteilungen von Piloty und Stock (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1385; C. **98**. II. 178) berichtet Vf. über Verss., die, gemeinsam mit Adriani ausgeführt, zu einer Synthese des *Glycerinaldehyds* geführt haben. 0,6858 g Dibromakrolein wurden mit etwa 200 ccm W. in einem Kolben unter Schütteln am Rückflufskühler im Wasserbade erhitzt, dabei setzten sich 97% des Dibromakroleins in folgender Weise um:

$$CHBrCHBrCHO + 2H_2O = CH_2OHCHOHCHO + 2HBr.$$

Nach dem Reinigen und Eindampfen der klaren wss. Lsg. hinterblieb ein fast weifser sirupöser Rückstand, der Fehling'sche Lsg. schon in der Kälte reduzierte, mit essigsaurem Phenylhydrazin gelbbraune Nadeln vom ungefähren F. des Glycerosazons lieferte; nach mehrtägigem Stehen löfste sich der Sirup nicht mehr vollständig in W., wohl infolge der B. eines Polymerisationsprod. Vf. behält sich nähere Mitteilungen und experimentelle Beweise für die Richtigkeit seiner Annahme vor, da diese Unterss. im Anschluss an das Studium der Einw. von Alkalien auf Zucker wie andererseits der Vinylglykols. fortgesetzt werden sollen. In einer Fufsnote nimmt Vf. auf die während des Druckes seiner Arbeit veröffentlichten Mitteilungen von Wohl über den Glycerinaldehyd (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1796; C. **98**. II. 419) Bezug. (Rec. trav. chim. Bays-Bas **17**. 258—62. 14/10. [10/7.]. Amsterdam. Organ. Univ.-Lab.) Roth.

M. Fileti und **G. Ponzio**, *Umwandlung der Ketone in α-Diketone.* III. *Aliphatische Ketone*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2R$ (vgl. Gaz. chim. ital. **27**. I. 255; J. pr. Chem. [2] **55**. 186; C. **97**. I. 972). Durch Oxydation mit HNO_3 werden aus den Ketonen $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ (wenigstens aus denen, die bis neun Kohlenstoffatome enthalten) stets zwei α-Diketone gebildet, wenn die Ketone normale Struktur haben, dagegen nur ein α-Diketon, wenn die Struktur der Ausgangsketone tertiär ist; im letzteren Falle wird stets die Methylengruppe des normalen Alkyls zu Carbonyl oxydiert, nie die Methylengruppe des tertiären Alkyls. In der folgenden Tabelle sind die angewendeten Ketone u. die aus denselben erhaltenen Diketone einander gegenübergestellt:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3)_2$	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3)_2$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3)_2$	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3)_2$

Wie schon früher erwiesen, bilden sich gleichzeitig Dinitroalkyle von demjenigen Alkyl, dessen Methylengruppe zu Carbonyl oxydiert wird. Demgemäfs entstehen stets zwei Dinitroalkyle da, wo auch zwei Diketone sich bilden, ein Dinitroalkyl da, wo nur ein Diketon entsteht, so dafs man aus der Ggw. von ein oder zwei Dinitroalkylen auf die Anwesenheit von ein oder zwei Diketonen schliefsen kann. — Man erhält so aus *Äthylbutylketon* das Gemenge zweier Dioxime, FF. 168—170° u. 141 bis 144°, wohl Dioxime von *Acetylvaleryl* u. *Propionylbutyryl* (Formeln s. Tabelle) neben *Dinitrobutan* und *Dinitroäthan*. So entstehen aus *Äthylamylketon* das bereits bekannte *Acetylcaproyl*, Dioxim, F. 167—169°, Osazon, F. 117—118°, und *Propionylvaleryl*, Dioxim, F. 139—141°, Osazon, F. 96—97°, neben *Dinitropentan* u. *Dinitroäthan*. Dagegen erhält man aus *Äthylisoamylketon* nur *Dinitroäthan* und *Acetylisocaproyl*, dessen Dioxim bei 177—178° schm. (v. PECHMANN giebt 172—173° an), u. dessen Osazon bei 115° schm. Ebenso entsteht aus *Äthylisohexylketon* nur *Dinitroäthan* und *Acetylisoamylacetyl*, dessen Dioxim bei 169—170°, dessen Osazon bei 133 bis 134° schm. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 262—68. 4/10. [Juli.] Turin. Univ. Allgem. Chem. Lab.) FROMM.

G. Ponzio und **A. de Gaspari**, *Einwirkung von salpetriger Säure auf fette Ketone*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2R$. Bei der Einw. von salpetriger Säure auf die Ketone $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2R$, bilden sich stets zwei Isonitrosoketone, wenn die Ketone normaler Struktur sind, dagegen nur ein Isonitrosoketon, wenn die Ketone ein tertiäres Alkyl enthalten; im letzteren Falle wird stets die Methylengruppe des normalen, nie die des tertiären Alkyls in die Gruppe $:C:NOH$ verwandelt. Die Einw. von salpetriger S. verläuft also analog der Einw. von HNO_3. In der folgenden Tabelle sind die angewendeten Ketone und die aus ihnen erhaltenen Isonitrosoketone einander gegenübergestellt:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	$CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$	$CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$	$CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	$CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3)_2$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3)_2$ $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3)_2$

Die Struktur der erhaltenen Isonitrosoketone wird durch die Einw. von N_2O_4 und die Spaltung der hierbei entstehenden Acyldinitroalkyle ermittelt. So geben z. B. die isomeren Isonitrosoketone:

$$CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot CH_2R \text{ und } CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot R$$

durch N_2O_4 die zwei Acyldinitroalkyle:

$$CH_3 \cdot C(N_2O_4) \cdot CO \cdot CH_2R \text{ und } CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(N_2O_4) \cdot R,$$

welche durch Hydrolyse spaltbar sind in $COOH \cdot CH_2R$ u. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ einerseits und $CH_3 \cdot CH(N_2O_4)$ und $CH(N_2O_4)_2R$ andererseits. Die so darzustellenden Dinitroalkyle können aber über ihre Kaliumverbb. leicht getrennt werden. — Alle Ketone werden im folgenden mittels Amylnitrit und HCl umgesetzt; die Formeln sind in der obigen Tabelle vereinigt. — *Äthylpropylketon* liefert zwei isomere Isonitrosoketone, welche in Dinitroäthan und Dinitropropan gespalten, durch Hydroxylamin in die bereits bekannten *Dioxime* von *Acetylbutyryl* und *Dipropionyl*, FF. 162 bis 166° und 152—159°, und über diese in die gleichfalls bekannten *Phenylosazone*, F. 135—136° und F. 160—161°, übergeführt werden können. — *Äthylbutylketon*, $Kp_{742,8}$. 147—148°, aus norm. Valerylchlorid und Zinkäthyl liefert zwei Isonitrosoketone, die bei der N_2O_4-Spaltung in Dinitrobutan und Dinitroäthan verwandelt werden. — *Äthylamylketon*, $Kp_{757,8}$. 169—170°, aus Zinkäthyl und Caproylchlorid liefert zwei isomere Isonitrosoketone, welche in Dinitropentan u. Dinitroäthan übergeführt werden können. — *Äthylisoamylketon*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, $Kp_{744,3}$. 163—163,5°, aus Isobutylessigsäurechlorid u. Zinkäthyl, bildet mit salpetriger S. *Isonitrosoäthylisoamylketon*, $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, welches durch Hydroxylamin in das bereits bekannte Acetylisocaproyldioxim, F. 177—178°, u. über dieses in das entsprechende gleichfalls bekannte Diphenylosazon, F. 115°, übergeführt werden kann. Mit Phenylhydrazin liefert dieses Isonitrosoketon *β-α-Acetylisocaproylhydrazoxim*, $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Blättchen aus verd. A., F. 113—114°, welches durch alkoh. HCl zu *β-Acetylisocaproylhydrazon*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Nadeln aus A., F. 92—93°, gespalten wird. — Aus Isoamylessigsäure und PCl_5 erhält man *Isoamylessigsäurechlorid*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_2 \cdot COCl$, $Kp_{739,44}$. 168—169°, welches mit Zinkäthyl in *Äthylisohexylketon*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, $Kp_{746,83}$. 185°, übergeführt wird; dieses Keton bildet mit salpetriger S. *Isonitrosoäthylisohexylketon*, $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, das in Dinitroäthan verwandelt werden kann. Mit Hydroxylamin liefert das Isonitrosoketon *Acetylisoamyldioxim*, $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Nadeln aus A., F. 169—170°, welches über das Diketon in *Acetylisoamylacetyl(diphenyl)osazon*, $CH_3 \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Prismen aus verd. A., F. 133—134°, verwandelt werden kann. Mit Phenylhydrazin erhält man aus dem Isonitrosoketon *β-α-Acetylisoamylacetylhydrazoxim*, $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Blättchen aus A., F. 115—116°. (Gaz. chim. ital. 28. II. 269—79. 4/10. [Juli.] Turin. Univ. Allg. chem. Lab.) FROMM.

G. Ponzio und **O. Prandi**, *Über das Acetylcaproyl*. Aus norm. Hexyljodid, bereitet aus norm. Hexylsäureamid, und Natriumacetessigester wird *norm. Amylacetessigester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)COOC_2H_5$, $Kp_{739,44}$. 242—244°, bereitet, welcher, mit KOH verseift, durch salpetrige S. in das *Isonitrosoketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$, Blättchen aus PAe., F. 55—56°, übergeführt wird. Dieses Isonitrosoketon ist identisch mit der von HOLLEMAN als Isonitrosomethylhexylketon, $CH(NOH) \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$, beschriebenen und aus Methylhexylketon und HNO_2 erhaltenen Verb. Durch Behandlung mit H_2SO_4 erhält man aus dem Isonitrosoketon

nicht ohne Schwierigkeiten *Acetylcaproyl (2,3-Oktadion)*, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$, $Kp_{752,5}$. 172—173°. Mit Phenylhydrazin liefert das Isonitrosoketon das *α-β-Acetylcaproylhydrazoxim*, $CH_3 \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot C(NOH) \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$, Nadeln aus verd. A., F. 110°, welches durch alkoh. HCl in *α-Acetylcaproylhydrazon*, $CH_3 \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$, Blättchen aus A., F. 103—104°, übergeführt werden kann. Sowohl aus dem letztgenannten Hydrazon, als auch aus dem Diketon kann durch Phenylhydrazin das *Acetylcaproyl-(diphenyl)-osazon*, $CH_3 \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$, Prismen aus A., F. 117—118°, bereitet werden. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 279 bis 283. 4/10. [Juli.] Turin. Univ. Allgem. Chem. Lab.) FROMM.

B. Tollens, *Über die Kohlehydrate des Malzes und der Gerste mit besonderer Berücksichtigung der Pentosane, sowie über das Verhalten derselben bei der Malzbereitung, beim Maischprozesse und bei der Gärung.* Vf. giebt zunächst einen kurzen Überblick über den derzeitigen Stand unserer Kenntnisse von den Kohlehydraten der Gerste und des Malzes. Aufser den in W. l. Substanzen und solchen, welche erst durch den Brauprozefs l. werden und zusammen das sogen. Extrakt ausmachen, sind auch noch gewisse unl. Substanzen enthalten, welche im allgemeinen als Zellstoff bezeichnet werden; diese sind auch zum Teil in den Trebern vorhanden.

Vf. behandelt nunmehr das Vorkommen der ersten Gruppe von Kohlehydraten in der Gerste, welche in die Würze übergehen: Stärke, Rohrzucker, Raffinose, Maltose und die typischen Hexosen, ferner die dextrinartigen, zur Stärke in naher Beziehung stehenden Amylane (vgl. C. O'SULLIVAN, Chem. News **44**. 258; C. **82**. 53. 170); er erwähnt die Isolierung des *Galaktoxylans*, $C_{11}H_{20}O_{10}$, aus der Gerste durch LINTNER und DÜLL (Z. f. angew. Ch. **1891**. 538; C. **91**. II. 799), die Ggw. von arabinoseliefernden Substanzen und die Entdeckung des *Lävosins* durch TANRET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **5**. 730; C. **91**. I. 499). — Natürlich sind die gleichen Stoffe, welche in der Gerste vorhanden sind, zum Teil auch im Malze; durch den Keimprozefs haben dieselben auch eine Veränderung erfahren. Vf. geht auf die Zus. des Malzes näher ein und erörtert hierbei die Angaben über das Vorkommen von Rohrzucker und die B. desselben im Malze. Raffinose wurde darin nicht nachgewiesen. Die Umwandlungsprodd. der Stärke werden kurz gestreift.

Von unl. Körpern in Gerste und Malz wird die Cellulose besprochen (Hydrocellulose, Hemicellulosen). Zu den Hemicellulosen gehören Substanzen, welche beim Erhitzen mit verd. Schwefels. zu Dextrose und Galaktose invertiert und als Hexosane bezeichnet werden. Nur einige hier in Betracht kommende gehören zu den Pentosanen. Bevor Vf. zur Betrachtung der letzteren übergeht, erwähnt er noch die die Ligninreaktion (mit Phloroglucin und HCl) liefernden Substanzen und deren Übergang in Furfurol bei der Dest. mit HCl, bezw. in Arabinose oder Xylose bei der Hydrolyse durch verd. H_2SO_4 oder HCl (J. f. Landw. **1897**. 171; Landw. Vers.-Stat. **39**. 425; C. **92**. I. 340; II. 942). Die Muttersubstanzen der Pentosen sind unterschieden durch die Art ihrer Spaltungsprodd. (Arabane und Xylane, welche Arabinose, bezw. Xylose liefern). Aufser den Pentosen geben auch Furfurol die Glykurons., sowie eine Reihe von Oxydationsprodd. der Kohlehydrate. Hierzu gehören die Oxycellulosen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1061; C. **94**. I. 23. 1080) (Furfuroide von CROSS und BEVAN). Es wurde jedoch auch nachgewiesen, dafs pflanzliche Gewebe bei der Hydrolyse neben Arabinose und Xylose eine beträchtliche Menge sirupöser Substanzen liefern, welche aus anderen Pentosen (vielleicht Ribose, Lyxose etc.) bestehen, sowie auch aus Glykuronsäure neben anderen Oxydationsprodd. von Kohlehydraten. Die von CROSS, BEVAN und SMITH für diese Substanzen angenommene Formel $C_5H_8O_3 \cdot O_2 \cdot CH_3$ hält Vf. für nicht sehr wahrscheinlich. Die Gerste enthält ca. 9—10% Pentosane.

Vf. erörtert die Fragen: 1. Wie sich die Pentosen während der Keimung der Gerste verhalten. Nehmen sie teil an der Atmung u. werden dabei weniger? Oder

nehmen sie zu infolge der Oxydation der Hexosane oder Hexosen, welche dadurch um ein C-Atom ärmer werden? — 2. Wie viel von den Pentosanen geht in die Bierwürze über, und wie viel bleibt davon in den Trebern? — 3. Welche Rolle spielen die Pentosane bei der Gärung? — Was die erste Frage anlangt, so ist Vf. u. Glaubitz zu dem Resultate gekommen, daſs die in der Gerste enthaltenen Pentosane während der Keimung in keiner Weise vermindert werden; zu gleichem Resultate gelangten Cross u. Bevan, sowie Chalmot. Malz enthält die ganze Menge der Pentosane der Gerste, aus der es bereitet wurde. Die Pentosane sind auch bei der Atmung während der Malzbereitung nicht beteiligt, sondern hierbei werden entweder Pentosane erst gebildet, oder es entstehen die Oxydationsprodd., welche Furfurol liefern. Dies läſst sich jedoch nicht sicher entscheiden, denn die Zunahme an diesen Körpern ist so gering, daſs sie vielleicht auch auf kleine Versuchsfehler zurückzuführen ist. Möglich auch, daſs die Pentosane aus Stärke u. Zucker neu gebildet werden in gleichem Maſse, als die anfangs vorhandenen veratmet werden, so daſs ein gewisser Gleichgewichtszustand vorhanden ist. — ad. 2. wurde festgestellt, daſs die Hauptmenge der Pentosane des Malzes in den Trebern verbleibt; nur $^1/_4$—$^1/_3$ dieser Malzbestandteile geht in die Würze über. Aus der Thatsache, daſs Pentosane (die sogar zum Teil schon in Pentosen übergegangen sind) in der Bierwürze enthalten sind, darf man aber nicht unmittelbar folgern, daſs sie auch im Biere vorhanden seien, wofür Vf. die Gründe anführt, die sich auf seine in Gemeinschaft mit Stone u. Schöne ausgeführten Unterss. stützen. (Schluſs folgt.) (The Journ. of the feder. Inst. of Brew. **1898**. Heft 6; Z. ges. Brauw. **21**. 555—57. 570—72.) Proskauer.

H. Umbgrove und **A. P. N. Franchimont**, *Das Propylnitramin, einige seiner Alkylderivate und ihre Isomeren, und die wahrscheinliche Existenz einer neuen Klasse von Isomeren der neutralen Nitramine.* In gleicher Weise, wie das Methyl- und Äthylnitramin (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 385; C. **98**. I. 373) läſst sich auch das *Propylnitramin* gewinnen. Als Ausgangsprod. diente das *Dipropyloxamid*, das nach den Angaben von Wallach (Liebig's Ann. **214**. 312) bereitet wurde. Es läſst sich leichter nitrieren, als das Diäthyloxamid, und bildet das *Dipropyldinitrooxamid* $(CONNO_2C_3H_7)_2$, unl. in W., swl. in k. A., ll. in Ä., groſse breite Tafeln, F. 44°. *Propylnitramin.* Dipropyldinitrooxamid wurde, gut gepulvert, in eine starke wss. Lsg. von NH_3 eingetragen, nach Beenden der Rk. und Verjagen des überschüssigen NH_3 wurde die Verb. des entstandenen Propylnitramins mit NH_3 mittels 20%ig. H_2SO_4 zerlegt. Propylnitramin, farblose Fl., F. —21°, D^{15}. 1,1046, ist schon von S. Thomas (Rec. trav. chim. Pays-Bas **9**. 68; C. **90**. II. 136) erhalten und in gleicher Weise beschrieben worden.

Vff. gingen nun zunächst daran, die von van Erp aufgestellte Regel über die Zers. gemischter aliphatischer Nitramine durch Alkalien an Alkylderivaten des Propylnitramins zu prüfen und benutzten zu diesem Zwecke das Äthylpropylnitramin, das sie durch Einw. von Jodpropyl auf die Kaliumverb. des Äthylnitramins darstellten. *Äthylpropylnitramin*, $C_2H_5C_3H_7NNO_2$, farblose Fl. von eigentümlichem Geruch, Kp_{17}. 108°, D^{15}. 1,028, giebt mit konz. H_2SO_4 die den neutralen aliphatischen Nitraminen charakteristische Rk. Neben dem Äthylpropylnitramin wurde in geringeren Mengen ein *Prod.* vom Kp_{20}. 65° isoliert, das auch mit konz. H_2SO_4 reagierte und daher als eines der Isomeren des Äthylpropylnitramins anzusehen ist. — **Einw. von KOH auf das Äthylpropylnitramin.** Dieselbe verlief unter B. von Propylamin, salpetriger S. und höchst wahrscheinlich von Acetaldehyd, der durch das Alkali verharzt wird. Demzufolge erweitern die Vff. die van Erp'sche Regel (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 1; C. **95**. II. 28) dahin: **die Zers. gemischter gesättigter aliphatischer Nitramine durch Alkali liefert HNO_2, das Amin des schwereren und den Aldehyd des leichteren an N gebundenen Radikals.**

Vff. glauben, aus ihren Verss. folgern zu müssen, daſs bei der Einw. von Jodalkyl auf die Silberverbb. der sauren Nitramine bei Ggw. von trockenem Ä. sich neben den normalen neutralen Nitraminen und ihren schon beobachteten Isomeren noch andere höchst unbeständige, vielleicht stereoisomere Körper bilden. So erhielten Vff. bei der Einw. von 60 g C_2H_5J auf 82 g der Silberverb. des Propylnitramins bei Ggw. von 500 g trockenen Ä. 3 Körper von der Zus. des Äthylpropylnitramins: a) das Äthylpropylnitramin selbst, b) das Isoäthylpropylnitramin und c) einen Körper, der sich bald in N, W., Acetaldehyd und Propylaldehyd zersetzte. *Isopropyläthylnitramin.* Ein Gemisch von 100 g der Silberverb. des Äthylnitramins mit 85 g Jodpropyl und 500 ccm trockenen Ä. wurde, nach 12 stündigem Stehen im Dunkeln, 6 Stunden im Wasserbade auf ca. 50° erwärmt, und die Reaktionsprodd. unter vermindertem Druck fraktioniert. Das so erhaltene nicht ganz reine Isopropyläthylnitramin verhielt sich bei der Behandlung mit Alkali wie die Isomeren des Äthylmethylnitramins, d. h. die Gruppe, die an den N gebunden, lieferte den Aldehyd. Vff. haben in ähnlicher Weise auch das *Isopropylmethylnitramin*, *Isodiäthylnitramin* und das *Isoäthylmethylnitramin* näher untersucht und hoffen, bald über die Isomerieverhältnisse der Nitramine nähere Mitteilungen machen zu können. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 270—86. 14/10. [Juli.]) Roth.

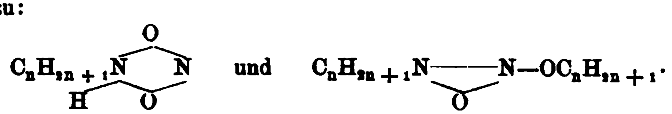
A. P. N. Franchimont und **H. Umbgrove**, *Einwirkung von Schwefelsäure auf aliphatische Nitramine und ihre Isomeren.* Im Anschluſs an frühere Unterss. haben Vff. die Einw. von 40%ig. H_2SO_4 a. auf saure Nitramine und ihre Metallverbb. — b. auf Propyläthylnitramin — c. auf die Isomeren der neutralen Nitramine studiert und dabei gefunden: I. Die Metallverbb. (Kalium-, Silber-, Quecksilberverb.) der aliphatischen sauren Nitramine reagieren gegen 40%ig. H_2SO_4 ganz in der gleichen Weise wie die freien Nitramine. Neutrale Nitramine, in denen der ersetzbare H durch ein Alkyl substituiert ist, das sich offenbar auch am N befindet, werden durch 40%ig. H_2SO_4 nicht angegriffen. Vff. schlieſsen daraus, daſs bei allen Metallverbb. der sauren Nitramine diese durch die H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, und ihr ersetzbarer H bei der Rk. eine Rolle spielt.

II. Da die Isomeren der neutralen Nitramine von 40%ig. H_2SO_4 schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen werden (leichter als die sauren Nitramine), so müssen sie eine andere Struktur besitzen, als letztere. Nach ihrer Bildungsweise enthalten die sauren Nitramine ihren ersetzbaren H (und ebenso die neutralen das Metall, resp. Alkyl) direkt an den N gebunden, während die Isomeren der neutralen Nitramine vielleicht folgendermaſsen:

$$C_nH_{2n+1}N{=}\underset{\overset{\|}{O}}{N}{-}OC_nH_{2n+1}$$

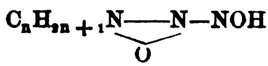
zusammengesetzt sind.

Oder ihnen kommen gemäſs den optischen Unterss. von Brühl folgende Formeln zu:



Die Langsamkeit, mit der die sauren Nitramine von 40%ig. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen werden, läſst sich vielleicht auch so erklären, daſs unter dem Einfluſs der H_2SO_4 sich der H vom N loslöst, an den O tritt und so einen Körper von der Struktur der neutralen isomeren Nitramine bildet (I. oder II.), der sich sogleich zersetzt.

I. $C_nH_{2n+1}N{=}\underset{\overset{\|}{O}}{N}{-}OH$

II. 

III. Die neutralen Isonitramine zersetzen sich mit Schwefels. in N_2O und je 2 Alkohole, von denen der eine, der sich von dem am N gebundenen Alkyl ableitet (wofern dieses kein Methyl ist), noch einen ungesättigten KW-stoff liefern kann. Auch die sauren Nitramine bilden mit Ausnahme des Methylnitramins sämtlich neben A. noch KW-stoffe.

Ähnliche Verhältnisse, wie bei den Nitraminen, sind auch bei anderen Derivaten des N, z. B. bei der Zers. der Hydrate des Tetraalkylammoniums, beobachtet worden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 287—95. 14/10. [Juli.].) ROTH.

J. Bonnefoi, *Über die Verbindungen des Lithiumchlorids mit Methylamin.* Wie NH_3 (S. 749) wird auch Methylamin von reinem, wasserfreiem LiCl schnell absorbiert unter B. von drei Verbb., deren Dissociations- und Bildungswärme vom Vf. untersucht wurden. Der physikalische Zustand des LiCl ist hierbei nicht gleichgültig. Um übereinstimmende Resultate zu erhalten, muſs man sehr poröse und voluminöse Salze anwenden. Dieselben können durch Einw. von NH_3 auf das Chlorid u. vollständiges Verjagen des NH_3 durch Erhitzen des Reaktionsprodd. im N-Strom gewonnen werden. — Die Lösungswärme des *Methylamins* ergab sich zu +12,05 Cal. beim Lösen von CH_3NH_2 in 2 l W. — *Lithiumchloridmethylamin*, $LiCl + CH_3NH_2$, entsteht bei Einw. von Methylamin auf LiCl oberhalb +65°, weiſse, poröse M. Lösungswärme in W. (6 l) = +6,66 Cal., woraus folgt:

$$LiCl\ (fest) + CH_3 \cdot NH_2 \cdot (gasf.) = LiCl + CH_3NH_2\ (fest) \cdots + 13{,}82\ Cal.$$

Aus den Dissociationstensionen (CLAPEYRON) berechnet sich derselbe Wert. — *Lithiumchloriddimethylamin*, $LiCl + 2CH_3 \cdot NH_2$, entsteht zwischen +40 u. +65°, Lösungswärme in W. (8 l) = +6,647 Cal., woraus folgt:

$$LiCl\ (fest) + 2CH_3NH_2\ (gasf.) = LiCl + 2NH_2CH_3 \cdots + 25{,}88\ Cal.$$
$$(LiCl + CH_3 \cdot NH_2)\ (fest) + CH_3 \cdot NH_2 = LiCl + 2NH_2CH_3 \cdots + 12{,}06\ Cal.$$

Lithiumchloridtrimethylamin, $LiCl + 3CH_3NH_2$, ist die gesättigte Verb., entsteht unter 40°. Eine Verb. mit $4NH_2 \cdot CH_3$ wurde **nicht** erhalten. Die Lösungswärme (8 l W.) ist +7,885 Cal., hieraus ergiebt sich:

$$LiCl + 3CH_3NH_2\ (gasf.) = LiCl + 3CH_3NH_2 \cdots + 36{,}69\ Cal.$$
$$(LiCl + 2CH_3 \cdot NH_2) + CH_3NH_2 = LiCl + 3CH_3NH_2 \cdots + 10{,}81\ Cal.$$

Aus diesen und den vorigen Unterss. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 771: C. **97**. I. 962 u. C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 367; C. **98**. II. 749) ergiebt sich, daſs die CLAPEYRON'sche Formel bei der Dissociation dieser Verbb. vollkommen anwendbar ist. Man muſs aber die Temperaturen sehr genau messen, den dissociierenden Körper auf konstante Temperaturen erhitzen und die Verss. mehrere Tage durchführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 516—19. [10/10*.].) HESSE.

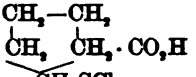
Arnoldo Piutti, *Einwirkung von Ammoniak auf Citrakonsäureanhydrid.* (Gaz. chim. ital. **28**. II. 147. — C. **98**. II. 762.) ARENDT.

Daniel Strömholm, *Über Quecksilberhaloiddoppelsalze organischer Basen.* Es wurde eine systematische Unters. aller möglichen Doppelsalze von Chloriden der organischen Basen mit Quecksilberchlorid vorgenommen. Bei den Sulfinchloriden ist der Typus $RCl \cdot 6HgCl_2$ der häufigste; höhere Quecksilberverbb. sind nicht beobachtet worden. Von niedrigeren Sublimatverbb. sind die Typen $2RCl \cdot HgCl_2$, $RCl \cdot HgCl_2$, $RCl \cdot 2HgCl_2$ und $RCl \cdot 3HgCl_2$ beobachtet worden. Vom *Trimethylsulfin* wurden die folgenden Doppelchloride dargestellt: $2(CH_3)_3SCl + HgCl_2$, groſse Prismen, F. 202 bis 203°, $(CH_3)_3SCl \cdot HgCl_2$, lange, feine Nadeln, F. 193°, $(CH_3)_3SCl \cdot 2HgCl_2$, lange Nadeln, F. 128°; $(CH_3)_3SCl + 6HgCl_2$, weiſses Krystallpulver, F. 174°. *Dimethyläthylsulfin* giebt die Doppelchloride $(CH_3)_2C_2H_5SCl \cdot HgCl_2$, F. 117—119°, $(CH_3)_2C_2H_5Cl \cdot 2HgCl_2$, F. 119—120,5°, und $(CH_3)_2C_2H_5SCl \cdot 6HgCl_2$, F. 200°. Vom *Methyldiäthyl-*

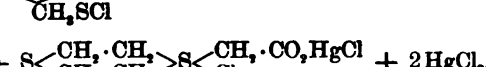
sulfin wurden erhalten $CH_3(C_2H_5)_2SCl \cdot HgCl_2$, F. 73°, $CH_3(C_2H_5)_2SCl \cdot 2HgCl_2$, F. 98 bis 99°, und $CH_3(C_2H_5)_2SCl \cdot 6HgCl_2$, F. 203°. Die Verbb. des *Triäthylsulfins* sind $(C_2H_5)_3SCl + HgCl_2$, F. 82°, $(C_2H_5)_3SCl + 2HgCl_2$, lange Prismen oder Blätter, F. 126—127°, u. $(C_2H_5)_3SCl \cdot 6HgCl_2$, F. 189—190°. Hier wie in den meisten anderen Fällen fehlen Salze zwischen dem mit 2 u. dem mit $6HgCl_2$. Insbesondere existiert nicht das von DEHN angegebene Salz mit $4HgCl_2$. *Methyläthylisopropylsulfin* bildet die Verbb. $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7SCl \cdot 2HgCl_2$, lange Prismen, F. 88,5°, u. $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7SCl \cdot 6HgCl_2$; zersetzt sich bei 208°. Vom *Methyläthylnormalpropylsulfin* wurden erhalten $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7SCl \cdot 2HgCl_2$, vierseitige, schiefwinklige Tafeln, F. 72—73°, und $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7SCl \cdot 6HgCl_2$, F. 169°. *Methyläthylisobutylsulfin* giebt $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_4H_9SCl \cdot HgCl_2$, F. 50—51°, $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_4H_9 \cdot SCl \cdot 3HgCl_2$, feine, voluminöse Nadeln, F. 77°, und $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_4H_9 \cdot SCl \cdot 6HgCl_2$, F. 147°. Das Salz mit $2HgCl_2$ wurde aus wss. Lsg. nicht erhalten. Von den Verbb. des *Methyläthylamylsulfins* krystallisiert das Salz $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_5H_{11} \cdot SCl \cdot 2HgCl_2$ in haarfeinen Nadeln, F. 83°; das Salz $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_5H_{11} \cdot SCl \cdot 6HgCl_2$ wurde nicht völlig rein erhalten. *Methyldiamylsulfin* giebt kein Salz mit 6 Mol. $HgCl_2$, sondern nur das Salz $CH_3(C_5H_{11})_2SCl \cdot 2HgCl_2$, F. 68 bis 70°. *Methyläthylhexylsulfin* giebt die Salze $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_6H_{13} \cdot SCl \cdot 3HgCl_2$, lange Nadeln, F. 79—80°, und das nicht völlig rein dargestellte Salz $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_6H_{13} \cdot SCl \cdot 6HgCl_2$. Vom *Methyldiisobutylsulfin* wurden erhalten $CH_3(C_4H_9)_2SCl \cdot 2HgCl_2$, wl., lange Nadeln, F. 103°, und $CH_3(C_4H_9)_2SCl \cdot 6HgCl_2$, F. 127°. Nur die höchsten Sublimatverbb. wurden dargestellt vom *Methyldinormalpropylsulfin* und vom *Methyldiisopropylsulfin*. Die Salze $CH_3(C_3H_7)_2SCl \cdot 6HgCl_2$ haben F. 121° u. 197°.

Diäthylendisulfidmethylsulfin giebt die Verb. $HgCl_2 + SC_4H_8S{<}^{CH_3}_{Cl} + 2HgCl_2$, glänzende Schüppchen, F. 198°, wl. in h. W., l. sich, wie alle Verbb., in denen ein $HgCl_2$ an S gebunden ist, nur langsam in einem grofsen Überschufs h. Salzs. Nicht völlig rein erhalten wurde die Verb. $HgCl_2 + SC_4H_8S(CH_3)Cl + 6HgCl_2$. Vom *Oxydiäthylendisulfidmethylensulfin* wurden dargestellt die Verbb. $OSC_4H_8S(CH_3)Cl \cdot 2HgCl_2$ und $OSC_4H_8S(CH_3)Cl + 6HgCl_2$, F. 230°. Mit Quecksilberbromid giebt *Triäthylsulfinbromid* das Doppelsalz $(C_2H_5)_3SBr + 6HgBr_2$, F. 169°. Quecksilberjodiddoppelsalze hat der Vf. nicht untersucht. Vom Quecksilbercyanid wurden nur Doppelsalze mit ein oder zwei Molekülen erhalten, aber keine höheren. *Methyldiäthylsulfin* giebt das ll. Doppelcyanid $CH_3(C_2H_5)_2SCN \cdot 2Hg(CN)_2$, F. 133—136°. *Triäthylsulfin* giebt nur das Doppelsalz $(C_2H_5)_3SCN \cdot 2Hg(CN)_2$, lange, feine Nadeln, ll. in W. und w. A., F. 158°. Daneben wurde noch das Doppelsalz $(C_2H_5)_3SCl \cdot 2Hg(CN)_2$ dargestellt; lange Nadeln, F. 100—101°. Das höchste Doppelcyanid des *Tetraäthylammoniums* hat die Formel $(C_2H_5)_4NCN \cdot 2Hg(CN)_2$, ll. in W. und A.

Die Thetinchloride geben aus neutraler Lsg. Salze des Typus $R_2S(CH_2CO_2HgCl)Cl \cdot 2HgCl_2$ und aus saurer Salze des Typus $R_2S(CH_2CO_2H)Cl \cdot 2HgCl_2$. Die Salze mit $6HgCl_2$ sind ll. in W. Vom *Dimethylthetin* hat die höchste Quecksilberchloridverb. nicht die früher angegebene, sondern die Formel $(CH_3)_2S(CH_2CO_2H)Cl + 6HgCl_2$. Aufserdem wurde erhalten das Salz $(CH_3)_2S(CH_2 \cdot CO_2 \cdot HgCl)Cl + 2HgCl_2$, lange Nadeln, F. 130°. Die Verb. $(CH_3)_2S(CH_2CO_2H)Cl + 6HgCl_2$ reagiert sauer u. hat F. 128°. *Methyläthylthetin* giebt das Doppelchlorid $CH_3 \cdot C_2H_5S(CH_2CO_2H)Cl \cdot 6HgCl_2$, *Diäthylthetin* das Salz $(C_2H_5)_2S(CH_2CO_2H)Cl \cdot 6HgCl_2$. Es wurden aufserdem die Verbb. dargestellt:



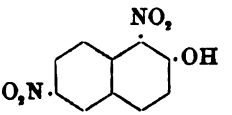
$+ 6HgCl_2$, ferner



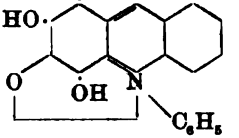
$+ 2HgCl_2$,

Formeln II. und III. zu deuten; auch für die ganz analoge Erscheinung beim *4-Amino-1,2-naphtochinonoxim* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1415; C. **96**. II. 94) dürfte an Stelle der l. c. angenommenen Tautomerie im Sinne der Formeln IV. und V. — welche bei der neuen Verb., wegen der Stellung der NH_2-Gruppe in 6, überhaupt ausgeschlossen ist — das Vorliegen der Chinonoxim- u. Nitrosophenol-Form vorauszusetzen sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2413—18. 24/10. [1/9.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

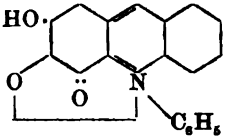
F. Kehrmann und **M. Matis**, *Konstitution des durch Nitrieren des β-Naphtols erhaltenen Dinitroderivates.* Die Formel des von WALLACH und WICHELHAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**. 864) durch Nitrieren von β-Naphtol zuerst erhaltenen Dinitroprod., dessen bequemere Darst. vom β-Naphtylamin ausgehend GRAEBE und DREWS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1171) kennen gelehrt haben, war durch die Arbeiten der genannten Forscher und eine spätere Untersuchung von LOEWE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2542; C. **90**. II. 752) bereits so weit festgelegt, daſs nur noch die Entscheidung zu treffen blieb, ob die im HO-freien Kern sitzende Nitrogruppe den Platz 6 oder 7 einnimmt. Daſs ersteres der Fall ist und dem *Dinitro-β-naphtol* deshalb die nebenstehende Formel eigen ist, haben die Vff. jetzt wie folgt bewiesen: Durch 6—8stündiges Erhitzen des Körpers mit alkoh. NH_3 auf 150—160° lieſs sich in guter Ausbeute ein *Dinitro-β-naphtylamin*, $C_6H_5(NO_2)^{1,6}(NH_2)^2$, erhalten, aus welchem nach GRAEBE und DREWS die NH_2-Gruppe entfernt wurde; das entstehende *Dinitronaphtalin*, $C_{10}H_6(NO_2)_2^{1,6}$, wurde mittels $SnCl_2$ + HCl in A. zum *1,6-Diaminonaphtalin*, $C_{10}H_6(NH_2)_2^{1,6}$, reduziert, dessen Chlorhydrat sich in hellgrauen Nädelchen abschied; durch Zers. des Diazoniumchlorids des letzteren mit Kupferpulver entstand schlieſslich — allerdings nicht glatt — ein *Dichlornaphtalin*, $C_{10}H_6Cl_2$, welches sich mit Sicherheit als die 1,6-Verb. erkennen lieſs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2418—19. 24/10. [3/9.]. Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.



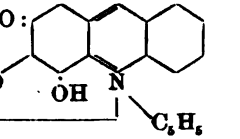
F. Kehrmann und **Albert Duret**, *Über die Einwirkung von alkylierten o-Diaminen auf Tetraoxychinon u. Rhodizonsäure.* Die Kondensation von Tetraoxychinon, $C_6(:O)_2^{1,4}\cdot(OH)_4$, mit alkylierten o-Diaminen führt in normaler Weise zu hydroxylierten Aposafranonen (vgl. KEHRMANN, MESSINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 584; C. **91**. I. 624); so entsteht mit Phenyl-o-phenylendiamin, $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, in essigs. Lsg. *Trioxyphenylaposafranon* (I.); stahlblauglänzende, braungrüne Nadeln aus Eg., die u. Mkr. Dichroismus (violett u. grün) zeigen; unl. in W.; in A., Essigs., h. Salzs. mit grüner Farbe l., die Lsg. in engl. Schwefels. erscheint bei durchfallendem



I.



II.

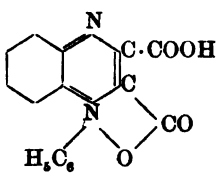


III.

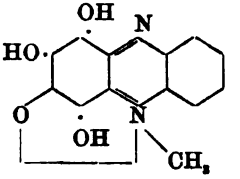
Licht in dicker Schicht gelblich olivenbraun, in dünnen Schichten rosarot; auf Wasserzusatz wird die Fl. grün. — Die rote alkal. Lsg. oxydiert sich an der Luft zum *Oxyphenylaposafrananchinon* (II. oder III.), das man mit verd. S. ausfällt, sobald die Fl. gelb geworden ist; dunkelmetallgrünglänzende Täfelchen aus Eg., die sich gegen 275° unter teilweiser Sublimation zers.; unl. in W.; wl. in A.; in NaOH mit grüner Farbe l. — In k. verd. Salpeters. l. sich die Verb. I. unter Gasentw. zu einer gelben Fl., aus welcher bald ein voluminöser, gelber Nd. ausfällt, der sich beim Umkrystalli-

sieren aus Eg. in hellgelbe mkr. Nädelchen umwandelt, die in W. unl., in NaOH mit gelber Farbe l. sind, der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_4$ entsprechen u. wahrscheinlich die Konstitution IV. besitzen. — *Triacetyltrioxyphenylaposafranon*, $C_{24}H_{18}N_2O_7$, ist durch Kochen von I. mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat erhältlich; rotviolette Nadeln mit schwachem Kupferglanz aus Bzl., die sich bei 220—225° zers.; wl. in sd. W.; ll. in A., Eg., Bzl. mit violettroter, in engl. Schwefels. mit orangegelber, nach Wasser-

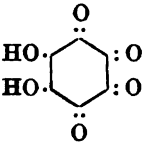
IV.



V.

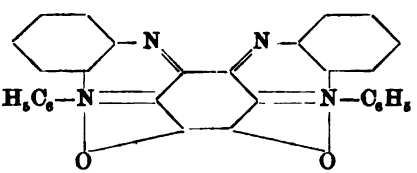


VI.

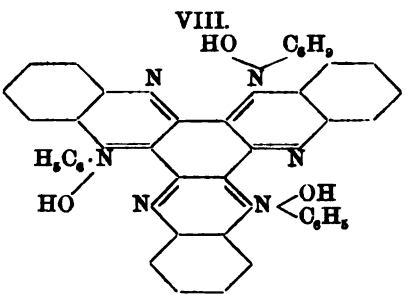


zusatz grüner Farbe. — Das Trioxyaposafranon bildet ebensowenig wie das Aposafranon selbst ein Oxim, was gegen die parachinoide u. zu gunsten der NIETZKI'schen Anhydridformel spricht. — *Trioxymethylaposafranon* (V.) wird analog wie die Phenylverb. (I.) aus Tetraoxychinon u. Methyl-o-phenylendiamin gewonnen; grüne, schwach metallglänzende Nädelchen oder Blättchen aus Eg., die sich zwischen 250—255° zers., ohne zu schm. — Die *Rhodizonsäure* (VI.), welche mit nicht alkylierten o-Diaminen,

VII.



VIII.

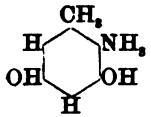


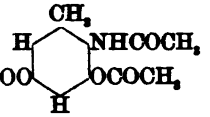
wie zu erwarten, unter B. von Azinen reagiert (NIETZKI, KEHRMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 322; C. **87**. 482), wirkt auf Phenyl-o-phenylendiamin in komplizierter Rk. ein: beim Erwärmen in verd. Salzs. scheidet sich ein grünlich schwarzer Nd. ab, der wahrscheinlich drei verschiedene Prodd. enthält, unter welchen sich auch das oben beschriebene Trioxyaposafranon befindet; vorwiegend ist jedoch eine *Verbindung* $C_{30}H_{18}N_4O_2$, ein Diindon der Formel VII., entstanden. Violettmetallglänzende Körner aus A.; unl. in W.; l. in A. oder Bzl. mit schmutzig violetter Farbe. — Chlorhydrat, messingglänzende Kryställchen, die schon bei 100° die Salzsäure abgeben. — In den Mutterlaugen hinterbleibt ein blauer, basischer Körper, der aus wenig A. in dunklen Nadeln krystallisiert u. vielleicht die dreifache Azoniumbase VIII. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2437—42. 24/10. [28/8.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

K. Auwers und **H. Allendorff**, *Über Anhydro-p-oxymesitylalkohol und seine Umwandlungsprodukte*. Wie das Pseudocumenol läfst sich das Mesitol, $C_6H_2(CH_3)_3^{1,3,5}(OH)^4$, leicht in ein alkaliunl. Bromhydrat (I.), $C_9H_9Br_3O$, umwandeln, welches schön krystallisiert, äufserst reaktionsfähig ist und sich bei den meisten Umsetzungen vollkommen wie das entsprechende Pseudocumenolderivat verhält.

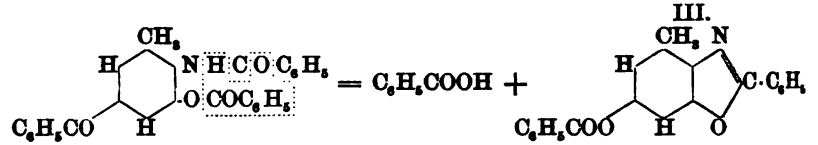
Einzelne Abweichungen von dem chemischen Verhalten der Körper der Pseudocumenolreihe wurden zum Teil schon in der einleitenden Abhandlung (LIEBIG's Ann. **301**. 203; C. **98**. II. 704) hervorgehoben, so die B. einer bimolekularen Verb. aus

Ferdinand Henrich, *Über Derivate des Amidoorcins.* Wenn man Säurereste in Amidoorcin (I.) einzuführen versucht, so erhält man beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Triacetylamidoorcin (II.), mit Benzoylchlorid dagegen in der Hitze den

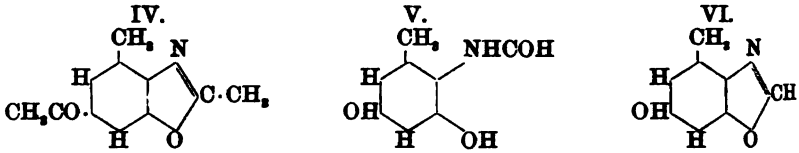
I. 

II. 

Benzoësäureester eines Anhydrophenols, der jedoch offenbar aus einem tribenzoylierten Amidoorcin entstanden ist, und p-Benzoyloxy-μ-phenyl-o-toluoxazol (III.) darstellt.



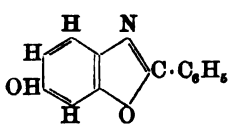
Ein ganz analoges Anhydroprod. entsteht auch aus der Acetylverb. und ist p-Acetyloxy-μ-methyl-o-toluoxazol (IV.). Ameisens. wirkt auf das salzs. Amidoorcin nicht ein, dagegen erhält man mit ameisensaurem Natron Formylamidoorcin (V.). Auch dieses liefert beim Destillieren ein entsprechendes Anhydroprod., das p-Oxy-o-toluoxazol (VI.)



Die drei Oxytoluoxazole zeigen alle Eigenschaften der Phenole und kuppeln, z. B. mit Diazobenzolchlorid und geben Azofarbstoffe. Von diesen Azokörpern waren zwei tautomere Formen:

denkbar. Es läßt sich jedoch durch Methylierung nur ein Methyläther, und zwar der der ersten Formel entsprechende, erhalten. Das Acetyl- und Benzoylderivat des Azokörpers sind dagegen wahrscheinlich nach der zweiten Formel zusammengesetzt.

Experimenteller Teil. *Tribenzoylamidoorcin* entsteht aus salzs. Amidoorcin in alkalischer Lsg. mit einem Überschuß von Benzoylchlorid. Weiße, prismatische Nadeln aus A., F. 165—166°, sll. in Chlf., ll. in Bzl., zll. in Eg., wenig l. in Ä. Destilliert man den Körper u. verseift ihn dann, so erhält man eine fluoreszierende alkal. Lsg. aus der CO_2 das p-Oxy-μ-phenyltoluoxazols vom F. 241—242° fällt, das schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1104; C. **97**. II. 27) beschrieben ist. Es wird durch sd. Salzs. nicht verändert, bei 180° aber in Amidoorcin und Benzoësäure gespalten. Wenn man Nitroresorcin mit Zinnchlorür reduziert, die Fl. mit Schwefelwasserstoff entzinnt und die beim Eindampfen des Filtrates verbleibenden Krystalle von salzs. Amidoresorcin mit Benzoylchlorid behandelt, so erhält man ein Benzoylderivat, das beim Verseifen in ganz analoger Weise *μ-Phenyl-p-oxybenzoxazol* von nebenstehender Formel liefert. Farblose Krystalle aus Bzl. vom F. 216—217°, ll. in Eg., swl. in k. A. und Ä., wl. in k. Chlf.



Trägt man 2 g Phenyltoluoxazol in 20 g konz. Salpeters. unter Kühlung ein und fällt mit W., so erhält man *Dinitrophenyltoluoxazol*. Intensiv gelbe, rhomboedrische Krystalle aus A., die sich bei 188—189° zers.; wl. in k. A., ll. in h. A., Bzl. u. Chlf. Löst man 4,4 g Phenyloxytoluoxazol in 100 ccm verd. Natronlauge u. läfst in der Kälte Diazobenzolchloridlsg. (aus 1,8 g Anilin) zufliefsen, so entsteht ein hellroter Nd., das Natriumsalz des entstandenen Azokörpers. Dasselbe zers. sich schon beim Übergiefsen mit W. in Natron und freien Azokörper. Dieser ist *Benzolazo-μ-phenyloxytoluoxazol*, über dessen Formel in der Einleitung gesprochen worden ist. Dunkelbraungelbe Nadeln aus Eg., F. 169—170°, wl. in k. A., ll. in h. A. und k. Bzl. und Chlf. Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{15}N_3O_2HCl$, bildet leicht zers. Krystalle. Kocht man den Azokörper mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat 2 Stdn., so erhält man beim Erkalten verfilzte, gelbrote Nadeln von *Acetyloxybenzolazo-μ-phenyltoluoxazol*, $C_{20}H_{14}N_3O_2COCH_3$, orangegelbe, zugespitzte Krystalle vom F. 182—183°, wl. in k. A., sll. in Chlf., ll. in Bzl. u. Ä. Dieser Körper liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. in alkoh. Lsg. *Acetyloxybenzolhydrazo-μ-phenyltoluoxazol*, längliche Blättchen aus Eg., F. 184—185°. Durch Erhitzen des Azokörpers mit Benzoësäureanhydrid auf 180° oder durch Benzoylieren nach der SCHOTTEN - BAUMANN'schen Methode entsteht *Benzoylbenzolazophenyloxytoluoxazol*, schwach braungelb gefärbte, prismatische, sechsseitige Krystalle, F. 171°, sll. in Bzl. und Chlf., wl. in PAe., l. in h. A. und Eg. Methyliert man die Azoverb. mit dem vierfachen Überschufs von Jodmethyl u. Natriummethylat, so entsteht *Methoxybenzolazophenyltoluoxazol*, $C_{20}H_{14}N_3OOCH_3$, kleine, gelbe, lanzettförmige Nadeln, F. 149 bis 150°, sll. in Bzl. und Chlf., wl. in PAe. Wie eine Methoxylbestimmung zeigte, liegt eine wahre Methoxyverb., nicht ein am Stickstoff methylierter Körper vor.

Mischt man salzs. Amidoorcin mit dem halben Gewicht Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid 1—2 Stdn., destilliert das Anhydrid ab und gieſst den Rückstand in W., so erhält man das schon früher (l. c.) beschriebene Triacetylderivat. Dasselbe giebt bei Verseifung mit verd. Schwefels. (1 : 1) oder durch trockene Dest. und Kochen mit alkoh. Kalilauge *Methyloxytoluoxazol* (V). Farblose, lange Nadeln aus A. oder Bzl., F. 210°, zwl. in k. Ä. u. A., sll. in Eg., wl. in Bzl. Die Verb. bildet anscheinend ein leicht zersetzliches Chlorhydrat. Konz. Schwefels. zers. in Amidoorcin u. Essigs. Das bei der ebenerwähnten trockenen Dest. zunächst erhaltene *Acetyloxymethyltoluoxazol*, $C_{11}H_{11}O_3N$, krystallisiert aus Lg. in weifsen Nadeln vom F. 65°, ll. in A., Ä., Bzl., zwl. in k. Lg. Durch Benzoylierung des Oxymethyltoluoxazols in alkal. Lsg. entsteht *Benzoyloxymethyltoluoxazol*, $C_9H_8O_2N$ COC_6H_5, F. 108—110°, wl. in k. PAe., zll. in A., ll. in Ä., Bzl. u. Eg. Löst man 2,5 g Toluoxazol in 100 ccm W. mit 6 g NaOH u. tropft in der Kälte Diazobenzolchloridlsg. von 1,42 g Anilin hinzu, so erhält man durch Ansäuern der am nächsten Tage filtrierten Fl. einen Nd. von *Phenylazooxymethyltoluoxazol*, dunkle Krystalle aus verd. A., F. 116—118°, ll. in A., Ä. u. Eg., sll. in Bzl. u. Chlf.

Erhitzt man 5 g salzs. Amidoorcin mit 3 g Natriumformiat und 5 g wasserfreier Ameisens. 2—3 Stdn. zum Sieden, so krystallisiert beim Erkalten *Formylamidoorcin*, $(OH)_2C_7H_5NH \cdot CHO$, Krystalle aus Eg., F. bei 195—198° unscharf, bei 208° Zers., ll. in A., zwl. in Ä., Bzl. u. Chlf. Destilliert man die Verb. und krystallisiert das Prod. mit Bzl., so erhält man weifse Blättchen von *p-Oxytoluoxazol*, $C_8H_7NO_2$, F. 162 bis 163°, zll. in Eg., A. u. Ä., zwl. in k. Bzl. Beim Kochen mit Salzs. tritt Spaltung ein. *Benzoyloxytoluoxazol*, $C_8H_6NO_2COC_6H_5$, ist ll. in A., Ä., Bzl. und Eg., zwl. in k. Lg. In analoger Weise, wie oben beschrieben, entsteht *Benzolazooxytoluoxazol*, $C_{14}H_{11}N_3O_2$. Intensiv purpurrote, lange Blättchen vom F. 186°, sll. in Bzl. u. Chlf., wl. in PAe. und in k. A. und Aceton. Zum Schluſs kündigt Vf. Erweiterungen dieser Arbeit an. (Monatshefte f. Chemie **19**. 483—517. 8/10. [14/7.*] Graz. Chem. Inst. der Universität.) POSNER.

G. Campanaro, *Einwirkung von Äpfelsäure auf p-Amidophenetol.* Auf dem Wasserbade vereinigen sich Äpfels. u. Phenitidin zu *saurem äpfelsauren Phenitidin*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COOH \cdot C_2H_3OH \cdot COOH$, weifse Krystalle aus W., F. 150°, welches beim Erhitzen auf 110—180° W. verliert und zwei Verbb. bildet. In Soda l. ist *p-Äthoxyphenylmalaminsäure*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_3OH \cdot COOH$, hellgelbe Nädelchen aus W., F. 160°, deren Silber- und Bariumsalz analysiert werden, u. deren Äthylester bei 235° schm. Mit Essigsäureanhydrid bildet diese S. ein Acetylprod., F. 140°. In Soda unl. ist *Diäthoxyphenylfumaramid*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, gelbliche Blättchen aus A., F. 124° (214°?), welches auch aus Äthoxyphenylmalamins. durch Erhitzen entsteht, zu Fumars. und Phenitidin verseift werden kann und mit Brom in Eg.-Lsg. *Dibromdiäthoxyphenylsuccinamid*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, weifs, F. 199°, liefert. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 192—97. 14/9. [4/8.] Neapel. Chem. Pharm. Univ.-Inst.) FROMM.

Giovanni Bolezzi, *Über Salicyl-p-phenitidin und einige seiner Derivate.* Durch Erhitzen von Phenitidinsulfat mit Salicyls. auf bis 210° erhält man das bereits auf anderem Wege dargestellte *Salicyl-p-phenitidin (Salicyl-p-amidophenetol)*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4OH$, perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A., F. 142—143° (SCHOLVIEN giebt 139,5° an), dessen Molekulargröfse bestimmt wird, und welches durch Erhitzen mit Säureanhydriden die entsprechenden Acidylverbb. liefert. So werden gewonnen: *Monoacetylsalicyl-p-amidophenetol*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4O \cdot CO \cdot CH_3$, Nädelchen, F. 132°, wl. in W., l. in A. und Eg., und *Monobenzoylsalicyl-p-amidophenetol*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4O \cdot CO \cdot C_6H_5$, Nädelchen, F. 136—137°, unl. in W., l. in A., Ä. u. Eg. (Gaz. chim. ital. **28**. 197—202. 14/9. [4/8.] Neapel. Chem. Pharm. Univ.-Inst.) FROMM.

A. F. Holleman, *Studien über die Nitrobenzoësäuren.* I. Löslichkeit dieser SS. Die Trennung der drei Nitrobenzoëss. gelingt nur schwer, trotzdem nach den Litteraturangaben ihre Löslichkeitsverhältnisse sehr verschieden sind. Vf. sucht die Ursache dieses Verhaltens aufzufinden und bestimmt zunächst mit sorgfältig gereinigten Präparaten die Löslichkeiten der einzelnen SS., sowie ihrer Gemische in W. — a. Reinigung der Nitrobenzoëss. *α.* Der o-Nitrobenzoës. Dieselbe geschah nach der Vorschrift von WIDNMANN (LIEBIG's Ann. **193**. 204) über das Bariumsalz, und schm. die mehrmals aus W. umkrystallisierte S. glatt bei 148°. — *β.* m-Nitrobenzoës. Die in NH_3 gel. S. wurde mit $BaCl_2$ versetzt, das gefällte Barytsalz mit W. gewaschen, umkrystallisiert und mit HCl zersetzt. Die freie S. schmilzt bei 141°. — *γ.* p-Nitrobenzoës. Ihre Reinigung geschah in ähnlicher Weise, wie die der m-S., F. 241°. — b. Löslichkeit der einzelnen SS. in W. Vf. bestimmte die Löslichkeit der drei SS. bei 15°, 25° und 35° und giebt eine graphische Darst. der erhaltenen Zahlen. Die Löslichkeitsunterschiede sind sehr bedeutend, die m-S. steht in der Mitte zwischen den beiden anderen SS. Mit besonderer Sorgfalt bestimmte der Verfasser noch in dem Apparate von NOYES und ABBOT (Z. physik. Ch. **9**. 606) bei einer Temperatur von 25,0°—25,1° durch Titrieren mit einer $^1/_{10}$ N.-KOH die Löslichkeitskonstanten und erhielt, die Konzentrationen in Grammolekülen im Liter ausgedrückt, folgende Werte: Für die o-Verb. $C_{25} = 0{,}0423$, für die m-Verb. $C_{25} = 0{,}0192$, für die p-Verb. $C_{25} = 0{,}0078$. — c. Löslichkeit der SS. in ihren Gemischen. I. Theorie. Nach NERNST wird die Löslichkeit eines Stoffes in W. durch die Ggw. eines anderen, beim Vorhandensein eines gemeinsamen Ions, vermindert. Nach NOYES u. ABBOT (Z. physik. Ch. **16**. 127; C. **95**. I. 583) läfst sich für das Gemisch von zwei Substanzen, die wl. sind, diese Verminderung der Löslichkeit berechnen; Vf. führt diese Berechnung durch und findet:

I. Für ein Gemenge von o + m-S.:

$c_o - c_o'$ (c_o = Löslichkeit der o-S. allein, c_o' = Löslichkeit der o-S. in einer gleichzeitig mit m-S. gesättigten Lsg.) = 0,002 067; $c_m - c_m'$ = 0,000 211 45; also Totalabnahme an Löslichkeit 0,002 282.

II. Für ein Gemenge von ortho + para:

$c_o - c_o'$ = 0,000 0156; $c_p - c_p'$ = 0,000 632; Totalabnahme = 0,000 648.

III. Für ein Gemenge von meta + para:

$c_m - c_m'$ = 0,000 0 834; $c_p - c_p'$ = 0,000 4 929; Totalabnahme = 0,000 576.

II. Vers. Vf. bestimmte in gleicher Weise, wie vorhin für die einzelnen SS. angegeben, durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-KOH die Löslichkeitskonstanten für die Säuregemische und erhielt folgende Zahlen, welche die zur Sättigung von 50 ccm der sauren Lagg. nötigen Mengen KOH angeben:

o + m = 31,56, o + p = 21,51, m + p = 10,10, o + m + p = 32,54.

Da die Summe der Titer der einzelnen SS.:

o + m = 30,77, o + p = 22,05, m + p = 10,48, o + m + p = 31,65

beträgt, so ist ihre Differenz:

o + m = +0,79 ccm, o + p = −0,54, m + p = −0,38, o + m + p = +0,89.

Aus den oben angegebenen, theoretisch gefundenen Werten berechnen sich die Differenzen zu:

o + m = −1,14, o + p = −0,32, m + p = −0,29 ccm.

Bei den Gemischen von o + p u. m + p stimmen die gefundenen Werte sehr gut mit den berechneten überein, doch ergab der Vers. bei o + m (wie auch bei o + m + p) eine Vermehrung der Löslichkeit entgegen der Berechnung. Noyes und Le Blanc (Z. physik. Ch. **6**. 385) schreiben die auch von ihnen in einigen Fällen beobachtete Löslichkeitsvermehrung der B. einer Verb. zwischen den in Lsg. befindlichen Substanzen zu. Die Schwierigkeit der Trennung von o- u. m-SS. durch Krystallisieren aus W. findet so eine sehr natürliche Erklärung.

Anhang. Löslichkeit der drei SS. in Chlf. Während W. besonders o-S. löst, ist in Chlf. am meisten die m-S. l. (besonders bei 35°). Vf. giebt die Löslichkeitskonstanten der drei SS. in Chlf. für die Temperaturen 15°, 25° u. 35° an, stellt sie graphisch dar und bringt zum Schluſs die Löslichkeitskonstanten der drei SS. in absolutem A. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 247—58. 14/10. [Mai.] Groningen. Univ.-Lab.) Roth.

Hans Krczmař, *Notiz über das Verhalten des Phtalids bei der Destillation mit Kalk.* Vf. findet, daſs bei der Dest. des Phtalids mit Kalk Benzol und Anthracen entsteht. Daneben wurde dem Geruch nach Benzoës. und Diphenyl beobachtet. (Monatshefte f. Chemie **19**. 456—57. 8/10. [14/7.*] Prag. Lab. der deutschen Univ.) Posner.

E. Giustiniani, *Über Maleïnsäurederivate einiger aromatischer Amine.* Die Einw. von Acetylchlorid auf Maleïnanils. verläuft wahrscheinlich nach den folgenden Gleichungen:

$$\text{I. } 3\,\begin{matrix}\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\\ \vdots\\ \text{CH}\cdot\text{COOH}\end{matrix} + \text{CH}_3\cdot\text{COCl} =$$

$$\begin{matrix}\text{CH}_2\cdot\text{CO}\\ \text{Cl}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\end{matrix}\!\!>\!\text{NC}_6\text{H}_5 + \begin{matrix}\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\\ \vdots\\ \text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\end{matrix} + \begin{matrix}\text{CH}\cdot\text{COOH}\\ \vdots\\ \text{CH}\cdot\text{COOH}\end{matrix} + \text{CH}_3\cdot\text{COOH}.$$

$$\text{II. } \begin{matrix}\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\\ \vdots\\ \text{CH}\cdot\text{COOH}\end{matrix} + \text{CH}_3\cdot\text{COCl} = \begin{matrix}\text{CH}\cdot\text{CO}\\ \vdots\\ \text{CH}\cdot\text{CO}\end{matrix}\!\!>\!\text{NC}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{.COOH} + \text{HCl}.$$

Das alkaliunl. Bromid geht mit k. AA. oder Basen unter Abspaltung von HBr in alkalil. Derivate über, liefert mit Brom das bekannte Bromhydrat des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (F. 126°) und wird durch Zink und starke Salza. zu Monobrompseudocumenol, $C_6H(CH_3)_2^{1,3,5}Br^2(OH)^4$, reduziert. — 5. *Monobrom-p-oxypseudocumylanilin*, $C_6H(CH_3 \cdot NHC_6H_5)^1(CH_3)_2^{3,5}Br^2(OH)^4$, (F. 75°; Blättchen aus Lg.; ll. in k. organischen Mitteln mit Ausnahme von PAe.; l. in wss. Alkalien); B. aus dem Bromhydrat (F. 81°; 2 g in 3 ccm k. Bzl.) mittels Anilin (0,9 g in 2 ccm Bzl.). — 6. *Monobrom-p-oxypseudocumylpiperidin*, $C_6H(CH_3 \cdot NC_5H_{10})^1(CH_3)_2^{3,5}Br^2(OH)^4$, (F. 81—82°; Nädelchen aus h. verd. A.; ll.); B. analog dem Anilinderivat. — 7. *Äther des Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $(HO)^4Br^2(CH_3)_2^{3,5}C_6H \cdot C^1H_2—O—C^1H_2 \cdot C_6H(CH_3)_2^{3,5}Br^2(OH)^4$, (F. 162°; seidenglänzende Nadeln aus Bzl.; wl. in h. Ä., h. Lg., h. PAe.; l. in Eg., Essigester, Bzl.; ll. in Chlf., A., Aceton; mit konz. Schwefels. karminrot); B. aus dem Bromhydrat (F. 81°; 10 g) durch Lösen in Aceton (50 ccm) und Zutropfenlassen (allmählich) von W. (50 ccm) zu der sd. Lsg.; giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die *Diacetylverbindung*, $C_{22}H_{24}Br_2O_5$ (F. 140°; glänzende Nadeln aus Eg.; wl. in A., Ä., Lg.; ll. in Bzl., Chlf.). — 8. *Sulfid des Monobrom-p-oxypseudocumylmerkaptans*, $(HO)^4Br^2(CH_3)_2^{3,5}C_6H \cdot C^1H_2—S—C^1H_2 \cdot C_6H(CH_3)_2^{3,5}Br^2(OH)^4$ (F. 152°; verzweigte Nadeln aus sd. Bzl.; ll. in Aceton, sonst wl. oder swl.); B. aus dem Bromhydrat (F. 81°) durch Schütteln mit wss. Schwefelkaliumlsg. und Ausfällen mittels Kohlensäure. — 9. *Acetat des Monobromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols* (II.), $C_{11}H_{13}BrO_3$ (F. 65°, glänzende Nadeln aus Eg.; an der Luft porzellanartig werdend; unl. in Alkalien; ll. in organischen Mitteln); B. aus dem Bromhydrat (F. 81°) durch Kochen (einige Minuten) mit entwässertem Natriumacetat in Eg.-Lsg. (äquimolekulare Mengen). — 10. *Chlorhydrat des Monobromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols* (III), $C_9H_{10}BrClO$ (F. 73—74°; Nadeln aus Lg.; unl. in Alkalien; l. in k. Eg., Lg., PAe., sonst meistens ll.); B. aus dem vorstehenden Acetat (F. 65°), gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Methylalkohol, durch Einleiten von trockenem HCl unter Eiskühlung. Analog entsteht das *Jodhydrat*, (F. 94°, feine Nädelchen aus Eg.; anscheinend wenig beständig). — 11. *Diacetylverbindung des Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_6H(CH_2OC_2H_3O)^1(CH_3)_2^{3,5}Br^2(OC_2H_3O)^4$ (F. 83—84°; derbe, flache Prismen aus PAe.; ll. in organischen Mitteln, ausgenommen in PAe.); B. aus dem Acetat (F. 65°) durch gelindes Sd. (1—2 Stdn.) mit Essigsäureanhydrid (doppelte Gewichtsmenge). — 12. *Monobrom-p-oxypseudocumylalkohol*, $C_6H(CH_2OH)^1(CH_3)_2^{3,5}Br^2(OH)^4$ (F. 90—91°; derbe, glänzende Nadeln aus sd. Lg.; ll. in Alkalien und den meisten organischen Mitteln; schwerer l. in k. Eg., Bzl.; am schwersten l. in Lg., PAe.; mit konz. Schwefels. intensiv karminrot); B. aus der vorstehenden Diacetylverb. mittels alkoh. Kali (gelinde Digestion), Verdünnen mit W. und Ausfällen mit Kohlens.; giebt mit Acetylchlorid das Acetat des Monobromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (F. 65°), regeneriert mit HBr das Bromid des Monobromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (F. 81°). — 13. *Acetylverbindung des Monobrom-p-oxypseudocumylbromids*, $C_6H(CH_2 \cdot Br)^1(CH_3)_2^{3,5}Br^2(OC_2H_3O)^4$ (F. 92 bis 93°; seidenglänzende Nädelchen aus h. Lg.; wl. in Lg., PAe., A., Eg. in der Kälte, sonst ll. in organischen Mitteln); B. aus dem Bromhydrat (F. 81°) durch Kochen (ca. 1 Stde.) mit Essigsäureanhydrid (1,5-fache Menge). — 14. *Isobutyrylacetylverbindung des Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_6H(CH_2 \cdot OC_4H_7O)^1(CH_3)_2^{3,5}Br^2(OC_2H_3O)^4$, (F. 49—50°; harte, glasglänzende, durchsichtige Prismen aus PAe.; farblose Nadeln aus Ä.; ll. ausgenommen im W. u. PAe.); B. aus der vorstehenden Acetylverb. (F. 92—93°) in benzolischer Lsg. mittels isobutters. Silber (äquimolekulare Menge). — 15. *Isobutyrylverbindung des Monobrom-p-oxypseudocumylbromids*, $C_6H(CH_2Br)^1(CH_3)_2^{3,5}Br^2(OC_4H_7O)^4$ (F. 91°; glänzende, astförmig verwachsene Nadeln aus Lg.); B. aus dem Bromhydrat (F. 81°) durch Erhitzen (135°; 4 Stdn.) mit Isobuttersäureanhydrid und Eingießen in W. — 16. *Acetylisobutyrylverbindung des*

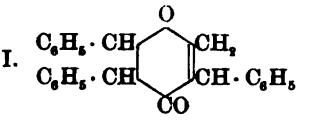
Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols, $C_6H(CH_3 \cdot OC_2H_3O)^1(CH_3)_2^{2,5}Br^3(OC_4H_7O)^4$ (F. 39 bis 40°; seidenglänzende, konzentrisch verwachsene Nadeln aus PAe. vom Kp. 30—35°; sll.); B. aus der Isobutyrylverb. (F. 91°) durch Digerieren mit Silberacetat und Bzl. (LIEBIG's Ann. **302**. 107—30.) WACHTER.

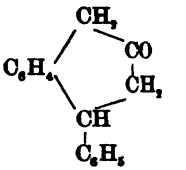
Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Behrens, *Beiträge zur Kenntnis der Obstfäulnis.* Als Pilze bei der Fruchtfäule wurden beobachtet: Penicillium glaucum Lk. auf Äpfeln, Birnen, Trauben und der äußeren Schale der Wallnüsse, Penicillium luteum Znk. auf Äpfeln, Mucorstolonifer auf Birnen und Tomaten, Botrytis vulg. Fr. (= cinerea Pers.) auf Äpfeln, Birnen, Erdbeeren, Johannisbeeren u. Traubenbeeren, Wallnüssen, Hagebutten, und Oidium fructigenum Lk. (Monilia fructigena Pers.) auf Äpfeln, Birnen, Pflaumen, Kirschen, Aprikosen, Pfirsichen, Mirabellen, Quitten etc. Wir übergehen die morphologische Beschreibung dieser Pilze und wenden uns zu der vom Vf. geschilderten Physiologie derselben.

Unter den genannten Pilzen der Fruchtfäule bildet Botrytis ein Gift, welches lebende Protoplasten tötet. KIESSLING nimmt an, daß dieses Gift enzymatischer Natur ist, was Vf. nicht bestätigen kann. Auch für die anderen Fäulniserreger der Früchte ließ sich die B. spezifischer Zellgifte nachweisen. Vf. konstatierte, daß Botrytis vulg. im stande ist, echte Cellulose in Lsg. überzuführen, während diese Fähigkeit den beiden Penicilliumarten abging. Das gleiche gilt für Mucor stolonifer u. Oidium fructigenum. — Vf. untersuchte ferner, wie sich die Pilze den sog. Pektinstoffen gegenüber verhalten. Nachdem durch einige vorläufige Verss. festgestellt war, daß Mucor stolonifer, die beiden Penicillien, sowie Botrytis sowohl Pentosen, wie Galaktose assimilieren und auf Lagg. der letzteren, ferner von Xylose, Arabinose u. wahrscheinlich auch auf Rhamnose gedeihen, konnte auch der Vers. mit pektinsaurem Kalk, sowohl aus Flachs, wie aus roten Rüben hergestellt, ausgeführt werden u. ergab, daß das genannte Salz den Pilzen ein zusagendes Nährmaterial ist. Oidium fructigenum scheint rein mechanisch auf die Mittellamelle des Fruchtfleisches zu wirken, während bei den übrigen Pilzen die Annahme gestattet ist, daß es sich bei der Lsg. der Mittellamelle um einen enzymatischen Prozeß handelt. — Wie Penicillium glaucum, luteum u. Botrytis vulg. ein Saccharose invertierendes Enzym enthält, ebenso gilt dies auch für Oidium fructig. Ferner sind in den gen. Pilzen Stärke lösende und diese hydrolysierende, dann peptische, vielleicht auch tryptische Enzyme vorhanden. Glykosidspaltende Enzyme sind enthalten in Penicillium glaucum, luteum, Botrytis vulg. und Oidium fructig. (Verss. mit Arbutin und Salicin), u. zwar handelt es sich dabei um ein *emulsinartiges Ferment.* Quercitin wurde von Penicillium glauc. und Botrytis zerlegt; beide enthalten Enzyme, die Pentoside hydrolytisch zu spalten vermögen.

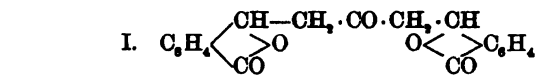
Im weiteren Verlauf seiner Verss. stellte Vf. fest, daß die gärungshemmende Wirkung von Botrytis cinera und Penicillium glauc. auf die Ausscheidung giftiger Stoffwechselprodd. zurückzuführen ist; die Giftwirkung kann durch eine kräftige Ernährung ausgeglichen werden. — Ferner ergab es sich, daß die Äpfelsäure keinen schädlichen Einfluß auf das Wachstum von Penicill. ausübt, also kein Schutzmittel gegen das Eindringen desselben in die Früchte bildet. Diese S. beeinträchtigt auch das Gedeihen von Botrytis weit weniger als Weins. Die chem. Zus. der Früchte ist ein wesentliches Moment in der Disposition derselben zur Fäulnis. Die verschiedenen Pilze verhalten sich, wie Verss. mit Citronens., Äpfels. und Weins. zeigten, ein und derselben S. gegenüber und ebenso ein und derselbe Pilz den verschiedenen Säuren gegenüber sehr verschieden. Die Theorie, daß oxydierende Enzyme beim Braunwerden

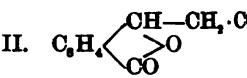
I. 

II. 

Das Keton vom F. 53° entsteht möglicherweise durch Salzsäureabspaltung unter Ringbildung und ist dann *(1,2,3,4)-Tetrahydro-(1)-phenyl-β-naphtenon-(4)* von der Formel II. Zum Schluſs erwähnen die Vff. noch, daſs der in ihrer ersten Abhandlung erwähnte KW-stoff vom F. 120° sich als Stilben erwiesen hat. (Monatshefte f. Chemie **19**. 406—26. 8/10. [14/7.*] Chem. Lab. der deutschen Univ. Prag.) Posner

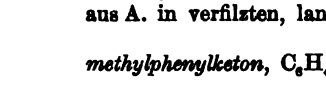
Arthur Hamburger, *Kondensationen von Phtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon.* Wenn man 10 g Phtalaldehyds. und 9 g Aceton mit 900 g W. und 40 ccm 10%ig. Natronlauge 24—48 Stdn. stehen läſst und dann ansäuert, so fällt ein Prod. aus, das aus A. in verfilzten, weiſsen Nadeln vom F. 156—157° krystallisiert. Die Verb. hat die Zus. $C_{19}H_{14}O_5$ u. ist zweifellos *Diphtaliddimethylketon* (I.). Der Menge nach das Hauptprod. stellt eine zweite Verb. dar, die aus dem sauren Filtrat durch Ausschütteln mit Ä. oder durch Eindampfen isoliert wird. Durch mehrmaliges Reinigen aus h. W. erhält man anscheinend quadratische Platten vom F. 68°; sll. in W., Ä. und Bzl.; weniger l. in Chlf. und PAe. Dieser Körper ist *Phtaliddimethylketon*, $C_{11}H_{10}O_3$ (II.). Daneben entsteht zuweilen Phtalsäure.

I. 

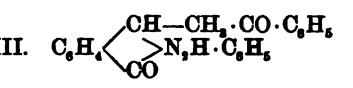
II. 

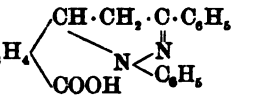
Phtals. und Phtalid entstehen auch, wenn man nur verd. Kalilauge auf Phtalaldehyds. einwirken läſst.

Diphtaliddimethylketonoxim, $C_{19}H_{15}O_5N$, entsteht beim Stehen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge in alkoh. Lsg. Undeutliche Krystalle, unl. in W., Eg., Bzl., zwl. in A., Ä. und Chlf. F. unscharf bei 197—203°, doch beginnt schon bei 181° Sinterung. In gleicher Weise entsteht *Phtaliddimethylketonoxim*, $C_{11}H_{11}O_3N$. Gelbliche Krystalle aus verd. A.; F. 127—128°; sll. in A. u. Ä., l. in W., swl. in Bzl. und Chlf. Löst man diesen Körper in sd. W. oder erhitzt ihn auf 100°, so lagert er sich in ein *isomeres Oxim*, $C_{11}H_{11}O_3N$, um, das bei 59—61° schmilzt. Weiſse, verfilzte Blätter; ll. in Bzl., A., Ä., Chlf., Eg. und h. W. Über die Art der Isomerie läſst sich nichts Sicheres sagen. Bei den Verss., die Beckmann'sche Umlagerung der Oxime zu bewirken, wurde aus beiden Isomeren die gleiche Prod., das jedoch anscheinend nur eine Acetylverb. ist (Nadeln; F. 99 bis 101°), erhalten.

10 g Phtalaldehyds. und 14 g Acetophenon wurden in 900 g W. gel. und nach Zusatz von 40 ccm 10%ig. Natronlauge 24 Stdn. bei 40° stehen gelassen, das überschüssige Acetophenon ausgeäthert und die Fl. angesäuert. Der Nd. krystallisiert aus A. in verfilzten, langen, weiſsen Nadeln vom F. 141—142°. Die Verb. ist *Phtalidmethylphenylketon*,  , zll. in A., wl. in W. u. Ä. Mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge erhält man das *Phtalidmethylphenylketonoxim*, $C_{16}H_{13}NO_3$. Weiſse Nadeln, F. 181—182°. Daneben entstand in sehr geringer Menge auch ein Körper von höherem F. Das *Phtalidmethylphenylketonphenylhydrazon* (?), $C_{22}H_{18}N_2O_2$, entsteht durch Erhitzen des Ketons mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad. Gelbliche, glitzernde Nadeln, F. 118—123°, ll. in Chlf. und A., l. in Bzl. und Eg., wl. in Ä., swl. in W. Erhitzt man dieselben

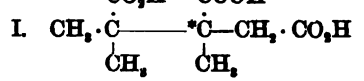
Komponenten 4—5 Stdn. im Rohr auf 170—190°, so entsteht eine andere *isomere Verbindung*, $C_{22}H_{18}N_2O_2$. Schwefelgelbe, rosettenförmig angeordnete Nadeln aus A., F. 170—200° unscharf, ll. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl. Wahrscheinlich sind beide Verbb. keine Hydrazone oder Hydrazide, sondern nach Ansicht der Vff. von der Struktur folgender Formeln:

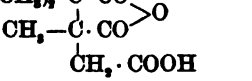
III. 

IV. 

Erhitzt man das Keton mit 2 Mol. Phenylhydrazin auf 170—190°, so entsteht wahrscheinlich das *Hydrazon der Verbindung* (III.), $C_{28}H_{24}N_4O$. Gelbe Krystalle von unscharfem F. zwischen 163 und 175°, ll. in Eg., unl. in W., A. und Ä. (Monatshefte f. Chemie **19**. 427—55. 8/10. [14/7.*] Prag. Lab. d. deutsch. Univ.) POSNER.

Ossian Aschan, *Neue Beobachtungen über Camphoronsäure. Erste Abhandlung.* Seit der vorläufigen Mitteilung des Vf.'s über die Camphorons. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 16; C. **95**. I. 491) ist die BREDT'sche Konstitutionsformel (I) für diese Säure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3047; C. **94**. II. 324) bewiesen worden. Die folgenden Beobachtungen ergänzen, bezw. berichtigen das Material über die Camphorons.: I. Eigenschaften der Camphoronsäure. Aus W. wird die mittels des Ca-Salzes gereinigte Camphorons. in feinen, seidenglänzenden, voluminösen Nadeln oder in

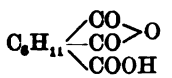
I. 

II. 

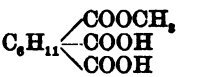
wasserklaren, körnigen Krystallen erhalten, $[\alpha]_j = -27°,2$, F. der fein gepulverten Substanz 158°, F. größerer Krystalle 167—168°. — II. Stereochemie der Camphoronsäure. Aus der Formel der Camphorons. ergiebt sich, daß diese S. ein as-C-Atom (mit * bezeichnet) enthält. Die S. sowie ihre Ester, Amide etc. treten daher nur in zwei aktiven und einer inaktiven Form auf. Verss., die l-Camphoronsäure durch 10-stünd. Erhitzen mit mehreren Teilen 5%iger HCl auf 210°, mit $2^1/_2$%iger S. auf 240° in die i-S. zu verwandeln, ergaben kein Resultat. Beim 9-std. Erhitzen mit 50%iger Pyridinlsg. auf 180° wurde das Drehungsvermögen der S. um ca. $^1/_4$ vermindert.

III. Die Anhydrocamphoronsäure kann aus W. umkrystallisiert u. nach Auflsg. in Sodalsg. mit SS. unverändert wieder abgeschieden werden. Vf. beschreibt eine Reihe von Verss., welche angestellt wurden, um festzustellen, ob die nach den Angaben der verschiedenen Autoren (KACHLER u. SPITZER, Monatshefte f. Chemie **6**. 186; C. **85**. 488; HESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2688; C. **95**. II. 1159; BREDT, LIEBIG's Ann. **292**. 87; C. **96**. II. 541), sowie durch Erhitzen von Camphorons. auf 200° und durch Einw. von Acetylchlorid auf trockene Camphorons. bei gewöhnlicher Temperatur darstellbaren Anhydrocamphoronss. Verschiedenheiten aufweisen. Es ergab sich, daß wahrscheinlich stets dieselbe Anhydrocamphorons. entsteht.

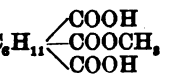
IV. Monomethylester der Camphoronsäure. Bei Zusatz von Anhydrocamphorons. zu einer mit k. W. gekühlten Na-Methylatlsg., Eindampfen der Lsg., Lsg. des Dinatriumsalzes in W., Ansäuern mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Äther wurde mit den nach drei verschiedenen Methoden dargestellten Proben ein und derselbe Monomethylester gewonnen. In den Laugen ist ein in feinen Nadeln krystallisierender zweiter Körper, möglicherweise der strukturisomere Monomethylester:



Anhydrocamphorons.



I. Monomethylester



II. Monomethylester

enthalten. Der hauptsächlich entstehende *Camphoronsäuremethylester*, krystallisiert in Prismen oder Nadeln (aus wenig W.); F. 141—142°, zwl. in k. W., ll. in h. W., wird nur allmählich durch W. verseift. Dieser Ester ist identisch mit dem niedriger, bei 125—126° schm. Camphoronsäuremethylester von BREDT (LIEBIG's Ann. **292**. 96; C. **96**. II. 541.)

V. Über α- u. β-Anhydrocamphoronsäuremethylester. Läfst man auf den Camphoronsäuremethylester Acetylchlorid einwirken, so entsteht ein Anhydrocamphoronsäuremonomethylester, $C_6H_{11}\begin{cases}CO\cdot OCH_3\\CO\\CO\end{cases}O$, welcher mit dem β-Anhydrocamphoronsäuremonomethylester von BREDT identisch ist. Es ist diese Thatsache ein Beweis dafür, dafs die beiden Anhydrocamphoronsäurechloride von BREDT strukturisomer sind. Der β-Ester läfst sich nicht von einem normalen Anhydrocamphoronsäurechlorid ableiten. Um zu untersuchen, ob der α-Anhydroester ein Derivat der normalen Anhydrocamphoronsäure ist, wurde durch Erhitzen des Na-Salzes der Anhydrocamphorons., welches durch Kochen der Lsg. der S. in Bzl. mit Na als weifse, krystallinische M. gewonnen wurde, mit CH_3J auf 135—140° der Methylester dargestellt, welcher sich als ein Gemenge der beiden Anhydroester von BREDT erwies. Auch bei Anwendung einer nach dem Verf. von BREDT (l. c.) dargestellten Anhydros. entstehen beide Ester, desgleichen bilden sich beide Ester, wenn das Ag-Salz mit JCH_3 umgesetzt wird. Beide Ester lassen sich durch Erhitzen nicht ineinander umlagern, sind beide monomolekular, auch ist der α-Ester nicht die racemische Form des β-Esters. Vf. nimmt an, dafs die anhydrische Bindung in der Anhydrocamphorons. labil ist, u. dafs daher die beiden Ester tautomer sind. Derselben Ursache ist wohl die B. von zwei verschiedenen Anhydrocamphoronsäurechloriden (vgl. BREDT l. c.) zuzuschreiben.

Folgende Verss. scheinen auch darauf hinzuweisen, dafs Strukturisomerie und nicht eine neue Art Stereoisomerie bei den Anhydrocamphoronsäureestern vorliegt. Trägt man abgewogene Mengen der beiden Ester in methylalkoh. Lsgg. von 1 Atom Na auf die Menge des betreffenden Esters ein, so entstehen zwei verschiedene *Camphoronsäuredimethylester*, $C_6H_{11}\begin{cases}COOH\\COOCH_3\\COOCH_3\end{cases}$, farblose, dicke Öle. Der aus dem α-Anhydroester gewonnene Camphoronsäuredimethylester spaltet beim Erhitzen Methylalkohol ab, u. es destilliert im wesentlichen α-Anhydrocamphoronsäuremethylester, F. 138—139°, swl. in Ä., über. Der aus dem β-Ester gewonnene *Camphoronsäuredimethylester* giebt bei der Dest. unter Abspaltung von Methylalkohol viel in Ä. ll. β-Anhydroester, F. 45°, neben wenig α-Ester.

VI. Zur Konstitution der Anhydrocamphoronsäure und ihrer α-, resp. β-Monomethylester. Für die Anhydrocamphorons. kommt wegen ihrer Beständigkeit und leichten B. wahrscheinlich Formel II in Betracht, wonach die S. eine tetraalkylierte Bernsteins. ist. Dafür spricht auch das Verhalten der *Bromanhydrocamphoronsäure* (III), welcher entgegen den früheren Angaben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 16; C. **95**. I. 491) bei Einw. von Sodalsg. nicht entbromt wird, sondern beständig ist. Die Formel III, welche BREDT (LIEBIG's Ann. **299**. 137; C. **98**. I. 381) für die Bromanhydrocamphorons. annimmt, ist mit der Beständigkeit derselben nicht vereinbar. Der α-Anhydrocamphoronsäuremonomethylester, F. 139°, hat wahrscheinlich die Formel IV. Die Konstitution des β-Esters mufs noch aufgeklärt werden. (LIEBIG's Ann. **302** 51—76. 5/10. [25/6.].)

III. $(CH_3)_2\cdot C\cdot CO$ / $CH_2\cdot C\cdot CO$ > O / $CH\cdot Br\cdot COOH$

IV. $(CH_3)_2\cdot C\cdot CO_2H$ / $CH_2-C\cdot CO$ — O / $CHBr\cdot CO$

V. $(CH_3)_2\cdot C\cdot CO$ / $CH_2\cdot C\cdot CO$ > O / $CH_2\cdot CO,CH_3$

HESSE.

C. Istrati, *Über ein Dijodchinolin.* 200 ccm abgekühltes Chinolin werden allmählich mit 460 ccm H_2SO_4 versetzt, das feste Chinolinsulfat l. sich allmählich in der überschüssigen Säure auf. Dann werden 20 g Jod in Portionen von 50 g nach jedesmal 3—4 Tagen zugesetzt und die M. 10—15 Tage lang täglich 10 Stunden erhitzt. Die Jodierung erfolgt dann mit dem Erhitzen u. dem Jodzusatz fortschreitend, es entwickelt sich SO_2, die M. wird dick, rotbraun und schliefslich schwarz. Beim Eingiefsen in W. entsteht erst ein brauner und dann ein weifser Nd. Derselbe besteht aus jodierten Franceïnen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 277; C. **88**. 326) u. aus jodierten Chinolinen. Durch Behandeln mit KOH werden die Franceïne gel., und der unl. Rückstand wird mit A. extrahiert, wobei *Dijodchinolin*, $C_9H_5NJ_2$, in Form seines Sulfats, F. 164—165°, ungel. zurückbleibt. Das Dijodchinolin ist ll. in A. und Chlf., giebt mit SS. Salze, welche durch überschüssiges W. zers. werden. — Im Filtrat des Nd. sind nicht jodiertes Chinolin und *Monojodchinolin*, C_9H_6NJ, kleine, farblose Nadeln, F. 101—102°, enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 520—21. [10/10.*] Bukarest. Univ.-Lab.) HESSE.

Hugo Sinnhold, *Über den Nikotingehalt dem Detailhandel entnommener Cigarren und Rauchtabake.* Die Nikotinbestimmungen, welche an einer gröfseren Anzahl Cigarren und Tabake vorgenommen wurden, sind nach den Methoden von KISSLING (Z. anal. Ch. **22**. 199) u. POPOVICI (Zschr. f. physiol. Chem. **13**. 445; C. **89**. I. 709) ausgeführt worden. Beide Verf. gaben ziemlich gut übereinstimmende Analysenresultate. Von sogen. „nikotinfreien" Cigarren (mit 0,648—1,37% Nikotin) abgesehen schwankte der Nikotingehalt bei 31 verschiedenen Cigarrensorten zwischen 0,972—2,957%. Das Minimum von 0,972% hatte eine vom Lieferanten als besonders „schwer" bezeichnete importierte dunkle Upmann, das Maximum von 2,957% eine österreichische Regie-Virginia. Der mittlere Nikotingehalt von in Europa fabrizierten Cigarren unterschied sich von dem der importierten Havannacigarren nicht wesentlich und betrug bei letzteren 1,633% (Maximum 2,214%), woraus hervorgeht, dafs die „Schwere" von Importcigarren nicht vom Nikotin allein (vielleicht mehr von anderen bei der Gärung sich bildenden flüchtigen Stoffen) hervorgerufen wird. — Die unters. Cigarettentabake enthielten 0,801—2,887%, die Pfeifentabake nur 0,518—0,854% Nikotin. (Arch. der Pharm. **236**. 522—29. 30/9. [26/7.] Leipzig, pharmakol. Univ.-Inst.) V. SODEN.

M. Scholtz, *Bebeerin und Buxin.* (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2054; C. **96**. II. 843). Die in der ersten Abhandlung gebrauchte Bezeichnung *Bebirin* für Bebeerin ist vom Vf. zu Gunsten der letzteren richtigeren wieder aufgegeben worden. — Das Alkaloid Bebeerin hat nach einer von HERZIG ausgeführten Bestimmung sowohl eine Methoxyl- wie eine an N gebundene Methylgruppe, so dafs ihm die Formel $C_{16}H_{14}O \cdot OH \cdot OCH_3 \cdot NCH_3$ gegeben werden mufs. Bei der Dest. mit Zinkstaub bildet sich aus dem krystallisierten Bebeerin o-Kresol u. Methylamin, bei der Behandlung der Base mit verd. HNO_3 scheinen Nitrogruppen einzutreten. Läfst man Bebeerin mit der 40-fachen Menge 3%ig. Wasserstoffsuperoxyd 6 Wochen lang unter häufigem Schütteln stehen, so erhält man aus dem Filtrat eine gelbe körnige M., welche durch Eg. in eine in Eg. unl. *Säure*, $C_{18}H_{17}NO_7$, vom F. 270° und einen in Eg. löslichen bei 255° schm. *Aldehyd* (?), $C_{18}H_{17}NO_6$, (farbl. Nadeln), dessen *Phenylhydrazon* orangegelbe Nadeln v. F. 166° bildet, übergeht. *Dibebeerinxylylenammoniumbromid*, $C_6H_4(CH_2NBr \cdot C_{18}H_{21}O_3)_2$, entsteht durch Einw. von o-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$ (1 Mol.) auf kryst. Bebeerin (2 Mol.) in Chlf.-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. Fast farblose bitter und beifsend schmeckende Blättchen aus mit Tierkohle entfärbter alkoh. Lsg. durch Fällen mit Ä., F. 258°, swl. in W. — Vf. hat die angebliche Identität des Buxins (aus Buxus sempervirens) mit dem Bebeerin geprüft, indem er das amorphe Alkaloid aus Methylalkohol umzukrystallisieren ver-

suchte. Es gelang hierbei in keiner Weise, ein krystallinisches Buxin darzustellen, während amorphes Bebeerin aus CH_3OH leicht krystallisiert, woraus auf eine Verschiedenheit der beiden Alkaloide geschlossen werden kann. (Arch. der Pharm. 238. 530—41. 30/9. [6/8.] Breslau, chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

V. Cordier v. Löwenhaupt, *Zur Kenntnis der dem Cinchonin isomeren Basen.* Nach verschiedenen Unterss. geht das Cinchonin in isomere Verbb. über, wenn es entweder mit starken SS. erwärmt oder in Halogenwasserstoffadditionsprodukte verwandelt und aus diesen durch Abspaltung regeneriert wird. Vf. untersucht nun, ob eine solche Umlagerung auch bei Addition von Bromwasserstoff stattfindet. Er findet hierbei außer den bisher bekannten Isomeren noch ein solches und weist nach, daß das Apocinchonin ebenfalls eine von den bisher beschriebenen Isomeren verschiedene Substanz ist.

600 g bromwasserstoffs. Cinchonin wurden in Anteilen von 300 g mit der zehnfachen Menge Bromwasserstoffs. vom Kp. 126° auf dem Wasserbade erhitzt. Das erhaltene Hydrobromcinchonin wurde mit der doppelten Menge Kaliumhydrat in alkoh. Lsg. 8 Stdn. lang am Rückflußkühler erhitzt und die Spaltungsprodd. durch W. ausgeschieden. Das Basengemisch wurde mit Ä. behandelt. Die in Ä. swl. Base wurde aus A. in Fraktionen krystallisiert. Die zuerst ausfallende Base hat die Zus. $C_{19}H_{22}ON_2$, ist dem Homocinchonin ähnlich, aber mit diesem nicht identisch. Vf. nennt dieselbe *Tautocinchonin*. Zugespitzte Nadeln vom F. 251,5°. Das spezifische Drehungsvermögen in einem Gemisch von A. und Chlf. (1 : 2) für c = 3 und t = 20° ist $[\alpha]_D = +209{,}42°$. Sulfat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 2H_2O$, F. 198,5°. Feine Nadeln oder derbe Prismen. Jodhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HJ$. Schöne, gelbe Prismen, F. 238°. Die in Ä. ll. Base wurde in das Jodhydrat übergeführt. Durch systematische Umkrystallisation des Jodhydrats und Regenerierung der Base wird hieraus erhalten: α-Isocinchonin, Apoisocinchonin, δ-Cinchonin und ein neues Isomeres, das Vf. *ε-Cinchonin* nennt. Dasselbe wird aus den nicht mehr krystallisierenden Mutterlaugen des Jodhydrats in Form des Chlorzinkdoppelsalzes isoliert. Feine, lange Nadeln aus Ä. Die Base zeigt den F. 151,5—152° u. ist identisch mit der weiter unten beschriebenen, durch Silbernitratabspaltung erhaltenen, all. in A., weniger in Ä. Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl$, ist krystallwasserfrei, dicke Prismen.

Kocht man das Cinchoninhydrobromid mit A. und Silbernitrat 1½ Stdn., fällt das überschüssige Silber mit Kochsalzlsg. aus, dampft ein und fällt die Basen durch Natronlauge, so erhält man ein Gemisch, das in gleicher Weise, wie vorher, behandelt wird. Es wurden dieselben Basen isoliert, wie bei der Alkalispaltung. Die Eigenschaften des δ-Cinchonins wurden etwas abweichend von den von anderen Autoren angegebenen gefunden. Besonders zeigte das Chlorhydrat nicht 1½, sondern nur 1 Mol. Krystallw., doch ist die Identität kaum zweifelhaft.

Beim Kochen des Hydrobromcinchonins mit W. findet eine ähnliche Spaltung statt. Aus dem in Ä. swl. Anteil des Basengemisches wurden durch Fraktionierung der Sulfate zwei Basen isoliert, die wahrscheinlich Apoisocinchonin (oder Allocinchonin) und Pseudocinchonin sind. Aus den ätherlöslichen Anteilen wurde α-Isocinchonin erhalten.

Bei der zuerst erwähnten Anlagerung von Bromwasserstoff wurden neben dem Hydrobromcinchonin auch die Bromhydrate von dem Cinchonin isomeren Basen erhalten, u. zwar konnte hier die Base vom F. 252°, α-Isocinchonin u. α-Isocinchonin nachgewiesen werden. (Monatshefte f. Chemie **19**. 461—82. 8/10. [14/7.*] Graz. Chem. Inst. der Universität.) POSNER.

Schimmel & Co., *Citronellöl.* Die im Handel befindlichen, vorzugsweise auf Ceylon gewonnenen Öle lassen sich in 2 Gruppen zerlegen: 1. Öle mit hohem Geraniol- u. Citronellalgehalt (80—90%) niedrigem D^{15}. 0,886—0,894 und niedriger

Linksdrehung (—0° 34′ bis —2° 20′). — 2. Ole mit niedrigem Geraniol- u. Citronellalgehalt (50—65%), hohem D^{15}. 0,896—0,919 und hoher Linksdrehung (—7° 10′ bis —20° 37′). In einem der letzteren Öle (D. 0,915) wurde neben reichlichen Mengen Camphen (α_D = —55°) *Methyleugenol* nachgewiesen. — *Dillöl.* Das D. einer Anzahl selbst destillierter Öle aus thüringer Dillfrüchten variierte zwischen 0,899—0,911 (optische Drehung +76° bis +79°). Der Phellandrengehalt war im Gegensatz zu englischen und spanischen Ölen gering. — *Eucalyptusöle* aus Portugal: 1. Öl von Eucal. rostrata, Schlecht., angenehm riechend mit hohem Cineolgehalt, D. 0,921, $[\alpha]_D$ = —1° 8′ bei 30°, l. in 2 Tln. 70 Vol. %ig. A. — 2. Öl von Eucal. resinifera (oder Eucal. rostrata Schl. ?) enthält neben Cineol auch Phellandren, D. 0,893, $[\alpha]_D$ = —17° 8′ bei 30°, unl. in 70— und 80%ig. A. — 3. Öl von Eucal. obliqua L'Herit enthält Cineol u. Phellandren, D. 0,914, $[\alpha]_D$ = —7° 28′, l. in gleichen Tln. 80%ig. A. — *Lavendelöl* aus Portugal von Lavendula pedunculata Cav. von nicht angenehmem Geruch, D. 0,939, $[\alpha]_D$ = —44° 54′, l. in gleichen Tln. 80%ig. A. (Estergehalt 39% (auf Linalylacetat ber.). Enthält Cineol und wahrscheinlich Thujon. — *Maticoöl.* Es wurden neuerdings Öle (D^{15}. 1,077, $[\alpha]_D$ = —0° 25′) destilliert, welche an Stelle des gut krystallisierenden Maticocamphers *Asaron* und wahrscheinlich Methyleugenol enthielten. — *Sandelholzöl* von Santalum cygnorum Miquel wird seit einiger Zeit in Fremantle, Westaustralien, destilliert. — *Spicköl.* Bei Prüfung auf Links-Terpentinöl werden aus einem LADENBURG'schen Fraktionskolben von bestimmter Größe von 50 ccm Öl 5 ccm langsam abdestilliert. Das Destillat reiner Öle zeigt ungefähr dieselbe Rechtsdrehung wie das angewandte Öl. — Zur Ermittlung des E. bei Anisölen wird der BECKMANN'sche Molekulargewichtsbestimmungsapp. mit einigen kleinen Abänderungen empfohlen.

FLATAU und LABBÉ (S. 360) wollen in dem indischen Geraniumöle eine neue *Fettsäure*, $C_{14}H_{28}O_2$, aufgefunden haben. Diese S. kommt in reinem Öle nicht vor; wahrscheinlich wurde von FLATAU und LABBÉ ein verfälschtes Öl unters. Die von FLATAU u. LABBÉ angezweifelte Ggw. von Caprons. im ind. Geraniumöle wird aufrecht erhalten. — *Fenchen* geht bei der Hydratation mit Eg. und H_2SO_4 in einen dem Fenchylalkohol isomeren A., $C_{10}H_{18}O$, F. 61,5—62°, welcher bei seiner Oxydation ein isomeres Fenchon (Oxim F. 82°) liefert, über. — Ferner bemerkt die Firma, daſs, entgegen den Angaben STIEHL's (S. 820), Methylheptenon und Geraniol stetige Bestandteile des *Lemongraſsöles* sind. — Nach dem Trennungsvers. von Geraniol und Citronellol von FLATAU u. LABBÉ (S. 299) läſst sich wohl reines Geraniol, aber nicht reines Citronellol darstellen. Indisches Geraniumöl enthält höchstens Spuren von Citronellol. (Geschäftsbericht Oktober 1898.) v. SODEN.

A. Tschirch u. Halbey, *Untersuchungen über die Sekrete.* 28. *Über das Olibanum.* Das Rohharz „Olibanum electum" wurde zuerst mit 90% A. extrahiert u. die auf $^1/_3$ kons. alkoh. Lsg. in mit HCl angesäuertes W. gegossen. Hierbei scheidet sich ein hellgelbes Harz aus, während ein gelber Bitterstoff in Lsg. geht. Diese Operation wurde mehrere Male wiederholt. Das vom Bitterstoff u. vom ätherischen Öle durch Wasserdampfdestillation befreite Reinharz bildet eine hellgelbe, in den bekannten Lösungsmitteln, W. u. PAe. ausgenommen, ll. M., welche, in Ä. gel. und mit verd. Sodalsg. (bezw. verd. Natronlauge) geschüttelt an letztere eine Säure, die *Boswellinsäure*, abgab. Diese einbasische S., $C_{32}H_{52}O_4$, vom F. ca. 150°, bildet ein gelbliches Pulver u. läſst sich weder acetylieren, noch benzoylieren. Das Reinharz enthält aufser der freien S. u. geringen Mengen Ester derselben noch ein in Alkalien unl. gelbes pulveriges Harz, des *Olibanoresen*, $(C_{14}H_{22}O)_n$, F. 62°.

Quantitative Zus. des Olibanums: a. Alkoholische Bestandteile 72%; dieselben enthalten freie Boswellins. 33%, Ester der Boswellins. 1,5%, Olibanoresen 33%, äth. Öl 4—7%, Bitterstoff 0,5%; — b. in A. unl. Bestandteile 28%, welche

aus Gummi (Arabins., Kalk, Magnesium) 20%, Bassorin 6—8% und Pflanzenresten 2—4% bestehen. — In einer der Abhandlung beigefügten Tabelle werden die analytischen Befunde einer Anzahl Gummiharze zusammengestellt. Eine weitere Tabelle behandelt das Verhalten einer gröfseren Anzahl von Harzbestandteilen gegenüber den Cholesterinreaktionen. (Arch. der Pharm. **236**. 487—503. 30/9. [13/7.] Bern, pharm. Univ.-Inst.; Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 466—76.) v. Sodeн.

L. Lindet, *Die Untersuchungen von Aimé Girard über den Kautschukmilchsaft.* Vf. veröffentlicht einige Unterss., welche sich in den hinterlassenen Papieren von Aimé Girard vorgefunden haben, über den Kautschukmilchsaft verschiedener Pflanzen aus verschiedenen Ländern. Der Kautschukmilchsaft aller Pflanzen hat den gleichen äufseren Anschein: Eine opake, der Tiermilch sehr ähnlich sehende Fl., welche wie diese aus einer grofsen Menge von Kügelchen (Durchmesser 3—5 μ) besteht, welche in einem Serum emulsioniert sind. Die D. ist im allgemeinen <1, das vom Kautschuk befreite Serum hat D. 1,037—1,040. Die von Girard gefundene Methode zur Best. des in einem Milchsaft enthaltenen Kautschuks besteht darin, dafs allmählich u. unter beständigem Umrühren 95%iger A. zu dem Milchsaft zugesetzt wird, wodurch jedes Kügelchen, ohne gel. zu werden, an der Oberfläche weich wird und sich mit den benachbarten Kügelchen verbindet. Die Milch koaguliert je nach Zusatz des A. immer mehr, und schliefslich schwimmt eine kompakte M. in dem fl. Serum. Zur Erreichung dieses Resultats mufs ungefähr ein dem Vol. der Milch gleiches Vol. A. zugesetzt werden.

Unter Anwendung dieses Verf. wurden folgende Resultate erlangt:

	D.	Kautschukgehalt
Milch von Pernambuco (Haucornia)	0,990	31,6%
Milch von Afrika (Lianen)	0,987	33,4 „
Milch von Para (Syphonia)	0,986	42,6 „
Milch von Nicaragua (Castilloa)	0,980	32,3 „
Ficus Macrophylla (Algier)	1,000	37,5 „
Ficus Macrophylla (Algier)	1,005	37,1 „
Ficus elastica (Algier)	1,001	17,3 „
Ficus nitida (Algier)	0,971	31,3 „
Ficus loevigata (Algier)	1,005	28,0 „
Ficus Kickxia (Neu-Caledonien)	—	27,0 „

Aimé Girard hat zur Erklärung der verschiedenen, empirischen Methoden, welche zur Gewinnung des Kautschuks in den verschiedenen Ländern angewandt werden, viele Verss. angestellt und hat gefunden, dafs eine Temperatur von 30° bereits zur Koagulierung ausreicht. Auch wurde die Wirkung der verschiedenen Mittel (Alaun, H_2SO_4, Citronensaft), welche zur Koagulierung benutzt werden, festgestellt. Es ergab sich, dafs eine mit H_2SO_4 versetzte 4%ige Carbolsäurelsg. die besten Dienste leistet. Der Kautschuk kann auch durch einfaches Buttern des auf 50° erwärmten Milchsaftes gewonnen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 812—15. 5/10.) Hesse.

Rowland Williams, *Notiz über gewisse Harze.* Vf. untersuchte früher eine Anzahl von Harzen und Gummiarten (Chem. News **58**. 224; C. **88**. 1600). Neuerdings wurden von ihm Kauri, Copal und Dammarharz untersucht, welche gröfsere Mengen jener besonderen Harze enthalten, und zwar gelangten die Materialien zur Unters. in ihrem ursprünglichen Zustand und nach dem Schmelzen.

	Kauri		Copal			Dammar
			Feine Qualität		Feinste Qualität	
	In gewöhnlich. Zustand. Prozente	Nach dem Schm. Prozente	In gewöhnlich. Zustand. Prozente	Nach dem Schm. Prozente	In gewöhnlich. Zustand. Prozente	In gewöhnlich. Zustand. Prozente
KOH-Absorption, heifs	6,42	5,16	18,87	13,78	12,87	2,85
KOH-Absorption, kalt	6,19	4,76	14,36	10,99	11,56	2,63
Jodabsorption . .	130,62	126,52	124,32	129,60	95,40	99,40
Zunahme oder Abnahme beim 15-stünd. Erhitzen auf 100° C.	11,81 Abnahme	0,80 Zunahme	0,82 Abnahme	2,26 Zunahme	0,74 Abnahme	0,84 Abnahme
Mineralsubstanzen .	0,15	0,14	0,14	0,16	0,03	0,05

(The Analyst **23**. 254—55. Oktober.) HAEFCKE.

Pastureau, *Neue Verbindungen des Phenylhydrazins mit einigen Metallsalzen.* Wird eine Lsg. von 10 g Wismutchlorid in 100 g HCl-haltigem W. zum Kp. erhitzt und allmählich mit 5 g Phenylhydrazin versetzt, Lsg. bis zu $^1/_3$ konz. u. abgekühlt, so scheidet sich eine kryst. Verb., das *Phenylhydrazinwismutchlorid*, $BiCl_3 \cdot 6(N_2H_2 \cdot C_6H_5)$, farblose Nadeln, unl. in A., l. in angesäuertem W., aus. Die Verb. zeigt die Rkk. des Phenylhydrazins und der Wismutsalze. — *Phenylhydrazinwismutnitrat*, $Bi(NO_3)_3 \cdot 6(N_2H_2C_6H_5)$, entsteht in ähnlicher Weise bei 60°, prismatische Nadeln. — *Phenylhydrazinzinksulfit*, $ZnSO_3 \cdot 2(N_2H_2 \cdot C_6H_5)$, farblose Nadeln, unl. in W., l. in mit SO_2 gesättigtem W. — *Phenylhydrazinmangansulfit*, $MnSO_3 \cdot 2N_2H_2 \cdot C_6H_5$, unl. in W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 485—86. [3/10.*].) HESSE.

P. Genvresse, *Über Phenyl- und Phenylenphosphorsäuren.* Die *Phenylphosphorsäure*, $C_6H_5 \cdot H_2PO_4$, entsteht beim Mischen molekularer Mengen von Phenol u. P_2O_5 und Erhitzen auf 180°, weifse, hygroskopische Krystalle, F. 89°, leicht l. in Wasser u. A., unl. in Bzl. Mit neutralem Cu-Acetat entsteht ein bläulicher Nd. — *p-Phenylendiphosphorsäure*, $C_6H_4{<}^{H_2PO_4\,(1)}_{H_2PO_4\,(4)}$, wird durch Erhitzen von Hydrochinon und P_2O_5 gewonnen, hygroskopische Krystalle, F. 168—169°, ll. in W., A., unl. in Bzl. — *Oxyphenylphosphorsäure*, $C_6H_4{<}^{H_2PO_4\,(1)}_{OH\,(2)}$, entsteht beim Erhitzen von Brenzkatechin mit P_2O_5, schöne Nadeln, F. 139°, ll. in W., A., unl. in Bzl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 522—24. [10/10.*] Besançon. Fakultät der Wiss.) HESSE.

Analytische Chemie.

Joseph Klein, *Über den Ersatz des Schwefelwasserstoffs und des Schwefelammoniums in der Analyse.* Anläfslich der unter obigem Titel erschienenen Abhandlung von VOGTHERR (S. 827) verweist der Vf. auf seine frühere Publikation „über die Anwendbarkeit des *dithiocarbaminsauren Ammons* in der Analyse“ (Rep. anal. Ch. **7**. 629; C. **87**. 1469). Eine Verwendung des VOGTHERR'schen Reagens, welches wahrscheinlich gar kein dithiokohlens. Ammon, sondern eine Mischung von dithiocarbamins. und sulfokohlens. Ammon, Rhodan- und Schwefelammon ist, an

Stelle des H_2S, bezw. $S(NH_4)_2$ erscheint völlig ausgeschlossen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 8. 289—90. 11/10. [20/9.] Waldhof b. M.) v. Sodeн.

Henri Moissan, *Analyse einiger technischer Proben von Calciumcarbid.* Im Anfange der Calciumcarbidfabrikation wurde ein sehr unreines Prod. dargestellt, neuerdings wird aber durch Anwendung reinerer Ausgangsmaterialien reineres Calciumcarbid gewonnen. Im Handel befindet sich gut geschmolzenes, homogenes Calciumcarbid, welches einen schönen krystallinischen Bruch mit charakteristischem Reflex zeigt. Diesem Carbid sollte der Acetylendarsteller stets den Vorzug geben. Trotzdem ist eine genaue Analyse empfehlenswert. Die gröfste Schwierigkeit bereitet bei der Härte des Calciumcarbides eine gute Probenahme. Theoretisch sollte 1 kg Calciumcarbid 349 l Acetylengas liefern. Vf. erhielt von gutem Carbid 292,81—318,77, während schlechtere, poröse, graue Sorten von nicht krystallinischem Bruch nur 228,6—260 l lieferten. Besonders wichtig ist die Analyse des bei der B. des Acetylens entstehenden Rückstandes. Vf. zers. 10 g Calciumcarbid durch eine Zuckerlsg., so dafs der Kalk in Lsg. bleibt. Der Rückstand wird abfiltriert, mit Zuckerw., dann mit kohlensäurefreiem, reinem W. und schliefslich mit A. und Ä. gewaschen. Beim Behandeln mit 10%iger HCl verliert der Rückstand etwas seines Gewichtes, in Lsg. sind Fe, Kalk, Thonerde, P, während Kohlenstoffsilicium und Graphit ungel. bleiben. Bei der Behandlung mit konz. HCl gehen noch Kalk, Fe, Si in Lsg. Zwischen dem Gehalt an unl. Substanz und der erhaltenen Menge Acetylen findet keine Beziehung statt. Bei Anwendung dieser Behandlungsmethode ergaben sich folgende Rückstände:

	1.	2.	3.	4.	5.
Behandlung mit Zuckerwasser	3,40	5,3	3,2	3,9	3,4
Behandlung mit 10%iger HCl	2,10	1,9	1,5	2,4	1,4
Behandlung mit konz. HCl	1,70	1,7	1,4	2,2	1,1

Bei Verfolgung dieser Methode und bei der mikroskopischen Unters. des Rückstandes konnten folgende Verunreinigungen des Calciumcarbides nachgewiesen werden:

Silicium ist besonders als *Kohlenstoffsilicium* vorhanden, welches leicht u. Mkr. an den blau oder grün gefärbten, hexagonalen Krystallen zu erkennen ist. Infolge der hohen D. (3,12) kann es leicht von den übrigen Prodd. getrennt werden. Auch ist manchmal *Calciumsilicium* und kryst. *Kieselsäure* vorhanden. Vf. fand kein Calciumcarbid, welches an der Luft bei Einw. von wenig W. infolge der Entflammung von Siliciumwasserstoff Feuer fing. Dagegen wurde bei der Behandlung des Rückstandes mit konz. HCl die Entw. von Siliciumwasserstoff beobachtet.

Schwefel kommt im Calciumcarbid als *Schwefelcalcium* und *Schwefelaluminium* vor. Im Acetylengas wird kein H_2S aufgefunden, wenn das Calciumcarbid durch überschüssiges W. zers. wird. Enthält ein Calciumcarbid eine gewisse Menge Schwefelcalcium, so entsteht bei der Zers. mit W. eine organische vom H_2S verschiedene Schwefelverb. Der Nachweis desselben wurde in der Weise geführt, dafs das Acetylengas zwei Liebig'sche Röhren passierte, welche Kupfernitrat oder Bleinitrat enthielten. Das Gas wurde dann verbrannt und in den Verbrennungsprodd. H_2SO_4 nachgewiesen. Der Gesamtschwefelgehalt betrug bei drei Proben: 0,37, 0,43 und 0,74 %.

Eisen ist als *Eisensilicid* und als *Eisenkohlenstoffsilicid* vorhanden. Der Gehalt an Fe ist sehr veränderlich und hängt hauptsächlich von der Reinheit der Kohle ab.

Phosphor, die unangenehmste Verunreinigung des Calciumcarbides, findet sich hauptsächlich als *Phosphorcalcium* vor.

Kohlenstoff. Einige Proben Calciumcarbid enthielten nicht aufblähenden *Graphit*. In keiner Probe wurde Diamant gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 457—63. [3/10.*].) Hesse.

B. Neumann, *Bestimmung des Nickels im Nickelstahl.* M. O. Ducru (C. r. d. Acad. des sciences **124**. 436; Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris [3] **17**. 881) hat empfohlen, die elektrolytische Ni-Bestimmung direkt in der ammoniakalischen Lösung vorzunehmen, ohne den Fe-Nd. abzufiltrieren. Wenn auch trotz vorheriger sorgfältiger Oxydation des Fe ein kleiner Teil desselben stets reduziert und mit dem Ni an der Kathode abgeschieden wurde, so schwankte diese Fe-Beimengung bei Ggw. von 0,4—0,5 g Fe. nur zwischen 1 und 2 mg, sei also für technische Zwecke irrelevant. Diese Annahme Ducru's ist jedoch irrig, wie Vf. kürzlich bewiesen hat (Chem.-Ztg. **22**. 731; C. **98**. II. 829) denn je nach der gegenwärtigen Fe-Menge und je nach der Dauer der Einw. des Stromes und sonstiger Fe-Mengen verschieden und zwar meist so grofs, dafs der Fehler auch für industrielle Analysen unzulässig wird. Schneller als Ducru's, für genaue Ni-Bestimmungen empfohlenes Verf. soll folgende Methode Vf.'s zum Ziele führen: Man l. 5 g, bei hochhaltigem Ni-Stahl 2,5 g Bohrspäne direkt in verd. H_2SO_4 und oxydiert den ausgeschiedenen C und die entstandene Fe^{II}-Verb. durch H_2O_2 (auch Br oder HNO_3 läfst sich verwenden), wodurch sofort eine klare gelbe Lsg. entsteht. Diese bringt man in einen 500 ccm-Kolben, setzt eine bestimmte Menge $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. hinzu, fällt Fe mit NH_3-Überschufs, kocht auf, füllt unter kräftigem Schütteln mit W. zur Marke auf und läfst absetzen. 100 ccm des Filtrats werden mit so viel $(NH_4)_2SO_4$ versetzt, dafs dessen Menge etwa 10 g beträgt; weiter giebt man 30—40 g NH_3 und 20—60 g W. hinzu, erwärmt auf 50—60° und elektrolysiert mit Stromdichten von 1—2 Amp. bei einer Spannung von 3,5—4 Volt. In etwa 2 Stdn. ist die Elektrolyse beendet. Dadurch, dass das wirkliche Vol. des $Fe(OH)_3$-Nd. unberücksichtigt bleibt, entsteht ein kleiner, meist zu vernachlässigender Fehler. Die Ggw. von Si, P, C, Cr (wenn nicht als CrO_3 zugegen) beeinflussen diese eloktrolytische Schnellprobe in keiner Weise; höchstens Spuren von Mn könnten sich mit dem Fe zusammen abscheiden. Als Stromquelle können 4—5 Cupronelemente (Kupferoxyd-Natronlauge-Zink) von Umbreit und Matthes in Leipzig dienen. (Stahl und Eisen **18**. 909—10. 1/10. Aachen.) Hefelmann.

Maurice Lucas, *Kolorimetrische Bestimmungen des Kupfers.* Eine Kupfersalzlsg. giebt mit Ferrocyankalium einen rotbraunen Nd.; bei verd. Lsgg. scheidet sich der Nd. sehr langsam ab und färbt die Fl. rot. Diese Färbung, welche zehnmal empfindlicher, als die durch NH_3 bewirkte Färbung ist, kann zur Bestimmung geringer Kupfermengen benutzt werden, indem man die erhaltene Färbung mit Typlsgg. vergleicht. Vf. hat diese Methode zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des käuflichen Kupfers benutzt. Der beim Behandeln mit $AgNO_3$ entstehende Nd. (vgl. S. 868) wird mit 5%iger HCl behandelt, wodurch das basische Cu-Nitrat gel. wird. Der Verdampfungsrückstand des Filtrates wird in HNO_3 gel., das Cu durch Elektrolyse abgeschieden, in HNO_3 gel., mit HCl zur Trockne verdampft; der Verdampfungsrückstand in 100 ccm H_2O gel. und mit 5 Tropfen einer 5%igen Ferrocyankaliumlsg. versetzt. Dann werden 100 ccm H_2O mit 5 Tropfen der Ferrocyankaliumlsg. versetzt und aus einer graduierten Bürette eine Lsg. von 0,1 g Kupferchlorid pro 1 zugesetzt, bis die Färbung mit der zuerst erhaltenen Färbung identisch ist. Die Anzahl der verbrauchten ccm der Kupferlsg. geben an, wieviel Zehntel mg Cu vorhanden waren. Die Elektrolyse ist notwendig, um das Fe abzuscheiden. Die Abscheidung mit NH_3 ist auch bei mehrfacher Wiederholung ungenau.

Bestimmung des Kupfers im Eisen, Stahl und Gufseisen. Das direkt in HNO_3-Lsg. elektrolytisch gefällte Cu wird nochmals in HNO_3 gel., elektrolysiert und die Menge des Nd. nach obigem Verf. kolorimetrisch bestimmt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 815—17. 5/10.) Hesse.

Maurice Lucas, *Trennung des Kupfers und Antimons.* Nach der Behandlung des Gemenges mit Schwefelnatrium wird zur Zerstörung der Polysulfide mit 5 ccm H_2O_2 erhitzt und nach den Angaben von CLASSEN und BLASS (Quantitative Elektrolyse S. 85) elektrolysiert, ohne das sich am Boden abscheidende Schwefelkupfer abzutrennen. Der Metallnd. wird gewogen, Fl. erhitzt, mit 5 ccm H_2O_2 behandelt, etwas Na_2S zugesetzt und von neuem elektrolysiert. Der zweite Nd. setzt sich auf dem ersten ab, beide werden gewogen. Mit einer neuen Kathode wird eine dritte Bestimmung gemacht, der dritte Nd. gewogen, in HNO_3 gel. und das Cu kolorimetrisch bestimmt, um festzustellen, ob noch ein Nd. von Sb entsteht oder nicht. Im ersteren Falle wird eine vierte Elektrolyse vorgenommen. Der Nd. von Sb + Cu wird in HNO_3 gel., mit NH_3 und einigen Tropfen Schwefelammonium behandelt, das Schwefelkupfer abfiltriert, gel. und das Cu kolorimetrisch bestimmt. Diese Menge des Cu wird von der des Sb abgezogen und zu der bei der Bestimmung des Rückstandes erhaltenen Kupfermenge gefügt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 817—19. 5/10.) HESSE.

Arnoldo Piutti, *Über eine Farbenreaktion des Holzes.* Das *Chlorhydrat des o-Bromphenitidins*, $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5(1)\\Br(2)\\NH_2\cdot HCl\end{cases}$ färbt Holz gelb, färbt aber weder Cellulose, Leinen, Seide, Baumwolle, Wolle, Chitin, noch Keratin. Der Holzstoff giebt diese Farbenrk. noch, nachdem er mit verschiedenen Lösungsmitteln erschöpft ist, obwohl auch in die Lösungsmittel Substanzen gehen, welche die Gelbfärbung geben. Die Rk. kann vielleicht zum Nachweis von Holzstoff im Papier dienen. Dieselbe Rk. erhält man auch mit den Chlorhydraten von *o-Bromanisidin*, *o-* u. *p-Amidophenol*, *p-Anisidin*, *p-Phenitidin*, *m-* u. *p-Phenylamidophenol*, nicht aber mit anderen Salzen dieser Basen. Da auch Aldehyde mit Amidophenolchlorhydraten gelb gefärbte Prodd. liefern, ist Vf. geneigt, seine Rk. einer Aldehydnatur des Holzstoffes zuzuschreiben. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 168—70. 14/9. [4/8.] Neapel. Chem. pharm. Univ.-Instit.) FROMM.

Guido Simoncelli, *Über das Reagens von Piutti auf Alkaloide (Jodderivat des p-Äthoxyphenylsuccinimids).* Die von PIUTTI (Gaz. chim. ital. **25**. II. 518; C. 96. I. 472) beschriebene Verbb., $\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{matrix}>N\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5\cdot J_2\cdot KJ$ *(Imidiod* Antisepticum der Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS u. BRÜNING zu Höchst a. M.) reagiert mit Chininsulfat ebenso wie Jodjodkaliumlsg. in Eg. unter B. einer jodhaltigen Alkaloidverb. indem Chloroxyphenylcuccinimid in Freiheit gesetzt wird und in Eg.-Lsg. geht. Ein Vergleich dieses Alkaloidreagenzes von PIUTTI mit denen von BOUCHARDAT u. von SELMI an Chinin u. Brucin ergiebt, daſs die Rk. von PIUTTI den empfindlichsten Nachweis darstellt. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 171—77. 14/9. [4/8.] Neapel. Chem. Pharm. Univ. Instit.) FROMM.

Nino Scarpitti, *Über das Reagens von Piutti auf Alkaloide (Jodderivat des p-Äthoxyphenylsuccinimids).* Vf. prüft die Rk. von PIUTTI an Atropin, Chinidin, Cinchonidin, Cinchonin, Cocaïn, Codeïn, Coniin, Daturin, Hydrastin, Morphin, Narcotin, Nicotin, Papaverin, Sparteïn, Strychnin und Veratrin u. vergleicht dieselbe mit den Rkk. von BOUCHARDAT und von SELMI, um zu finden, daſs die Rk. von PIUTTI die empfindlichste ist. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 177—89. 14/9. [4/8.] Neapel. Chem. Pharm. Univ. Instit.) FROMM.

Gioachimo Griggi, *Über den gleichzeitigen raschen Nachweis von Zinksulfat und Natriumsulfat im Kupfersulfat des Handels.* Aus der Lsg. des zu unters. Prod. wird durch KOH in der Hitze Kupferoxyd gefällt und filtriert. Ins Filtrat geht Zinkoxydkali und Natriumsulfat. Ersteres wird im Filtrat durch Soda oder K_2CO_3,

letzteres durch pyroantimonsaures Kalium nachgewiesen. (L'Orosi **21**. 585—86. 1/10. [Juli.].) FROMM.

G. Papasogli, *Verfahren zum Nachweis von Saccharose im Wein, in Likören, Süfsigkeiten etc.* Die zu untersuchende Fl. wird nach der Entfärbung mit Bleiacetat mit $^1/_2$ ccm einer 5%igen Kobaltnitratlsg. und mit 2 ccm 50%iger NaOH versetzt. Ist Saccharose zugegen, so färbt sich die Fl. amethystviolett; die Färbung ist beständig. Glucose giebt unter den gleichen Bedingungen eine verblassende Blaufärbung, welche in Grün umschlägt, aber bei gleichzeitiger Ggw. die Erkennung der Saccharose nicht hindert. Ebensowenig stört die Ggw. von Saccharose und Glycerin. Gummi arabicum u. Dextrin müssen indessen durch bas. Bleiacetat vor dem Vers. entfernt werden, da sie beständige Blaufärbungen geben, welche die Färbung durch Saccharose verdecken könnten. (L'Orosi **21**. 263—65. August. [3/5.] Florenz. Pomologieschule.) FROMM.

G. Papasogli, *Einige charakteristische Reaktionen des Nickels und Kobalts.* Kobaltsalze geben noch in 50000 Teilen W. gel. mit Saccharose und NaOH eine Violettfärbung. Wird eine alkal. Saccharoselsg. zu einer neutralen Lsg. von Nickel- und Kobaltsalz gegeben, so giebt das Nickel einen grünlichen Nd., das Kobalt eine Violettfärbung der Lsg. Die Rkk. eines jeden der beiden Metalle können durch einen zu grofsen Überschufs des anderen Metalls gehindert werden. Ist zu viel Nickel vorhanden, als dafs die Violettfärbung durch das Kobaltsalz erkannt werden könnte, so filtriert man ab und prüft das alkal. zuckerhaltige Filtrat mit Natriumamylsulfocarbonat oder gelbem Schwefelammonium. In Ggw. von Kobalt erzeugt das erstere Mittel eine gelbgrüne, dafs letztere eine kastanienbraune Färbung. Um Nickel nachzuweisen löst man den Filterrückstand in NH_3 und versetzt mit Amylsulfocarbonat. In Ggw. von Nickel entsteht so eine blutrote Färbung; die Rk. ist sehr empfindlich. (L'Orosi **21**. 265—66. August. [3/5.].) FROMM.

Theodor Lohnstein, *Ein neues Gärungssaccharometer.* Das EINHORN'sche Gärungssaccharometer giebt, wie Vf. schon früher in Übereinstimmung mit SAHLI gefunden hatte, keine einwandsfreien Resultate; die empirische Skala vernachlässigt insbesondere völlig den wichtigen Faktor der Gasabsorption. Da die in einer ca. 0,35%ig. Dextroselsg. durch Gärung entstandene CO_2 etwa ausreicht, um bei 20° die verwendete Flüssigkeitsmenge zu sättigen, so ist man a priori nicht berechtigt, bei Fl. mit geringerem Dextrosegehalt als 0,35% bei 20° die Abscheidung gasförmiger CO_2 im EINHORN'schen Saccharometer zu verlangen. Ferner sind in der Preíshefe, die man anwendet, grofse Mengen CO_2 lose gebunden; dieser CO_2 ist ein grofser Anteil am Zustandekommen der Skala zuzuschreiben. Vf. hat das EINHORN'sche Saccharometer abgeändert, indem er den App. so füllt, dafs der geschlossene Schenkel nicht ganz von der Fl. eingenommen wird, sondern oben an der Kuppe ein Luftraum von endlicher Gröfse bleibt. In diesem Falle findet auch bei Zuckermengen, die kleiner als 0,35% sind, eine deutliche Entw. von CO_2 statt. Die Ggw. von Luft über der gärenden Fl. bewirkt nämlich, dafs nunmehr die Entw. der CO_2 unter Partialdruck erfolgt, und demnach nur der dem HENRY'schen Gesetz entsprechende Teil von der Fl. zurückgehalten wird. Auch die Absperrung des Mefsrohres durch Hg ist nötig, weil die B. der CO_2 im offenen Schenkel unter völlig anderen Partialdruckverhältnissen erfolgt, demnach die Mischung der beiden, ungleiche CO_2-Mengen enthaltenden Fl. verhindert werden mufs. Unter Berücksichtigung dieser Thatsache kommt Vf. zu der Gleichung:

$$p = 0{,}36 \log \frac{Co}{Co-\gamma} + 0{,}36\,\alpha \frac{\gamma}{\lambda+\gamma},$$

worin λ das Volum der zu Beginn des Vers. im Mefsrohre abgesperrten Luft, Co das Volum der im Mefsrohre abgesperrten Fl., γ die nach der Gärung sichtbare Ver-

gröſserung des Luftraumes (= CO_2), α der Absorptionskoeffizient der gärenden Fl. für CO_2 und p die Zuckerprozente bedeuten. α wurde für 30° zu ca. 1,3 bestimmt. Legt man Logarithmen mit der Grundzahl 10 zu Grunde und ersetzt α durch den empirisch ermittelten Wert 1,3, so gestaltet sich die Gleichung zu:

$$p = 0{,}84 \log^{10} \frac{Co}{Co-\gamma} + 0{,}47 \frac{\gamma}{\lambda+\gamma}.$$

Diese Gleichung ist der Berechnung der Skala des neuen App. zu Grunde gelegt worden. λ wurde hierbei zu 2 ccm und Co = 6 ccm gewählt. Die Skala umfaſst, wie beim alten Apparat, das Intervall von p = 0 bis = 1 und ist in 50 Teilintervalle geteilt.

Das Gärungssaccharometer besteht aus einem beiderseits offenen U-Rohr, dessen längerer Schenkel das Skalenrohr vorstellt und durch einen eingeschliffenen Stöpsel während der Gärung verschlossen wird. Der Stöpsel enthält ein Luftloch, dem ein Luftloch an der zugehörigen Verjüngung des Meſsrohres entspricht. Beim Gebrauch des App. wird der Stöpsel zunächst so gestellt, daſs die Luftlöcher übereinander liegen, so daſs die Luft beim Einfüllen aus dem Rohre entweichen kann. Das Einfüllen geschieht durch den am oberen Ende kugelförmig erweiterten, offenen Schenkel. Ein Reagensglas dient zum Abmessen des Harns, zu dem man die Hefe in der Menge eines leicht mit der Hand zu formenden Kügelchens von 6—8 mm Durchmesser vorher zugiebt. Die Fl. muſs sich im Meſsrohr genau auf den 0-Punkt einstellen; in ihr soll die Hefe durch Umschütteln vor dem Einfüllen zu einer gleichmäſsigen Emulsion verteilt sein. Dann wird der Stöpsel so gedreht, daſs die Luftlöcher nicht mehr kommunizieren, worauf das zum Absperren dienende Hg in den App. eingeführt wird. Die Temperatur darf bei der Gärung nicht unter 25° sinken, vielmehr soll die letztere durchschnittlich bei ca. 30° erfolgen. Die Skala giebt ohne weitere Rechnung den Zuckergehalt an.

Harne mit mehr als 1% Zucker müssen verd. werden. Man kann sich hierbei an die von EINHORN gegebene Regel halten, wonach man den Harn bis zur D. 1,018 unverdünnt, von 1,018—1,022 zweifach verdünnt, von 1,022—1,028 fünffach u. solchen über 1028 zehnfach verdünnt anwendet. Zur Verdünnung verwendet man das erwähnte Reagensrohr. Die in jedem Harn vorhandene freie CO_2 ist vorher durch Auskochen zu entfernen. (Berl. klin. Wchschr. **35**. 866—68. Berlin.) PROSKAUER.

G. Denigès, *Bemerkung zu einer Mitteilung von Lepierre über die Bestimmung des Säuregehaltes des Harns.* Vf. legt dar, daſs die von Lepierre (S. 219 u. 499) angegebene Methode zur Bestimmung der Harnacidität bereits im Jahre 1884 (Inaug. Dissert. Bordeaux) von ihm bekannt gegeben worden ist. Seitdem hat BLAREZ (vgl. A. GAUTIER, Chimie biologique, 2. Aufl. 1897) gegen die Barytsalzmethode eingewendet, daſs in der Kälte mehrbasische Salze entstehen. In der Wärme entstehen dieselben nicht. Infolgedessen hat Vf. seine frühere Methode in folgender Weise abgeändert (vgl. Precis de chimie analytique, Lyon, S. 717): In einer Porzellanschale werden 20 ccm Harn, 20 ccm $^1/_{10}$N.-NaOH oder KOH und 10 ccm einer 10%igen $BaCl_2$-Lsg. gekocht, Lsg. auf 100 ccm aufgefüllt, umgeschüttelt u. filtriert. Zu 50 ccm des Filtrates werden 10 ccm $^1/_{10}$N.-Salzs. Phenolphtaleïn und $^1/_{10}$N.-NaOH bis zur Rosafärbung gesetzt. Sind C ccm $^1/_{10}$N.-NaOH verbraucht, so giebt die Formel:

$$C \times 100 \times \frac{E}{10{,}000} = \frac{C.E.}{100}$$

in welcher E das acidimetrische Äquivalent der als Typ genommenen S. bedeutet, den Grad der Acidität an, ausgedrückt als Oxals., Salzs. etc. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 820—22. 5/10.) HESSE.

R. Lépinois, *Über den Säuregehalt des Harns.* Das von Lepierre veröffentlichte Verf. ist das alte Maly'sche von Guichard im Jahre 1893 und von Drouin in einer Dissertation über die Alkalinität des Blutes angewandte Verf. Lieblein (Ztsch. physiol. Ch. **20**. 52) hat aber die Ungenauigkeit des Verf. dargelegt, u. Vf. hat (J. Pharm. Chim. [6] **3**. 8; C. **96**. I. 393) gezeigt, daſs auch vollkommen neutrales $BaCl_2$ den Säuregehalt einer Mononatriumphosphat enthaltenden Lsg. vermehrt, und daſs eine saure Rk. entsteht, wenn in der Fl. Dinatriumphosphat enthalten ist. Der Säuregehalt eines Harnes kann durch dieses Reagens um $^1/_8$ erhöht werden. Auſserdem hat Vf. vor kurzem (Soc. de biol. März 1898) gezeigt, daſs vor der acidimetrischen Bestimmung der Kalk entfernt werden muſs, wenn diese Base sich in Ggw. eines l. Phosphats im Harn oder in einer anderen Fl. befindet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 822. 5/10.) Hesse.

Karl Dieterich, *Zur Beurteilung des Kolophoniums.* Vf. unterzieht die Angaben über die Eigenschaften des Kolophoniums, seine Prüfung, Wertbestimmung u. seine Bestandteile einer kritischen Besprechung und macht Vorschläge zu einheitlicher Beurteilung. Löslichkeit: Kolophonium ist unl. in k. W., etwas l. in h. W. Völlig l. in A. von 60—96%, in Terpentinöl, äther. Ölen, Aceton, Ä., Chlf., Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Bzl., Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, nur teilweise l. in Bzn., Petroleum, PAe. Die Angaben über die Zus. des Kolophoniums sind sehr widersprechend. Im allgemeinen scheint dieselbe bei allen Sorten annähernd gleichartig zu sein; nur enthalten die dunkeln Sorten als charakteristischen Bestandteil Protocatechusäure. Jedenfalls ist — was für die analytische Prüfung von Bedeutung — das Kolophonium frei von esterartigen Bestandteilen. Als Hauptbestandteil ist wohl das Anhydrid der Abietins. anzusehen. Als Grenzwerte für die D. nimmt Verfasser 1,045—1,085 an. Höhere Dichten dürften auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. Die Jodzahlen hält Vf. hier, wie überhaupt bei fast allen Harzen für analytisch unbrauchbar, da sie auſserordentlichen Schwankungen unterliegen. Ebenso sind alle Angaben, welche sich auf Ester-, Verseifungszahlen oder unverseifbare Bestandteile beziehen, wertlos, da Ester im Kolophonium nicht vorhanden sind. Die Säurezahl wird am besten in der Weise ermittelt, daſs man 1 g Kolophonium mit 25 ccm $^1/_2$ N.-alkohol. Kalilauge l. und mit $^1/_2$ N.-Schwefels. zurücktitriert. Die Menge der Kubikzentimenter Kalilauge, welche gebunden wurde, giebt, mit 28 multipliziert, die Säurezahl. Letztere soll zwischen 145 und 185 schwanken. Zur Charakterisierung ist ferner heranzuziehen die Best. der D. Dieselbe soll zwischen 1,045 und 1,085 schwanken. Das Aussehen soll möglichst hell sein; beim Auskochen mit W. soll das wss. Filtrat mit Eisenchlorid eine möglichst schwache Farbenrk. geben (Protocatechusäure). Das Kolophonium soll ferner fast aschefrei sein und im übrigen den oben angeführten Löslichkeitsverhältnissen entsprechen. Der in PAe. unl. Rückstand soll 7% nicht überschreiten. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 915—19. 4/10. Helfenberg.) Meyer.

K. Farnsteiner, *Zur Untersuchung des Butterfettes.* Im Anschluſs an die Mitteilungen von Henriques (vergl. S. 797) berichtet Vf. über eigene Verss., die im Einklang mit den Resultaten von Henriques stehen. — I. Verss. zur Wägung der flüchtigen Fettss. a. Von einem im Laboratorium aus Milch hergestellten Butterfett wurde die R.-M.'che Zahl zu 26,8, resp. 27,6 bestimmt. Die durch die Titration mit Barytw. resultierende neutrale klare Lsg. der Barytsalze wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 120° getrocknet. Beim Trocknen bei höherer Temperatur scheint schon Zersetzung einzutreten, worauf schon eine Notiz von Wilcox (Chem. News **72**. 289. — C. **96**. I. 334) aufmerksam macht. Aus den Gewichten berechnet sich der Gehalt des Butterfettes an freie flüchtigen, bei der Bestimmung überdestillierten SS. zu 5,5, resp. 5,4, die mittleren Moleku-

largewichte zu 100,5, resp. 97,6. — b. Aus den Natronsalzen der Destillate verschiedener Butterfette ergab sich der Gehalt an freien Fettsäuren zu 5,4%, das mittlere ekularMowlgeicht zu 98,2. c. Ein als „Laureol" im Handel befindliches neutrales Kokosfett mit der R.-M.'schen Zahl 6,6 lieferte die Zahlen 2,07% und 156,8 (Molekulargewicht). Danach würde sich ein erheblicher Zusatz von Kokosfett zum Butterfett durch Erhöhung des Molekulargewichtes der flüchtigen SS. des Gemisches anzeigen. — Vf. schlägt vor, wenigstens für die Barytsalze der niederen Fettsäuren zu ermitteln, welche Temperatur beim Trocknen exakte Resultate liefert, auch weist Vf. darauf hin, dafs die mit Natronlauge neutralisierten Destillate aus Butterfett mit einer Reihe von Metallsalzlsgg. starke Ndd. geben, die vielleicht zur Trennung und Charakterisierung einzelner flüchtiger SS. dienen können. — II. Vf. untersuchte, ob sich in den Molekulargewichten des festen und flüssigen Anteils der Fettss. und in der Jodzahl des letzteren bei Butter und Margarine etwaige Unterschiede nachweisen lassen. Es ergaben sich folgende Zahlen:

	Gesamtfettsäuren mit wenig Wasser gewaschen aus:		Feste Fettsäuren aus:			Flüssige Fettsäuren aus:		
	Butter	Margarine	Butter	Margarine		Butter	Margarine	
Jodzahl	a. 45,2 b. 45,3	a. 53,2	a. 15,4	16,3 16,3	a. 9,3	a. 68,7 b. 69,5	85,1 85,3	94,0
Mittleres Molekulargewicht	251,4	275,8	258,5	258,1	272	271,8	264,5	260,0

Nach diesen Resultaten hält Vf. die Hoffnung von HENRIQUES für ausgeschlossen, dafs die Differenzen der mittleren Molekulargewichte der festen Fettss. zur Unterscheidung von Butter u. Margarine dienen können. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 5. 195—97. Staatl. hygienisches Institut. Hamburg.) ROTH.

K. Dieterich, *Über einige neuere Untersuchungsmethoden der Balsame und Harze.* In neuerer Zeit sind verschiedene quantitative Methoden zur Unters. der Balsame und Harze angegeben worden, die meist von den Fetten her auf die Harzkörper übertragen worden sind. Vf. hat selbst (Helfenberger Annalen 1897. 44) die Bestimmung der Acetylzahlen empfohlen, d. h. durch Esterifizierung mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat die in den Harzen vorhandenen OH-Gruppen quantitativ festzulegen. In folgender Tabelle stellt Vf. von verschiedenen Harzen die Acetylzahlen nebst den bisher gebräuchlichen Konstanten, wie Säure-, Ester- und Verseifungszahlen zusammen:

Nr.		Unacetyliert			Acetyliert			Beschaffenheit der	
		SZ	EZ	VZ	ASZ	AEZ	AVZ	Ausgangsprodd.	Acetylprodd.
1.	Gew. Terpentin . . .	107,67 bis 113,3	7,82 bis 20,39	115,51 bis 133,65	123,75 bis 125,55	62,32 bis 93,79	187,87 bis 217,04	flüssig	fest
2.	Venet. Terpentin . .	66,93 bis 68,85	50,03 bis 53,21	118,61 bis 120,41	69,87 bis 72,19	109,08 bis 118,67	178,95 bis 190,86	„	zäh, etwas fester
3.	Kolophonium . . .	157 bis 176	—	—	155,82 bis 155,84	92,12 bis 95,37	251,21 bis 274,94	fest	fest

Nr.		Unacetyliert			Acetyliert			Beschaffenheit der	
		SZ	EZ	VZ	ASZ	AEZ	AVZ	Ausgangsprodd.	Acetylprodd.
4.	Resina Pini	145,44 bis 161,16	9,95 bis 28,66	157,16 bis 188,96	155,27 bis 158,48	64,38 bis 75,48	222,86 bis 230,75	fest	fest
5.	Sandarak	91 bis 102	—	—	166,13 bis 169,83	73,59 bis 81,60	239,62 bis 251,45	„	„
6.	Guajakharz (Masse)	89,60 bis 92,50	—	—	45,84 bis 53,15	121,75 bis 139,26	167,59 bis 192,44	„	fest braun
7.	Guajakharz (gereinigt)	89,60 bis 92,50	—	—	13,57 bis 14,89	149,33 bis 149,75	163,22 bis 164,22	„	fest gelb
8.	Drachenblut (Palmen)	—	79,80 bis 119 Harzzahl	86,80 bis 123,20	139,07 bis 139,79	—	—	fest rot	fest braun
9.	Drachenblut (Socotra)	—	87,40 bis 81,20 Harzzahl	92,40 bis 95,40	—	—	—	fest rot	fest braun
10.	Dammar	20 bis 30	—	—	50,52 bis 51,80	81,56 bis 83,06	132,08 bis 134,86	fest weifs	fest hellgelb
11.	Kopal, l. Teil	60,0 bis 65,0	—	—	77,71	125,58	203,29	fest	zähe, in A. swl.
12.	Kopal, unl. Teil				120,10 bis 121,14	84,80 bis 111,17	205,94 bis 231,27	„	fest

Da die Unterschiede der einzelnen Harzacetylzahlen sehr grofse sind, wird diese Methode sich vielleicht auch zum Nachweis von Verfälschungen verwenden lassen, doch macht Vf. auf die Mängel der Methode aufmerksam, ihre beschränkte Anwendbarkeit (nur bei oxysäurehaltigen Harzen) u. ihre Umständlichkeit. Ganz unbrauchbar ist nach Ansicht des Vf.'s die KITT'sche Methode der Bestimmung der Carbonylzahl (Chem.-Ztg. **98**. 358; C. **98**. I. 1310), da die sehr niedrigen Carbonylzahlen nur wenig voneinander abweichen. Eine dritte Methode ist die Bestimmung der Methylzahl nach GREGOR und BAMBERGER (Österr. Chemiker-Ztg. **98**. 1. 253; C. **98**. II. 831). Aber auch diese Methode ist, wie die beiden anderen, kaum im stande, die bisher gebräuchlichen, zur Identifizierung und für den Nachweis von Verfälschungen ausprobierten praktischen und verhältnismäfsig einfachen Konstantenbestimmungen, wie Säure-Ester-Verseifungszahlen, zu ersetzen oder gar zu verdrängen. — Zum Schlufs teilt Vf. mit, dafs er gegenwärtig eine neue quantitative Methode ausprobiert, die, zwar auf alle Harze anwendbar, doch in der Praxis zu umständlich sein wird.

Während Fette u. Öle bei der Verseifung hauptsächlich unl. Fett- u. Ölss. liefern, ergeben die esterhaltigen Harze mit oder ohne freie SS. in der Hauptmenge Alkoholkörper, die dem Glycerin entsprechenden Resinotannole, Resinole etc., neben geringen Mengen von SS. Bei Harzen, die nur Harzss. enthalten, wird durch das Alkali nur die Harzs. gebunden, bei der Ausfällung dann nur wieder SS., aber gar keine Alkoholkörper (höchstens die in Alkalien unl. Resene) gewonnen. Vf. hat nun die gebräuchlichen Konstanten der bei der Verseifung der Harze isolierten Harzalkohole u. Harzss. bestimmt u. stellt in folgender Tabelle die in den physikalischen Eigenschaften hervortretenden Unterschiede zwischen dem Ausgangsmaterial einerseits und dem Gemisch der Harzalkohole und Harzss. zusammen:

	Ausgangsmaterial			Harzalkohole u. Harzss.		
	Farbe	Beschaffenheit	Löslichkeit in 96%ig. A.	Farbe	Beschaffenheit	Löslichkeit in 96%ig. A.
Balsamum Peruvianum .	dunkelbraun	dickflüssig	völlig l.	braun	fest	völlig l.
Balsamum tolutanum . .	rotbraun	dickflüssig	„	dunkelbraun	„	„
Bals. Copaivae Maracaibo	gelbbraun	flüssig	„	rotbraun	sehr dickflüssig	„
Balsamum Copaivae Para	bräunlichgelb	„	„	dunkelbraun	sehr dickflüssig	„
Bals. Copaivae ostindicum	dunkelbraun	„	„	schwarzbraun	fest	„
Terebinthina Veneta . .	gelblichbraun	dickflüssig	„	gelbrot	„	„
Benzoë Siam	hellbraun	fest	„	rötlichbraun	„	„
Benzoë Sumatra . . .	dunkelbraun	„	„	braun	„	„
Colophonium album . .	gelb	„	„	hellrotbraun	„	„
Colophonium citrinum .	gelbrot	„	„	rotbraun	„	„
Colophonium rubrum . .	rot	„	„	dunkelrotbraun	„	„

	Ausgangsmaterial			Harzalkohole u. Harzss.		
	Farbe	Beschaffenheit	Löslichkeit in 90%ig. A.	Farbe	Beschaffenheit	Löslichkeit in 96%ig. A.
Dammar	gelblichweifs	fest	unl.	bräunlichgelb	fest	fast unl.
Mastix	gelb	„	völlig l.	rötlichgelb	„	l.
Sandarak	„	„	„	gelbbraun	„	„
Copal	„	„	unl.	gelblichweifs	„	fast unl.

(Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 5. 197—201.) Helfenberg. Rotn.

Arturo Soldaini und **E. Berté**, *Über die Analyse von Bergamottöl.* Vff. übertragen die von ihnen für die Analyse des Citronenöls verwendete Methode auf das Bergamottöl und bestimmen die optischen Konstanten von reinem Bergamottöl, von dessen Destillaten und Destillationsrückständen u. dieselben Konstanten von solchen Bergamottölen, die sie selbst mit Terpentinöl und Citronenöl verfälscht haben. Bei der nächsten Agrumenernte werden Vff. versuchen, ihre diesjährigen Zahlen zu bestätigen und so zu bestimmten Methoden zu kommen. (Boll. Chim. Farm. **37**. 577 bis 585. 1/10. [Juni.] Messina. Chem. Municipallab.) FROMM.

Bibliographie.

Broquet, R., et Dethier, C., Manuel d'Analyse chimique à l'usage des Fabricants de Sucre. Bruxelles 1898. 8. 252 pg. Mark 4,50.

Congrès international, VIII., de Pharmacie, tenu à Bruxelles en Août 1897. Bruxelles 1898. gr. in-8. 580 pg. Mark 9.

Dam, L. van, Morphologie des Ferments rencontrés en Brasserie et Culture pure des Levures. Mons 1898. 8. 70 pg. av. figures Mark 4,50.

Gaber, A., Die Likörfabrikation. 7., verb. u. sehr vermehrte Auflage. Wien 1898. 8. 416 SS. m. 15 Abbildungen. Mark 4,50.

Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie. (In 5 Bänden.) Band I: Physikalische und theoretische Chemie. 3., gänzlich umgearbeitete Auflage von A. HORSTMANN, H. LANDOLT und A. WINKELMANN. Abteilung 3: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper, unter Mitwirkung von A. ARZRUNI, G. KRÜSS, W. MARCKWALD u. A. herausgegeben von **H. Landolt**. 2. Hälfte. Braunschweig 1898. gr. 8. SS. 14 u. 503—890 m. Holzschnitten. Mark 8.

Band I. 3. Auflage, jetzt vollständig in 3 Abteilungen. 1885—98. 708, 732 u. 904 Seiten m. Holzschnitten. Mark 44.

Hollemann, A. F., Lehrbuch der organischen Chemie für Studierende an den Universitäten und technischen Hochschulen. Leipzig 1898. gr. 8. m. Abbildungen. Leinenband. Mark 10.

Lehner, S., Die Kitte und Klebemittel. 5., sehr vermehrte u. verbesserte Auflage. Wien 1898. 8. 160 SS. Mark 1,80.

Lehner, S., Die Tintenfabrikation. 5., sehr vermehrte u. verbesserte Aufl. Wien 1898. 8. 288 SS. m. 3 Abbildungen. Mark 3.

Newth, G. S., Manual of chemical Analysis, qualitative and quantitative. London 1898. 8. 474 pg. with figures. cloth. Mark 6,70.

Petzinger, J. F. v., Ueber das reformatorische Moment in den Anschauungen des Theophrastus von Hohenheim. Greifswald 1898. 8. 40 SS. Mark 1,80.

Pion, L. J., Contribution à l'étude chimique du Poison typhoïdique. Paris 1898. gr. in-8. 18 pg. Mark 2.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Verfahren u. Apparate n. bes. gen. **Friedrich Ostermann**, Bonn a. Rh., *Instrument zum Messen der Zugstärke von Luft und anderen Gasen.* (Patentbl. **19**. 664. DRP. 98629. 18/12. 97.)

Le Société les fils de A. Deutsch, Paris, *Verfahren zur Vernichtung des Geruches des Auspuffgase bei Gasmaschinen.* Die Auspuffgase werden vor ihrem Austritt ins Freie in einer geeigneten, an die Auspuffleitung angeschlossenen Vorrichtung, z. B. in einem mit Platinschwamm gefüllten Behälter, einer nochmaligen Verbrennung unterworfen. (Patentbl. **19**. 716. DRP. 98733. 25/12. 97.)

Adolf Schröder, Göttingen, *Vorrichtung zur Regelung der Kohlensäurezufuhr zu Pflanzen und Pflanzenteilen gemäfs der assimilatorischen Wirkung des die Pflanze treffenden Lichtes.* Die Beleuchtungsstrahlen treffen auf einen gegen unbeabsichtigte Wärmeeinflüsse geschützten Körper (Metallspirale), dessen Längenausdehnung auf ein die Kohlensäurezufuhr regelndes Ventil übertragen wird. Die auffallenden Strahlen gehen durch ein Lichtfilter, welches die Wärmestrahlen absorbiert u. die einzelnen Lichtstrahlen in einer ihrer assimilatorischen Wirkung ensprechenden Menge zum Ausdehnungskörper gelangen läfst. (Patentbl. **19**. 696. DRP. 98749. 23/1. 97.)

Guido Gonzenbach, Mörchigen, Lothringen. *Papierkapsel für Apothekerwaren.* (Patentbl. **19**. 661. DRP. 98764. 12/9. 97.)

Desinfektion. **Frederick Francis Bennet** und **John Phytian**, Manchester. *Ofen zum Verbrennen von Abfällen, Unrat und dergl.* (Patentbl. **19**. 727. DRP. 98551. 4/1. 98.)

Wilhelm Loebinger, Berlin, *Apparat zur Desinfektion mit Formaldehyd.* Formaldehyd, der in einer porösen Platte aufgesaugt ist, wird durch gegen die Platte strömenden Wasserdampf vergast, während sich gleichzeitig Wasserdampf mit ihm mischt und ihn in den zu desinfizierenden Raum führt. (Patentbl. **19**. 694. DRP. 99031. 3/12. 97.)

Georg Krell, Hüsten i. W. und **Max Elb**, Dresden, *Verfahren zur Desinfektion mittels polymerisierten Formaldehyds.* Der polymerisierte Formaldehyd wird entweder in Pulverform oder in gepreßten Stücken mit einer Glühmasse aus salpetergetränkter Kohle, deren Verglühungstemperatur unter der Entzündungstemperatur des vergasten Aldehyds liegt, in Verbindung gebracht. Der durch die Reaktionswärme der Glühmasse verdampfende Aldehyd wird der Luft des zu desinfizierenden Raumes zugeführt. Der Glühmasse, welche in Napfform zur Aufnahme der entsprechend gestalteten Trioxymethylentäfelchen oder in Kerzenform, deren Seele der feste Formaldehyd bildet, angewendet wird, können ebenso wie dem Aldehyd gasentwickelnde Mittel, z. B. doppelkohlensaures Natrium, zugemischt werden, damit die Verteilung des Formaldehydgases noch kräftiger wird. (Patentbl. **19**. 694. DRP. 99080. 7/9. 97.)

Filter. **Curt Harzer**, London, *Rahmenfilterpresse.* (Patentbl. **19**. 718. DRP. 98084. 13/11. 97.)

Gottfried Florack, Düsseldorf, *Drehbares Trommelfilter.* Ein Trommelfilter bekannter Art (vergleiche Patent 38426) ist als Vorfilter mit zwei abwechselnd in Betrieb genommenen Trommel-Nachfiltern auf derselben wagerechten hohlen Welle in der Weise verbunden, dafs die in das Vorfilter von aufsen eingetretene Fl. von hier durch die hohle Welle in eines der Nachfilter ein- und von hier von innen wieder austritt. (Patentbl. **19**. 672. DRP. 98390. 22/8. 97.)

Hofer & Küntzell, Basel, *Entstäubungsvorrichtung.* Die Reinigung der Luft geschieht durch feine Faserchen von Hanfbündeln, welche in einem Gehäuse aufgehängt sind. (Patentbl. **19**. 660. DRP. 98685. 6/3. 97.)

A. Hoch, Ehingen a. Donau, *Filtriereinrichtung.* Die Filtriereinrichtung dient zum Reinigen der Staubluft gewerblicher Betriebe. (Patentbl. **19**. 712. DRP. 98821. 15/9. 97.)

Trockenvorrichtungen. **Wyen Edward Ellis**, Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Getreide-Trockenvorrichtung.* (Patentbl. **19**. 740. DRP. 98228. 5/1. 98.)

Richard Lehmann, Dresden, *Trockenofen mit endloser Fördervorrichtung, insbesondere für bedruckte oder lackierte Bleche.* (Patentbl. **19**. 703. DRP. 99037. 15/12. 97.)

Elektrochemie. **Louis Emile Dessolle**, Epinay-sur-Seine, *Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter oder anderer Gegenstände auf elektrolytischem Wege.* Die Kathoden werden, um den elek-

trolytischen Metallniederschlag leicht abheben zu können, mit einem in dem elektrolytischen Bade nicht löslichen, nach der englischen Patentschrift 18272/1897 desselben Anmelders aus Platin, Nickel, Gold oder dergl. Metall bestehenden Überzuge versehen. Dieser Überzug wird sodann durch Einhängen als Kathode in ein saures oder alkalisches Bad mit Wasserstoff gesättigt und schliefslich poliert. (Patentbl. **19**. 665 DRP. 98468. 12/8. 97.)

Albrecht Heil, Fränkisch-Crumbach, *Verfahren zur Behandlung von Bogenlichtkohlen.* Bogenlichtkohlen, welche zur Erzielung eines gröfseren Flammenbogens in bekannter Weise mit Ätzkalilsg. getränkt werden sollen, werden zuerst in einen Ammoniakdämpfe enthaltenden Raum gebracht, um die in ihnen enthaltene S. zu beseitigen, dann getränkt u. schliefslich mit einer geeigneten Substanz, z. B. Paraffin, dünn überzogen, um sie gegen den Einfluſs der Luft zu schützen. (Patentbl. **19**. 659. DRP. 98625. 9/6. 97.)

George Washington Harris u. **Richard Josiah Holland**, New-York, *Träger für die wirksame Masse elektrischer Sammler.* Die Trägerplatte ist mit parallelen Rippen versehen, von denen die auf der einen Seite sich mit denen der anderen Seite kreuzen. Alle diejenigen Teile der Platte, welche nicht zu den Rippen selbst gehören, sind entfernt, so daſs ein fester Zusammenhang der zwischen den Rippen liegenden wirksamen M. besteht. Ferner besitzt die Platte keinen Rahmen, wodurch ein Werfen der Platte verhindert wird. (Patentbl. **19**. 692. DRP. 99006. 6/1. 97.)

Charles Pollak, Frankfurt a. M., *Flüssigkeitskondensator.* Die elektrolytische Zelle mit Aluminiumelektroden enthält hier alkalische Lagg. mit Zusatz von Chromsalzen oder auch Seifenlsgg. Bei solchen Elektrolyten haben geringe Verunreinigungen des Aluminiums keinen störenden Einfluſs auf die B. der Isolierschicht an den Metallplatten. (Patentbl. **19**. 711. DRP. 99101. 5/10. 97; II. Zus.-Pat. zu 92564. 14/1. 98.; vergl. I. Zus.-Pat. 93614. — C. **97**. II. 606.)

Glas u. Thonwaren. **Société anonyme belge pour la fabrication des Emaux-Aristiques**, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung von Gegenständen mit glasierter Oberfläche aus Glas-, Porzellan- und ähnlichen Abfällen.* Die aus Glasbruch und Porzellan-, Steingut- oder Chamotteabfällen bestehende und mit einer dünnen Schicht von Glaspulver auf einer oder mehreren Aufsenseiten umgebene M. wird zunächst in einer mit Gips ausgekleideten Form in einem Muffelofen zwecks Sinterung erhitzt und darauf die Oberfläche der Gegenstände zur Erlangung von Feuerpolitur in einem Flammofen einer Stichflamme ausgesetzt. (Patentbl. **19**. 678. DRP. 98930. 22/12. 95.)

Forest William Dunlap, London, *Vorrichtung zum Überspinnen von elektrischen Glühlichtbirnen.* (Patentbl. **19**. 661. DRP. 98719. 27/11. 96.)

Paul Wernicke, Eilenburg, *Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger beliebig gemusterter Platten aus Cement, Thon oder anderen plastischen Materialien.* Bei diesem Verf. werden die in einer hohen Füllschablone befindlichen Farbmassen vom ihrem Fuſspunkte aus durch bewegliche Roste oder Siebe aufgelockert und an den Formkasten abgegeben. (Patentbl. **19**. 702. DRP. 98768. 17/11. 97.)

Chr. Müller, Essen a. d. R., *Schlagmaschine zur Herstellung durchlochter Steine aus Bimssandmörtel.* (Patentbl. **19**. 671. DRP. 98644. 1/8. 97.)

Salinenwesen. **William Shedlock**, London, *Apparat zum Gewinnen von Salz oder dergl. aus Soole oder anderen Flüssigkeiten.* (Patentbl. **19**. 719. DRP. 98976. 9/12. 97.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **Paul Henri Ferdinand de Résener** u. **Henri Louis Amédée Luchaire**, Paris, *Acetylenentwickler mit Regelung der Wasserzufuhr.* (Patentbl. **19**. 678. DRP. 98640. 11/5. 97.)

O. Münsterberg, Berlin, *Vorrichtung zur Regelung des Wasserzuflusses bei Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **19**. 678. DRP. 98844. 22/4. 97.)

Frederick Samson Thorn u. **Charles Hoddle**, London, *Wasserzufluſsregelung bei Acetylenentwicklern mit Gasometerglocke.* (Patentbl. **19**. 693. DRP. 98864. 16/10. 97.)

John Schumacher, Chicago, *Acetylenentwickler*. (Patentbl. **19**. 693. DRP. 99007. 31/12. 96.)

A. Piatti & Co., Rom, *Verfahren zur Erzeugung von Leucht- und Heizgas*. Ein für Leucht-, Maschinen- und Heizzwecke geeignetes Gas wird dadurch gewonnen, daſs man ein Gemisch von Calciumoxyd, Kolophonium und Calciumcarbid am vorteilhaftesten mit angesäuertem W. behandelt. Durch Einwirkung des Calciumoxyds und Calciumcarbids auf W. erhöht sich angeblich die Temperatur so stark, daſs das Kolophonium sich in Gas verwandelt. Das Carbid fügt der das Gas entwickelnden M. neue Wärmemengen zu, welche in Verb. mit der bei der Löschung des Kalks frei werdenden Wärme eine wirkliche Dest. des Kolophoniums bewirken. (Patentbl. **19**. 678. DRP. 98912. 26/1. 97.)

Fette, Öle, Seifen. **Albrecht von Gröling**, Wien und **Jacob Estlander**, Dzieditz, *Dephlegmierender Vorwärmer*. Ein dephlegmierender Kondensator ist in einen Behälter eingesetzt, der mit dem zu destillierenden Petroleum, Kohlenwasserstoff etc. angefüllt ist u. letztere daher vor dem Eintritt in die Destillierblase vorwärmt. (Patentbl. **19**. 677. DRP. 98928. 12/6. 97.)

Manfred Schönert, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Seifenstücken mit Einsatzkörper*. Beim Pressen der Seifenstücke in Formen wird der Einsatzkörper (Kork oder dergl.) auf einen am Oberstempel sitzenden abgesetzten Dorn gesteckt u. beim Niedertreiben des Stempels unter Verdrängung der Seifenmasse in das Seifenstück eingetrieben, in dem er infolge der Reibung beim Emporgehen des Stempels sitzen bleibt. In einer zweiten Preſsoperation kann ein massives oder durchbohrtes Seifenstückchen als Stopfen über dem Einsatzkörper in das Seifenstück eingepreſst werden. (Patentbl. **19**. 693. DRP. 98929. 20/7. 97.)

Ernst Sieglin, Düsseldorf, *Einrichtung an Seifenzerkleinerungsmaschinen zur Verhütung des Zusammenklebens der zerkleinerten Seifenmasse*. Zwischen die aus der Maschine abfallenden Seifenteilchen wird ein mit einem trockenen Pulver beladener kalter Luftstrom geblasen. (Patentbl. **19**. 693. DRP. 98973. 9/1. 98.)

Holz. **Johan Aradi**, Prakendorf, Zipser Comitat, Ungarn, *Verfahren zum Konservieren von Grubenhölzern*. Die Holzteile werden mit einem dichten, nur wenig Öffnungen besitzenden Blechmantel umgeben, worauf das ummäntelte Holz durch Erhitzen sterilisiert wird und nach erfolgter Sterilisation die Öffnungen des Blechmantels geschlossen werden. (Patentbl. **19**. 714. DRP. 99091. 24/6. 97.)

Leder. **William Turner**, Somerville, Massachusetts, V. St. A., *Vorrichtung zum Bearbeiten von Häuten und Fellen*. (Patentbl. **19**. 694. DRP. 98763. 9/6. 97.)

John Murgatroyd, Christchurch, Neu-Seeland, *Apparat zum Enthaaren von Fellen*. (Patentbl. **19**. 712. DRP. 98845. 8/12. 97.)

Herm. Schmidt u. **Jules Landini**, Hamburg, *Verfahren zum kontinuierlichen Gerben in Trommeln*. Das Verf. des Patentes 92364 ist dahin abgeändert, daſs Brühen von stufenweise stärkerer Konzentration der Reihe nach durch eine Gerbtrommel geführt werden u. mit Ausnahme der schwächsten Brühe in Bottiche übergeleitet werden, von welchen sie, nachdem die Trommel mit neuen Blöſsen beschickt ist, wieder in derselben Reihenfolge die Trommel passieren, so daſs jede Brühe sowohl die Trommel als auch die Bottiche der Reihe nach durchströmt. (Patentbl. **19**. 694. DRP. 99030. 27/5. 97.; Zus.-Pat. zu 92364. 1/3. 96.; vgl. C. **97**. II. 653.)

Charles Michel, Paris, *Vorrichtung an Gerbtrommeln zum selbsthätigen Anreichern der Gerbbrühe*. Auf dem Umfang der Trommel sind Behälter, die mit konz. Extrakt gefüllt und mit Ventilen versehen sind, angebracht, deren Stangen aus den Behältern vorstehen u. beim Drehen der Trommel mit einem regulierbaren Anschlag in Berührung kommen, wodurch sich die Ventile öffnen und eine bestimmte Menge des Extrakts in die Trommel eintreten lassen. (Patentbl. **19**. 694. DRP. 99041. 1/8. 97.)

Schluſs der Redaktion: den 24. Oktober 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 20. 16. November.

Apparate.

F. Friedrichs, *Eine praktische Fassung für Platinspatel.* Man nimmt ein Porzellan- oder Thonrohr, erhitzt es an einem Ende zum Glühen, bringt ein kleines Ende Glasrohr oder Glasstab, welches ebenfalls bis zum Weichwerden erhitzt wurde, in das Rohr, erhitzt das letztere nochmals und führt das glühende Ende des Platingegenstandes in die jetzt fest mit der inneren Röhrenwand verbundene Glasmasse, worin nach dem Erkalten das Glas fest haftet. Diese Hefte bewähren sich ausgezeichnet, da das poröse Rohr ein sehr schlechter Wärmeleiter ist u. das Abspringen der bindenden Glasmasse bei plötzlicher Abkühlung verhindert, während nur in Glasgriffe ohne schützendes Rohr gefaßte Gegenstände von kurzer Dauer sind. (Chem.-Ztg. **22**. 917.) ARENDT.

Ernst Murmann, *Ein neuer Tiegel, der „Rohrtiegel".* Der Rohrtiegel besteht aus einem Tiegel (*a*) mit Siebboden, nach Art des GOOCH'schen Tiegels, und angesetzter gerader oder gebogener Röhre (*c*, *c*). Der Zweck des Tiegels ist, Ndd. abzufiltrieren und auch nach dem Trocknen in einem beliebigen, durch das Rohr *c* zugeleiteten Gase erhitzen zu können. Zwischen dem Siebboden *b* und der aufzulegenden Siebplatte wird eine Schicht Asbest eingelegt. Der Tiegel ist von LENOIR und FÖRSTER in Wien zu beziehen. (Monatshefte f. Chemie **19**. 403. 8/10. [14/7.*] Wien.) POSNER.

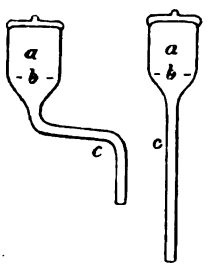


Fig. 66.

Richard Kissling, *Zur Bestimmung der Konsistenz von salben- und gallertartigen Massen.* Der Verfasser hat seinen Apparat zur Konsistenzprüfung (Chem.-Ztg. **15**. 298) verbessert. Mittels desselben wird die Zeit beobachtet, welche ein belasteter Stab zum Einsinken in die zu prüfende M. braucht. *A* (s. Fig. 67) ist ein genau 50 g schwerer Aluminiumstab von 300 mm Länge und 9 mm Dicke; derselbe läuft an dem einen Ende in eine Spitze aus. Am anderen Ende ist er mit einer kreisförmigen, abwärts den kleinen Aufschlagstift *s* tragenden Messingplatte versehen, auf welcher der 40 mm lange Haltestift *t* zentral befestigt ist. Dieser Stift *t* dient zum Halten dreier mit zentraler Bohrung versehener Beschwerungsgewichte (50, 100 und 200 g). *gh* ist eine vom Stativ *B* in senkrechter Stellung gehaltene Glasröhre von 9,5 mm Durchmesser im Lichten u. 150 mm Länge, die, zur Führung des herabsinkenden Aluminiumstabes dienend, oben mit dem Metallrand *w* versehen ist, auf welchen der Stift *s* aufschlägt. Der Behälter *C* enthält die, eine Schichtenhöhe von 120 mm besitzende, zu prüfende M. Wie ersichtlich, kann man unter Gebrauch eines, zweier oder dreier Gewichtsstücke das Gewicht des einsinkenden Stabes in den Grenzen 50 u. 400 g in Intervallen von 50 g variieren lassen, man vermag also MM. von sehr verschiedenartiger Konsistenz mit dem App. zu prüfen. Bezugsquelle des Apparates: JULIUS SCHOBER, Berlin SO. (Chem.-Ztg. **22**. 867—68. 12/10.) MEYER.

Theodor Posner, *Schütteltrichter mit Reserveraum für mehrfache Ausschüttelungen einer Flüssigkeitsmenge.* Der Schütteltrichter (Fig. 68) dient dazu, bei wiederholtem Ausschütteln einer Fl. mit Ä., Chlf. etc. das lästige und leicht zu Verlusten führende Umgiefsen, bezw. Abpipettieren der gesättigten Schicht zu vermeiden, und kann besonders bei der quantitativen Alkaloidbestimmung mit Vorteil verwendet werden. Derselbe besteht aus einer Kombination zweier Schütteltrichter *A* und *B*, welche durch den Hahn β in Verb. gesetzt werden können. Letzterer hat eine gerade Durchbohrung für den Durchgang von Fl. und eine rechtwinklig gebogene Durchbohrung, welche der Luft des unteren Raumes den Austritt ins Freie gestattet und zur völligen Vermeidung des Überspritzens von Fl. eine kugelförmige Erweiterung hat. *A* ist durch den eingeschliffenen Stopfen α zu verschliefsen, während *B* andererseits einen einfach gebohrten Hahn γ trägt. Man schüttelt bei geschlossenen Hähnen

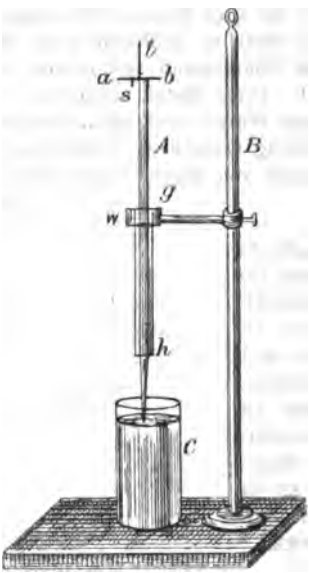


Fig. 67.

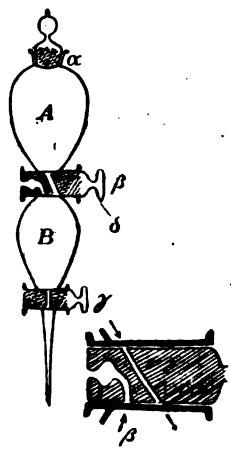


Fig. 68.

in *A* aus, öffnet dann α u. läfst die untere wss. Schicht nach *B* übertreten, indem man den Hahn β in die in der Figur angegebene Stellung bringt. Dann schliefst man β und gieſst den gesättigten Ä. aus *A* aus, bringt eine neue Portion Ä. in *A*, läfst durch Umdrehen des Trichters bei entsprechender Stellung von β (α geschlossen, γ offen) die zu erschöpfende Fl. aus *B* nach *A* zurückfliefsen u. schüttelt von neuem durch. Beim Ausschütteln mit Fll., welche schwerer sind als die wss. Schicht, z. B. Chlf., vereinfacht sich das Arbeiten noch mehr, indem man nur nach den einzelnen Ausschüttelungen die untere gesättigte Schicht nach *B* fliefsen läfst und dort die einzelnen Portionen sammelt. Zur Vermeidung von Irrtümern in der Stellung des Hahnes β trägt der Griff desselben an einer Seite (δ) eine Einschmelzung von farbigem Glase. (Bezugsquelle: Max Kaehler u. Martini, Berlin W.) (Chem.-Ztg. 22. 965. 12/10. Greifswald.) Meyer.

G. J. W. Bremer, *Ein Apparat zum Messen der Dichte von pulverförmigen Substanzen.* Nach einem kurzen Hinweis auf Unzuträglichkeiten bei Dichtebestimmungen pulverförmiger Substanzen empfiehlt Vf. für diesen Zweck den in Fig. 69

abgebildeten App.: Eine Flasche F (um plötzliche Temperaturschwankungen zu vermeiden, befindet sie sich in W.) ist durch ein enges Rohr mit einem Manometer verbunden, das von 2 Glasröhren ab und cd gebildet wird, die durch einen dicken Kautschukschlauch miteinander verbunden sind. (Länge von ab 30, cd 60 u. des Kautschukschlauches 80 cm) R ist ein Dreiwegehahn, eg, hi u. mn sind kleine Kautschukschläuche. p ist ein Ring mit zwei gegenüberliegenden Fenstern, q ein verschiebbarer Ring, ähnlich p. Das Prinzip des App. ist wie folgt. Das Luftvolum V, das in der Flasche F und den Röhren bis p enthalten ist, wird um das Volum v in der Röhre ab zwischen p und q vermehrt. Die Druckveränderung mißt man, und wiederholt sogleich die Operation, nachdem man die Flasche mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt hat. Die D. derselben ist da nn eine Funktion von diesen Druckveränderungen, vom Gewicht der Substanz, der Barometerhöhe und dem Volum v zwischen p u. q. Zur Ausführung einer Dichtebestimmung werden die Röhren dc, cb und ba zum Teil mit Hg angefüllt, man giebt dem Hahn R eine solche Stellung, daß Kolben F und Rohr ab mit der atmosphärischen Luft kommunizieren. Man hebt Rohr cd so weit, daß das steigende Hg gerade den oberen Rand des Fensters im Ringe p berührt. Hahn R wird um 180° gedreht, so daß F nur mit ab in Verb. steht. F und die Röhren zwischen F und p sind alsdann mit Luft unter atmosphärischem Drucke angefüllt. Man geht mit cd herunter, bis das Hg von ab gerade den oberen Rand von q berührt, und mißt den Unterschied der Hg-Höhen in den Röhren ab und cd mittels eines Kathetometers. Zuerst führt man die Bestimmung mit dem leeren Kolben aus und dann sogleich noch einmal, nachdem man die Substanz eingefüllt hat. Zur größeren Sicherheit kann man jede Bestimmung mehrmals wiederholen und das Mittel aus den gefundenen Werten nehmen. Das Volum v bestimmt man, indem man das in dem Rohr zwischen p u. q enthaltene Hg wägt. Zu diesem Zweck entfernt man Rohr ab von den Verbindungsschläuchen, schließt den Hahn S, füllt dasselbe bis auf den oberen Rand von p mit Hg an, läßt dieses in ein gewogenes Gefäß so weit abfließen, bis es gerade den oberen Rand von q berührt, u. wägt das Hg. Ist nun H die Barometerhöhe während des ersten Teiles des Vers., wenn F leer ist, h der Unterschied der Hg-Höhen in ab und cd, so ist $VH = (V + v)(H - h)$. Ist ferner beim zweiten Teile des Vers. H' = der Barometerhöhe, h' = dem Höhenunterschied der Hg-Säulen und x das Volum der Substanz, so ist:

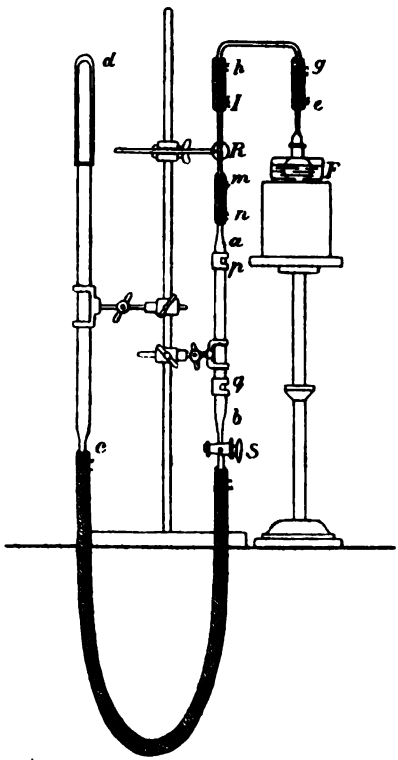


Fig. 69.

$$(V - v)H' = (V - x + v)(H' - h')$$

oder:

$$x = V - v\,\frac{H' - h'}{h'} = v\left(\frac{H}{h} - \frac{H'}{h'}\right).$$

Wenn H', wie meist der Fall, $= H$ ist, so ist:

$$x = v H \frac{h' - h}{h h'}$$

und die D. demzufolge:

$$d = \frac{p}{x} = \frac{p h h'}{v H (h' - h)}.$$

Bleibt die Temperatur während der Versuchsreihen die gleiche, so braucht man für H, h und h' keine Temperaturkorrektion. Vf. erörtert noch die Bedingungen, von denen die Genauigkeit des Verfs. abhängt, und bringt als Belege die von ihm ausgeführten Dichtebestimmungen von Silberperoxyd Ag_2O_2, Hg und Steinsalz. Vorteile des App., den jeder sich selbst herstellen kann, sind seine Einfachheit und Handlichkeit; auch von geringen Substanzenmengen kann man leicht und schnell genau genug die D. messen, und ist diese Methode besonders auch bei in W. oder A. ll. Körpern zu empfehlen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 262—69. 14/10. [11/7.] Rotterdam.) ROTH.

Anorganische Chemie.

E. Rancken, *Untersuchung über das Linienspektrum des Schwefels.* Um fremde Linien eliminieren zu können, wurde das Spektrum nach zwei prinzipiell verschiedenen Methoden erzeugt, einerseits in einem erwärmten GEISSLER'schen Rohre bei einem Drucke von 5—6 mm, andererseits in Luft, wobei der Funken zwischen zwei mit Schwefel bestrichenen Aluminiumelektroden überging. Die Spektra wurden photographiert und die Photogramme genau durchgemessen. Auch Beobachtungen über das Bandenspektrum des Schwefels werden mitgeteilt. (Dissertation, Helsingfors. 52 Seiten; Z. anorg. Ch. **18**. 86. 8/10. Ref. W. PALMAER.) MEYER.

William Crookes, *Die Stellung von Helium, Argon und Krypton im System der Elemente.* (Z. anorg. Ch. **18**. 72—76. 8/10. — C. **98**. II. 407.) MEYER.

A. Granger, *Über einige Metallphosphide und Arsenide.* Nicht alle Metallphosphide können auf gleiche Weise hergestellt werden. Durch direkte Verb. der Metalle mit Phosphor mittels einer mit Phosphordampf gesättigten Atmosphäre in der Kälte konnten Cu_3P_2, AgP_2, Au_2P_4, Pt_2P, Pt_3P_5 und PtP erhalten werden. Erhitzt man die Metalle auf eine geeignete Temperatur und leitet den Dampf von Phosphortrichlorid darüber, so bilden sich Phosphor- und Halogenverbb. des Metalles. Es wurden so erhalten Fe_4P_3, Ni_2P und Co_2P. Die Chrom- und Manganphosphide werden bei der Entfernung der Halogenverbb. zers. Kadmium u. Zink geben komplexe Verbb. mit Phosphor und Chlor. Blei und Silber liefern nur Chloride, weil bei der nötigen Temperatur die Phosphide wieder zerstört werden. Kupfer liefert ein Diphosphid, CuP_2. Quecksilber, mit Phosphordijodid im Rohr auf 300° erhitzt, giebt P_4Hg_3 und Quecksilberjodid. Durch Erhitzen der Chloride der Metalle mit Phosphordampf wurden CuP_2, Fe_2P_3, Ni_2P_3, Co_2P_3 und ein Silberdiphosphid, aus den Chloriden von Chrom und Mangan mit Phosphordampf und Wasserstoff bei Rotglut CrP und Mn_3P_2 isoliert. Durch die Einwirkung von Arsentrichloriddampf wurden analog einige Arsenide erhalten. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 391 bis 393. Sèvres. Oktober.) POSNER.

W. Autenrieth, *Über die Einwirkung schwacher Säuren auf Ferrocyankalium.* Die von GIGLI veröffentlichte Beobachtung, daſs Ferrocyankalium in der Wärme durch CO_2 zers. wird (S. 961) ist durch den Vf. bereits bekannt (Arch. der Pharm. **231**. 99; C. **93**. I. 773) und auch im Lehrbuch von FRESENIUS (Qualitative Analyse. 16. Aufl.) zu finden. Eine ganze Reihe schwacher organischer S. — Ameisens.,

Milchs., Butters., Weins. etc. — sowie saure Reste enthaltende Verbb., wie Acetessigester, Phenole, saure Trisulfone wirken in derselben Weise. Die Zers. des Ferrocyankaliums durch CO_2 tritt etwa bei 72° ein. Zum Nachweis von Cyanalkalimetall oder freier Blaus. neben Ferrocyankalium eignet sich nur die von JACQUEMIN angegebene Methode, nach welcher das Untersuchungsobjekt mit Natriumdicarbonat im Überschufs destilliert wird. Hierbei wird nur aus den einfachen, nicht aber aus den komplexen Cyaniden Blaus. frei. (Chem.-Ztg. **22**. 866—67. 12/10.) MEYER.

T. Ericson, *Über die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in sauren Lösungen I.* Vf. dehnt seine Unterss. aus auf 1. das Verhältnis zwischen Lösungsgeschwindigkeit und Konzentration der S. — 2. den Einfluſs der Temperatur. — 3. den Einfluſs der Salze und der organischen Körper — 4. den Zusammenhang zwischen Lösungsgeschwindigkeit und elektrischem Leitvermögen. — Der bei der Rk. entwickelte Wasserstoff wurde in einem Meſsrohr aufgefangen und die in gewissen Zeiträumen erhaltenen Gasvolume abgelesen. — Die Induktionszeit. Vf. hat zunächst die bereits bekannte Thatsache bestätigt, daſs die Lösungsgeschwindigkeit zuerst langsam ansteigt, nach einer gewissen Zeit (der Induktionszeit) ihr Maximum erreicht, um ziemlich lange konstant zu bleiben, und schlieſslich, wenn das Zink beinahe verzehrt ist, auf Null zurückzufallen.

Vf. findet, daſs die Induktionszeit abnimmt, wenn die Konzentration der S. wächst und ebenso bei Zusatz von Chloriden (zu HCl), daſs sie dagegen bei Ggw. von organischen Körpern vergröſsert wird. Nach Ansicht des Vf.'s liegt die Ursache des Auftretens einer Induktionszeit darin, daſs das zunehmende Rauhwerden der Oberfläche des Zinks die Rk. stetig beschleunigt. — Die Säurekonzentration. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Geschwindigkeit bei 0,1—n·HCl u. 0,1—n·H_2SO_4 etwa gleich groſs. Bei H_2SO_4 wächst die Geschwindigkeit fast proportional der Konzentration, bei HCl viel schneller.— Die Temperatur. Bei 0,1 bis 0,5—n·H_2SO_4 bewirkt eine Erhöhung der Temperatur von 10—50° eine Steigerung der Geschwindigkeit von 50—150%, bei HCl ist der Temperatureinfluſs viel geringer. — Nichtelektrolyte. Durch Zusatz von Sulfaten zu Schwefels. wird die Lösungsgeschwindigkeit ziemlich wenig geändert, mit Ausnahme von $ZnSO_4$, welches die Geschwindigkeit stark herabsetzt. Bei Zusatz von Chloriden zu HCl sinkt die Lösungsgeschwindigkeit zuerst, um dann beträchtlich zu steigen. Bei $CaCl_2$ und $MgCl_2$ wurde darauf ein zweites Abnehmen konstatiert. — Elektrisches Leitvermögen der Lösung. Unter der Annahme, daſs die Lösungsgeschwindigkeit 1. von der Intensität der Lokalströme zwischen Zink und den metallischen Beimengungen desselben (Pb u. Fe), d. h. dem gesamten Leitvermögen der Lsg., und 2. von der direkten Einw. der S., d. h. von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt, lassen sich die beobachteten Erscheinungen zum Teil erklären. Die Geschwindigkeit nimmt z. B. bei HCl mit steigender Konzentration schneller zu, als bei H_2SO_4, weil die Dissociation der letzteren S. rascher abnimmt. Zusatz von Nichtelektrolyten hemmt die Geschwindigkeit infolge Leitfähigkeitsveränderung. Der Unterschied in der Wirkungsweise von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ und anderen Chloriden (KCl, NH_4Cl, NaCl) (s. oben) ist darin begründet, daſs die Lsgg. von $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ ein Maximum der Leitfähigkeit haben, die der Alkalichloride dagegen nicht. — Während der Induktionszeit wird die Lsg. nach Ansicht des Vf.'s nur durch die Lokalströme bewirkt, wodurch die Oberfläche des Metalls für den direkten Angriff der S. zugänglich wird. (Bihang till Vet. Akad. Handl. **22**. Abt. II. Nr. 4. Stockholm 1897. 42 Seiten. Inst. von ARRHENIUS; Z. anorg. Ch. **18**. 83—84. 8/10. Ref. W. PALMAER.) MEYER.

Otto Pfeiffer, *Herstellung von reinem Silber.* Das über Watte filtrierte Chlorsilber wird noch naſs in eine Thonzelle gebracht u. darin mit verdünnter Schwefels. angesäuert. Man stellt jetzt die Zelle in ein Batterieglas, in welchem sich dünne

Schwefels. u. eine amalgamierte Zinkplatte als Anode befindet. Diese letztere verbindet man durch einen Platindraht mit einem Platinbleche, das man als Kathode in die Chlorsilberfüllung der Thonzelle einsenkt. Man überläfst das so gebildete Element 1—2 Tage sich selbst, in welcher Zeit eine galvanische Reduktion des Chlorids zu metallischem Silber vor sich geht. Man hat das grau aussehende, speckige Silberpulver nur noch mit destilliertem W. zu spülen, um es zur Herstellung von reinem Silbernitrat lösen zu können. (Chem.-Ztg. **22**. 775. 21/9.) MEYER.

Otto Kuhn, *Herstellung von reinem Silber*. Das nach bekannten Methoden abgeschiedene Chlorsilber wird abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen, dann noch feucht in ein Platingefäfs (Tiegel oder Schale) gebracht, so dafs über dem Chlorsilberud. noch ein kleiner freier Raum übrig bleibt. Das Gefäfs wird dann auf den Boden einer Porzellanschale gestellt und bis an den Rand mit W. gefüllt. Darauf füllt man auch die Porzellanschale so weit mit Wasser an, dafs das Platingefäfs etwa 5—10 mm hoch damit überdeckt ist, wobei jedes Aufrühren des Chlorsilbers zu vermeiden ist. Hierauf säuert man das W. im Platingefäfse und in der Porzellanschale mit wenigen Tropfen reiner Schwefels. an und läfst in die letztere einige Stückchen Zink hineingleiten, so dafs sie das Platingefäfs von aufsen berühren, worauf die Reduktion des Chlorsilbers sofort beginnt und in etwa 24—48 Stdn. beendigt ist. Das Ende der Reduktion erkennt man daran, dafs sich im Inneren des Silberschwammes Gasblasen bilden, die zuweilen den ganzen Schwamm bis an die Flüssigkeitsoberfläche emporheben. Es genügt nicht, den Silberschwamm mit reinem W. abzuspülen, es ist vielmehr notwendig, ihn zuerst mit sehr verdünnter reiner Schwefels. auszukochen, darauf noch einige Male mit reinem W., da sich aus der zinkhaltigen Flüssigkeit metallisches Zink auf dem ausgeschiedenen Silber niederschlägt. (Chem.-Ztg. **22**. 868. 12/10.) MEYER.

P. Melikoff und **L. Pissarjewsky**, *Permolybdate*. In ihrer Mitteilung über *Oxomolybdate (Permolybdate)* bemerken MUTHMANN und NAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1836; C. **98**. II. 536), dafs es ihnen nicht gelungen sei, das *saure übermolybdäns. Kaliumhyperoxyd*, $K_2O_2.MoO_4.H_2O_2$, von MELIKOFF und PISSARJEWSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 632; C. **98**. I. 1165) zu erhalten. Die Vff. geben deshalb neuerdings eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens, nach welchem ihnen die Darst. des fraglichen Salzes stets geglückt ist, und sprechen die Vermutung aus, dafs das von MUTHMANN und NAGEL gewonnene Präparat nur deshalb stark hygroskopisch war, weil es mit Kaliumhyperoxyd verunreinigt war. Das reine Salz wird von A. als ziegelroter, flockiger Nd. gefällt, der leicht O abgiebt und beim Reiben oder bei längerer Aufbewahrung explodiert; freies H_2O_2 enthielt das Präparat niemals. Ferner verteidigen die Vff. die von ihnen früher gemachte Annahme, dafs in dem erwähnten u. in analogen Salzen die Hyperoxyde mit den Übersäuren zu salzartigen Verbb. zusammengetreten seien; als besonders beweiskräftig sehen sie es an, dafs TiO_3 mit verd. H_2SO_4 kein H_2O_2 giebt, letzteres aber aus dem von ihnen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 678. 955; C. **98**. I. 1161. 1263) $[(NH_4)HO_2]_2.TiO_3$ formuliertes Salz unter gleichen Umständen leicht abgespalten wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2448—51. 24/10. [1/10]. Universität Odessa.) STELZNER.

Organische Chemie.

Hugo Erdmann und **Paul Köthner**, *Einige Beobachtungen über Acetylen und dessen Derivate*. I. Graphit aus Acetylen. Während die Zersetzungstemperatur des Acetylens bei 780° liegt, erfolgt der Zerfall nach der Gleichung:

$$C_2H_2 = 2C + H_2$$

bei Ggw. von Kupferpulver bereits bei eben beginnender Rotglut (400—500°). Dabei scheidet sich der Kohlenstoff in glänzenden Krystallen als *Graphit* ab. Eine analoge Wirkung des Kupfers hat ERDMANN früher beim Erhitzen von Naphtalinderivaten im Kupferautoklaven beobachtet; auch hier schied sich Graphit in kleiner Menge ab. — II. Eine neue Kupferverbindung des Acetylens. Findet die Einw. des Acetylens auf Kupferpulver unterhalb 250° statt, so bildet sich kein Graphit, sondern eine ungemein leichte, voluminöse, hellbraune, nicht explosive Verb., welche besser durch Überleiten von Acetylen über auf 230° erhitztes Kupferoxydul erhalten wird. Die Verb. ist ein Acetylenkupfer, in welchem das Metall in der Oxydulform vorhanden ist. Die Zus. ist den Analysen nach eine konstante, aber sehr komplizierte. Die Formel $C_{44}H_{24}Cu_2$ wird unter Vorbehalt aufgestellt. — III. Verhalten einiger Metalle gegen Acetylengas. Natrium giebt bei 190° mit Acetylen nach MATIGNON eine Verb. C_2HNa, die bei 210° in C_2Na_2 und C_2H_2 zerfällt. Mit Rubidium konnte Vff. keine konstante Verb. erhalten. Dieselbe war stets mit Kohle verunreinigt. Zink scheint nicht einzuwirken, Eisen übt eine stark kondensierende Wirkung unter B. von öligen KW-stoffen. Quecksilber wirkt kaum ein. — IV. Verhalten des Acetylens gegen Metallsalzlösungen. Ndd. geben mit Acetylen die Lagg. von Goldchlorid — schwarzer Nd., geht beim Erwärmen in metallisches Gold über —, Palladiumchlorid — hellbraun, flockig —, Kupfersulfat (unter Zusatz von Natriumacetat), Silbernitrat und Quecksilberoxyd in essigsaurer Lsg. Keine Fällung geben Thalliumsulfat, alkal. Bleilsg., Kadmiumnitrat, Platin-, Iridium- und Rhodiumchlorid. *Merkurocarbidnitrat*, $HgC{\equiv}CHg + HgNO_3 + H_2O$, ein feinkrystallinischer, weißer Nd. 10 g $Hg(NO_3)_2$ in 100 ccm W. und 10 ccm verd. HNO_3 werden mit Acetylen gesättigt. Die Verb. unterscheidet sich von dem analogen Ag-Salz von KEISER durch einen Mehrgehalt von einem Molekül W. Beim Kochen mit verd. SS. entsteht sofort Aldehyd. Hierin zeigt die Verb. große Ähnlichkeit mit den von POLECK beschriebenen Hg-Verbb. des Vinylalkohols. — V. Kontinuierliche Bildung von Aldehyd aus Acetylen. Leitet man Acetylen durch eine sd. Lsg. von 3 Vol. konz. H_2SO_4 und 7 Vol. W., so bildet sich Acetaldehyd, die Rk. wird befördert, wenn man etwas HgO zusetzt. Aus 125 g Calciumcarbid (95%) wurden 80 ccm 5%ig. Aldehydlsg. gewonnen.

VI. Synthese von Naphtenen, von Kresol und von Naphtalin aus Acetylen. Unterwirft man die oben erwähnte Kupferacetylenverb. mit ihrem fünffachen Gewicht an Zinkstaub gemischt der trockenen Destillation, so erhält man ein gelbes Destillat, dessen Geruch an den der kaukasischen Naphta erinnert, u. welches in der Hauptmenge aus zwischen 190 und 250° übergehenden Naphtenen besteht. Destilliert man die Cu-Verb. mit Zinkstaub bei hoher Temperatur (rasches Erhitzen auf freier Flamme), so überwiegen die aromatischen KW-stoffe, von denen sich Naphtalin isolieren läßt. Die alkalilösl. Bestandteile enthalten Phenole (größtenteils Kresol). (Z. anorg. Ch. **18**. 48—58. 8/10. [26/6.].) MEYER.

P. Köthner, *Bemerkung über die Einwirkung von Acetylen auf Mercurinitrat.* Anläßlich der Publikation von K. A. HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2212.; C. **98**. II. 812) über den in der Überschrift genannten Gegenstand, bemerkt Vf., daß er die gleiche Rk. schon früher studiert und dabei eine als *Mercurocarbidnitrat*, $Hg.C{:}C.Hg + HgNO_3 + H_2O$, aufgefaßte Verb. erhalten hat; Angaben über letztere finden sich in der Dissertation des Vf.'s (Halle 1896), ferner bei ERDMANN und KÖTHNER (Z. anorg. Ch. **18**. 48; s. vorst. Ref.) und bei ERDMANN: „Zur Chemie des Acetylens", Jahrgang **1**. 166. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2475. 24/10. [9/10.] Halle a. S.) STELZNER.

R. A. Worstall, *Sulfonierung der Paraffine.* Die Ergebnisse der früheren Unterss. des Vf.'s (Amer. Chem. J. **20**. 202; C. **98**. I. 926) sind bei Fortführung

der Verss. bestätigt worden. Vom Nonan konnten 70% nitriert werden. Es wurde nun geprüft, ob sich die Paraffine auch sulfonieren lassen. Das gelingt bei Einhaltung gewisser Bedingungen, am besten bei Einw. von rauchender Schwefels. u. von Schwefeltrioxyd beim Kp. der KW-stoffe. Im ersteren Falle entstehen Mono-, im zweiten Disulfonss. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt die Schwefels. nicht ein, bei höherer Temperatur werden die Sulfosäuren unter Oxydation und B. von Schwefeldioxyd zerstört. Hexan, $D._{20}^{20}$ 0,6860 und Kp. 68—69°, wurde am Rückflußkühler unter allmählichem Zusatz von rauchender Schwefels. mit häufigem Schütteln erhitzt, die Säureschicht wurde abgehoben, und aus dem öligen Teil wurde durch Wasser eine weitere Menge der Sulfons. ausgeschüttelt. Es wurden bei wiederholter Sulfonierung des Restes 30—40% des KW-stoffes in Sulfons. verwandelt; der Rest war unter Entw. von CO_2 und SO_2 zerstört worden. Die erhaltenen SS. und Salze sind all.; der Wassergehalt der Krystalle konnte nicht bestimmt werden. Die Formeln der Salze beziehen sich auf die durch A. gefällten und getrockneten Prodd. *Hexylsulfonsäure*, $C_6H_{13}SO_3H$, ist eine dicke, hellbraune Fl., ll. in A. und W., unl. in Ä. und Chlf., l. in Bzl. Alle Salze sind in W. ll. Das Bariumsalz, $(C_6H_{13}SO_3)_2Ba$, bildet hellgelbe Tafeln, äußerst ll. in W., unl. in A. und Ä. Ähnlich ist das Bleisalz, $(C_6H_{13}SO_3)_2Pb$. Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in den am Rückflußkühler sd. KW-stoff entstand in 40% der theoretischen Ausbente *Hexyldisulfonsäure*, $C_6H_{12}\cdot(SO_3H)_2$, dicker, brauner, in W. all. Sirup, l. in h. Bzl. und A., unl. in Petroleum, Ä. etc. Alle Salze sind ll. Das Bariumsalz, $C_6H_{12}(SO_3)_2Ba$, bildet gelbe, sehr hygroskopische Krystalle; ähnlich ist das Bleisalz, $C_6H_{12}(SO_3)_2Pb$.

Aus Heptan, $D._{20}^{20}$ 0,6980, Kp. 98—99°, wurde auf analogem Wege erhalten: *Heptylsulfonsäure*, $C_7H_{15}(SO_3H)_2$, dicker, brauner Sirup. Die S. ließ sich in ein in W. unl. Sulfochlorid und dieses in ein Sulfonamid überführen, die noch nicht näher untersucht wurden. Von den ll. Salzen wurden im wasserfreien Zustand analysiert das Bariumsalz, $(C_7H_{15}SO_3)_2Ba$, und das Bleisalz, $(C_7H_{15}SO_3)_2Pb$, die den Salzen der Hexylsulfons. sehr ähnlich sind. Durch Einw. von SO_3 auf Heptan wurde *Heptyldisulfonsäure* erhalten, $C_7H_{14}(SO_3H)_2$, breiige, dunkelbraune, hygroskopische M., l. in heißen Alkohol und Bzl., deren Salze leicht löslich sind. Analysiert wurden $C_7H_{14}\cdot(SO_3)_2Ba$ und $C_7H_{14}\cdot(SO_3)_2Pb$. Oktan wurde auf demselben Wege in die Mono- u. Disulfons. übergeführt. *Oktylsulfonsäure*, $C_8H_{17}SO_3H$, ist ein dicker Sirup, dessen Salze, $(C_8H_{17}SO_3)_2Ba$ u. $(C_8H_{17}SO_3)_2Pb$, ll. sind. *Oktyldisulfonsäure* ist eine braune, hygroskopische M. — Bei der Einw. von Schwefeltrioxyd auf die sd. KW-stoffe wurden immer, namentlich aber aus Oktan, kleine Mengen einer dunkelbraunen, in W. unl. M. erhalten, die vielleicht aus sauerstoffreichen Oxysulfonen besteht. Das noch nicht genügend gereinigte Prod. aus Oktan enthält 51,90% C, 4,50% H u. 11,44% S. (Amer. Chem. J. **20**. 664—75. Oktober.) Bodländer.

A. Wohl, *Synthese des r-Glycerinaldehydes*. Der unlängst (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1796; C. **98**. II. 419) vom Vf. als Sirup beschriebene *Glycerinaldehyd*, $OH.CH_2.CH(OH).CHO$, ließ sich zum Krystallisieren bringen, als das Öl in A. aufgenommen, mit Ä. versetzt, filtriert, eingedampft und, mit einigen Tropfen W. verrührt, im Eisschrank aufbewahrt wurde. Weißes Pulver von weniger süßem Geschmack als die Lsg.; schm. unscharf gegen 132°, verbreitet, durch Erhitzen zers., intensiven Karamelgeruch; nicht hygroskopisch; in W. langsam, in A., Ä. kaum l., reduziert Fehling'sche Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. — Bei der Bestimmung des Mol.-Gew. in wss. Lsg. sanken die gefundenen Werte im Laufe mehrerer Tage von 164 auf 102, woraus zu schließen wäre, daß die Substanz in krystallisiertem Zustand bimolekular ist, in Lsg. aber allmählich monomolekular wird; ob hier Polymerie oder Racemie vorliegt, wurde noch nicht entschieden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2394—95. 24/10. [11/7.] I. Berl. Univ.-Lab.) Stelzner.

A. Plathan, *Über eine isomorphe Reihe von Formiaten des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleies.* Die Krystalle der genannten Salze wurden durch Verdampfen der Lagg. bei +10° und bei +73° und durch langsames Abkühlen einer bei 100° gesättigten Lag. dargestellt. Durch krystallographische Unters. wurde festgestellt, daſs die vier Formiate isomorph sind und dem rhombisch-sphenoidischen Systeme angehören, während dieselben früher als rhombisch-holoëdrisch aufgefaſst wurden. Auſserdem wurden die DD. bestimmt und mit deren Hilfe die Äquivalentvolume u. die topischen Axen (nach MUTHMANN), sowie das Krystallvolum (nach SCHRAUF) berechnet. Ferner wurden die Löslichkeiten bei 25° bestimmt und schlieſslich eine vollständige Reihe von Mischkrystallen zwischen Barium- und Bleiformiat dargestellt. Auſser den Krystallen wurden die über denselben stehenden bei 25° gesättigten Lagg. analysiert und durch eine Kurve der Zusammenhang zwischen der Zus. der Mischkrystalle und der Lag. erläutert. Die Äquivalentvolume der Ca-, Sr-, Ba-, Pb-Salze wachsen bis zum Ba. Das Volum des Pb entspricht ungefähr dem des Strontiums. Einen ähnlichen Verlauf beobachtet man bei den Sulfaten u. Carbonaten. Die topische ψ-Axe variiert in derselben Weise. Dagegen wächst das Brechungsvermögen ebenso wie die Molekularrefraktion kontinuierlich von Ca bis Pb. — Strontiumformiat krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol. W. Läſst man die Lag. oberhalb 71,9° (der Umwandlungstemperatur) verdampfen, so erhält man das wasserfreie Salz. — Verss., die Sr- und Pb-Salze bei 25° zusammen krystallisieren zu lassen, ergaben, daſs, wenn von den in Lag. befindlichen Salzmolekülen 79% oder weniger Sr-Salz waren, ein Gemisch der wasserfreien Salze ausfiel, während bei höherem Strontiumsalzgehalt ein Gemisch von $Sr(OCHO)_2 + 2H_2O$ u. $Pb(OCHO)_2 + 2H_2O$ ausfiel. (Dissert. Helsingfors **1897**. 46 SS.; Z. anorg. Ch. **18**. 86. 8/10. Ref. W. PALMAER.) MEYER.

Elmer P. Kohler, *Aliphatische Sulfonsäuren. II. Äthylensulfonsäuren.* Es wurde vom Vf. früher (Amer. Chem. J. **19**. 730; C. **98**. I. 20) gezeigt, daſs ungesättigte Sulfonss. durch Zers. der Chloride von gesättigten Polysulfonss. mit W. entstehen. Durch die vorliegende Unters. wird der Beweis geführt, daſs das aus 1,2-Äthandisulfochlorid erhaltene Prod. Äthylensulfons. ist:

$$\begin{matrix}CH_2SO_2Cl\\ |\\ CH_2SO_2Cl\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_2\\ ||\\ CHSO_2H\end{matrix} + SO_2 + 2HCl.$$

Daſs sie keine isomere Disulfons., $SO_2H \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot SO_2H$, ist, geht daraus hervor, daſs ihre Salze mit Sulfiten Salze der 1,2-Äthandisulfons. bilden. — Die Äthylensulfons. wurde nach drei Methoden dargestellt. 1,2-Äthandisulfochlorid wurde am Rückfluſskühler mit der fünffachen Menge W. gekocht, u. die Lag. wurde eingedampft. Die beigemengte Disulfons. scheidet sich beim Stehen des Rückstandes krystallinisch aus und kann durch Mischung des Filtrates hiervon mit dem gleichen Volum Eg. vollständig gefällt werden. Zur völligen Reinigung dient die Behandlung des Ammoniumsalzes mit 95%igem A., in welchem das Salz der gesättigten S. unl., das der ungesättigten S. l. ist. Man krystallisiert das Ammoniumsalz aus h. abs. A. um und gelangt von ihm über das Bleisalz zur freien S. Man erhält die Äthylensulfons. ferner durch Dest. von 1,2-Bromäthansulfochlorid unter einem Überdruck von etwa 1 m Quecksilber, unter Wiederholung des Prozesses, bis kein Bromwasserstoff mehr entwickelt wird. Das Prod. war ein Gemisch von Bromäthansulfochlorid und Äthylensulfochlorid, das durch Dest. mit W. zers. u. durch Krystallisation der Kalisalze der SS. aus A. getrennt wurde. Die Rk. erfolgt nach dem Schema:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ CH_2SO_2Cl\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\ ||\\ CHSO_2Cl\end{matrix} + HBr.$$

Die besten Ausbeuten giebt die Erhitzung des Kaliumsalzes des Essigäthers der

Isäthions. auf 185°. Es entweicht Essig., und es entsteht das Kaliumsalz der Äthylensulfons.:

$$\begin{matrix}CH_2O\cdot COCH_3\\ |\\ CH_2SO_3K\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\ ||\\ CHSO_3K\end{matrix} + CH_3CO_2H.$$

Die Rk. gelingt nicht mit dem Ammoniumsalz, wohl aber mit dem Na- K- u. Ba-Salz. Bei Erhitzung von Kaliumisäthionaten selbst entstehen nur Dioxäthane:

$$2\begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CH_2SO_3K\end{matrix} = SO_3K\cdot CH_2\cdot CH_2—O—CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3K + H_2O.$$

Die *Äthylensulfonsäure* ist eine ölige Fl., die sich mit W., A. und Eg. in allen Verhältnissen mischt und in Ä. und Chlf. wl. ist. Das Ammoniumsalz, $C_2H_7NSO_3$, krystallisiert aus h. A. in kurzen Nadeln oder Prismen, aus k. A. in großen, rhombischen Tafeln. Es ist äußerst ll. in W., sl. in k. wss. A. und h. abs. A., unl. in Ä. Beim Erhitzen schm. es bei 156° und erstarrt dann zu einer hornartigen, in A. unl. M., die noch nicht genau untersucht ist. Es tritt hierbei kein Gewichtsverlust ein, das Prod. ist farblos, reagiert mit Brom u. Permanganat in der Kälte und gibt bei Behandlung mit Alkalien Ammoniak ab. Das Kaliumsalz, $C_2H_5SO_3K$, krystallisiert aus W. in großen Tafeln, aus A. in dünnen, spießförmigen Nadeln, ist sll. in W., zl. in sd. 95%igem A., unl. in abs. A. Ähnlich ist das Natriumsalz, $C_2H_5SO_3Na$. Das Bariumsalz, $(C_2H_5SO_3)_2Ba\cdot H_2O$, krystallisiert aus W. in kleinen Nadeln und ist in A. unl. Das Bleisalz, $(C_2H_5SO_3)_2Pb\cdot 2H_2O$, krystallisiert in harten, glänzenden Prismen, wl. in k. W. Das Kaliumsalz wurde durch Behandlung mit PCl_5 in Chlf. in das *Äthylensulfochlorid*, $C_2H_4ClSO_2$, übergeführt; ölige Fl., Kp_{755}. 118—120°, zers. sich bei Dest. unter gewöhnlichem Druck.

Äthylensulfos. reduziert saure, alkal. oder neutrale Permanganatlsg. u. ammoniakalische Silberlsg. schon in der Kälte. Es erfolgt hierbei quantitativ die Rk.:

$$C_2H_6SO_3H + 6O = 2CO_2 + H_2O + H_2SO_4.$$

Schwieriger erfolgt die Reduktion der S. Bei langer Erwärmung der Lsg. des Natriumsalzes mit Natriumamalgam entsteht nicht Äthansulfons., sondern durch Addition von W. aus ungesättigten S. das Natriumsalz der Oxyäthansulfons.:

$$C_2H_5SO_3Na + H_2O = C_2H_4OHSO_3Na.$$

Auch durch Kochen mit Zink und Salzs. wird die S. nicht reduziert. Dies gelingt nur bei zehnstündiger Erhitzung mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 170°. Auch hierbei entsteht neben der Äthansulfons. die Oxyäthansulfons.

In wss. Lagg. der Äthylensulfos. und ihres Kaliumsalzes findet erst durch Erhitzen auf 150° Addition von W. statt. Schon beim Kochen unter gewöhnlichem Druck erfolgt dies in Ggw. von Ätzkali und schon bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. von alkoh. Kali. Das Kaliumsalz der Oxyäthansulfos. ist identisch mit dem Kaliumisäthionat von LIEBIG; schm. aber nicht bei 350°, sondern bei 190° und geht durch Wasserverlust in das Anhydrid, $C_4H_8S_2O_7K_2$, über. Mit PCl_5 gibt das Salz *1,2-Chloräthansulfochlorid*, $C_2H_4SO_2Cl_2$, F. 200°, woraus sich ergibt, daß die Oxyäthansulfons. die Formel $OH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ besitzt. Bei Erhitzung des Kaliumsalzes der Äthylensulfons. mit kons. Salzs. auf 130° entsteht unter Addition von HCl das Kaliumsalz der 1,2-Chloräthansulfons., $CH_2Cl\cdot CH_2SO_3K$, aus dem bei Behandlung mit PCl_5 1,2-Chloräthanchlorid, Kp. 200°, gebildet wird. In analoger Weise entsteht das Kaliumsalz der *1,2-Bromäthansulfonsäure*, $C_2H_4BrSO_3K$, rhombische Tafeln aus W., dünne Krystallflitter aus abs. A., ll. in W. u. A. Beim Kochen mit Silberoxyd gibt das Salz Kaliumisäthionat:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ CH_2SO_3K\end{matrix} + AgOH = \begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CH_2SO_3K\end{matrix} + AgBr.$$

Das Natriumsalz derselben Bromäthansulfons. entsteht bei langsamem Zusatz von Natriumsulfit zu einer sd. Lsg. von Äthylenbromid in W., das etwas A. enthält. — Äthylensulfons. entfärbt in wss. Lsg. leicht Brom. Es entsteht hierbei aber kein Additionsprod., sondern es erfolgt Substitution unter B. von *Bromäthylensulfonsäure* der wahrscheinlichen Formel $CH_2 : CBrSO_3H$. Ihr Kaliumsalz, $C_2H_2BrSO_3K$, krystallisiert aus A. in langen, farblosen Nadeln; es ist äuſserst hygroskopisch, ll. in wss., zl. in abs. h. A. Durch kurze Behandlung der S. oder ihrer Salze mit verd. Lsg. von Ätzbaryt wird die S. zerstört, indem Bariumsulfit ausfällt, Brombarium in Lsg. geht, und eine Substanz entsteht, die nur in Form eines nicht reduzierenden Gummis erhalten werden konnte. Die leichte Zersetzlichkeit der S. spricht am meisten für die angegebene Formel, da die Gruppe $\overset{\|}{C}<^{OH}_{SO_3H}$ sehr unbeständig ist. Es erfolgen wahrscheinlich die Rkk.:

$$2\,\overset{CH_2}{\overset{\|}{C}}HBrSO_3H + 2\,Ba(OH)_2 = \left(\overset{CH_2}{\overset{\|}{C}}<^{OH}_{SO_3}\right)_2 Ba + BaBr_2 + 2H_2O,$$

$$\left(\overset{CH_2}{\overset{\|}{C}}<^{OH}_{SO_3}\right)_2 Ba + Ba(OH)_2 = 2\,BaSO_3 + 2\,\overset{CH_2}{\overset{\|}{C}}{=}O + 2H_2O.$$

Die Verb. $CH_2 : CO$ erleidet wahrscheinlich sofort Polymerisation. — Daſs der Entstehung der S. $CH_2 : CBrSO_3H$ nicht Addition von Brom an Äthylensulfonsäure vorangeht, ergiebt sich daraus, daſs das allein mögliche Additionsprodukt $CH_2Br \cdot CHBrSO_3H$, die Dibromäthansulfons., die auf anderem Wege dargestellt werden kann, selbst bei 100° noch nicht zers. wird. (Amer. Chem. J. **20**. 680—95. Oktober. Bryn Mawr College.) BODLÄNDER.

F. Fichter und **A. Krafft**, *Über die Konstitution der beiden Crotonsäuren.* Destilliert man β-Oxyglutars. im Vakuum, so bildet sich neben Glutakons. eine einbasische flüssige S. von der Zus. $C_4H_6O_2$. Dieselbe muſs sich folgendermaſsen gebildet haben:

$$\begin{matrix} CH_2-CHOH-CH_2-COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-CH-CH_2-COOH \\ | \quad\quad | \\ CO-O \end{matrix} + H_2O =$$

$$CH_2{=}CH \cdot CH_2 \cdot COOH + CO_2.$$

Hiernach müſste die S. die bisher vergeblich gesuchte Vinylessigs. sein. Die erhaltene S. ist jedoch identisch mit der Isocrotons. Die beiden Crotonss. sind also nicht stereoisomer, sondern unterscheiden sich durch die verschiedene Stellung der doppelten Bindung. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 402—3. Oktober. Basel.) POSNER.

Henry J. Horstman Fenton u. **Henry Jackson**, *Die Oxydation von Glycerin in Gegenwart von Ferroeisen.* FENTON hat gezeigt, (Chem. News **70**. 45; C. **94**. II. 416), daſs die Ggw. einer Spur Ferrosalz nötig und ausreichend ist, um eine sehr lebhafte Oxydation der Weinsäure durch atmosphärischen Sauerstoff im Sonnenlicht, durch Wasserstoffsuperoxyd, Chlor, Brom etc. zu bewirken. Es entsteht hierbei Dioxymaleïns., $C_2(OH)_2(COOH)_2$. Später hat FENTON (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. 194. 119; C. **98**. II. 16) diese Rk. auf andere Oxyss. ausgedehnt und CROSS, BEVAN u. SMITH (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. Nr. 194. 115; C. **98**. II. 19) haben sie zur Oxydation von Kohlehydraten benutzt. Auch *Glycerin* läſst sich in derselben Weise oxydieren. Mischt man eine Lsg. von 1 Mol. Glycerin allmählich bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur mit einer Lsg. von 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd, so erfolgt gar keine Einw. Wenn aber nur eine Spur Ferrosulfat zugegen ist, findet sofort eine sehr heftige Einw. statt, wobei sich die Lsg., wenn man das Wasserstoffsuperoxyd

schnell zusetzt, bis zum Kp. erhitzt. Das Wasserstoffsuperoxyd wird sofort zerstört. Das Prod. der Rk. besteht aus *Dihydroxyaceton, Glyceraldehyd* oder wie die Glycerose von FISCHER und TAFEL aus einem Gemisch beider. Phenolhydrazin fällt aus der Lsg. *Glycerosason*, $C_{15}H_{16}H_4O$, in goldgelben Prismen, F. 130—131°. Es sollen Erythrit, Mannit und andere mehrwertige Alkohole nach derselben Methode oxydiert werden. (Brit. Assoc. [Section B] Bristol Meeting 1898; Chem. News **78**. 187. 14/10.)

BODLÄNDER.

Schumburg, *Über die Art der Bildung von Zersetzungsprodukten des Chloroforms bei Gaslicht.* Die Verss. des Vf.'s ergaben, daſs Chloroformdämpfe bei Erhitzung in der Leuchtgasflamme Phosgengas bilden; dieses wirkt örtlich auf die Schleimhäute reizend ein. In das Blut aufgenommen, zerfällt es in Salzs. und CO, welches giftig wirkt. Die B. von Phosgengas tritt besonders dann leicht in die Erscheinung, wenn die Gasflammen sich nicht sehr hoch über dem Ausgangspunkt der Chloroformdämpfe befinden. Die Neigung dieser spezifisch schweren Dämpfe, nach oben zu steigen, ist eine geringe. Aus diesen Gründen empfiehlt Vf., das Gaslicht in Operationssälen durch elektrisches Licht zu ersetzen oder statt offener Gasflammen solche, bei denen die Brennerkonstruktion so eingerichtet ist, daſs sie ventilierend wirkt. (Hygien. Rdsch. **8**. 921—24. Berlin. Hyg.-chem. Lab. Kaiser Wilhelms-Akad. f. militärärztl. Bild.-Wesen.)

PROSKAUER.

G. Matthaiopoulos, *Zur Kenntnis des Monochloracetoxims*, $CH_2Cl.C(:N.OH).CH_3$. Bei der Einw. von Alkalien auf Chloracetoxim (Darst. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1550; C. **96**. II. 245) wird das Cl herausgenommen, ohne daſs sich jedoch definierbare Prodd. bilden. — Mit Phenylicocyanat in Bzllsg. vereinigt sich das Oxim zu *Chloracetoximphenylcarbaminsäureester*, $CH_2Cl.C(:N.O.CO.NH.C_6H_5).CH_3$; Krystalle aus Bzl., die bei 112° schm. und sich bei 150—160° unter Gasentw. zers.; l. in A., Ä., Bzl. — Beim Einleiten von NH_3 in die gut gekühlte äth. Lsg. des Chloracetoxims scheidet sich, neben Salmiak, das *Trioxim des Triacetonylamins*, $N[CH_2.C(:N.OH).CH_3]_3$, ab; Krystalle aus W. oder A., die bei 184,5° unter Bräunung schm. und sich bei 187° unter Gasentw. zers.; riecht beim Verbrennen nach verbrannter Wolle; zl. in h. W., A., fast unl. in Ä.; reduziert Ag-Lsg. unter Spiegelbildung. — Jodmethylat, $C_{10}H_{21}N_4JO_3$. Krystalle aus A.; F. 230° unter Zers.; zl. in A.; liefert beim Kochen mit verd. Schwefels. eine stark zerfließliche, sehr unangenehm nach faulem Fleisch riechende Substanz. — Jodäthylat, $C_{11}H_{23}N_4JO_3$, bildet sich beim 3—4 stündigen Kochen der Komponenten; Krystalle aus wenig A.; zers. sich bei 236°; viel leichter l. als das Amin; färbt sich allmählich gelblich. — *Piperidylacetoxim*, $C_5H_{10}N.CH_2.C(:N.OH).CH_3$, entsteht beim Zutropfen von Piperidin zur äth. Lsg. des Chloracetoxims; schöne, glänzend weiſse Krystalle aus A., die bei 123° schm. und sich oberhalb 210° zers.; zll. in A., Ä.; fast unl. in k. W.; reduziert $AgNO_3$ in der Hitze zu Metall. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2396—99. 24/10. [1/10.] Laborat. von Prof. A. WERNER. Zürich.)

STELZNER.

B. Tollens, *Über die Kohlehydrate des Malzes und der Gerste mit besonderer Berücksichtigung der Pentosane, sowie über das Verhalten derselben bei der Malzbereitung, beim Maischprozesse und bei der Gärung.* (Schluſs v. S. 967.) Auf Veranlassung des Vf.'s hat SCHÖNE Verss. über die Frage angestellt, ob die in den Trebern enthaltenen Pentosane und Pentosen eine alkoh. Gärung erleiden können. Die mit Bierhefe und Reinzuchthefe gewonnenen Ergebnisse zeigten, daſs 3, bezw. 2,27% der Treber, die mit verd. Schwefelsäure ausgekocht waren, in A. umgebildet wurden. Die Verminderung der Pentosane unter dem Einflusse der Reinhefe war zwar beträchtlich, jedoch nicht so groſs, wie bei der Verwendung von gewöhnlicher Bierhefe. Die bei der Gärung gebildeten SS. waren Essigs. und vornehmlich Milchs.

bestehende Bodenschichten.) Schon eine Bodenschicht von 1 m Länge vermochte die vollständige Absorption des Carbylamins zu bewirken. Aus hygienischen Rücksichten ist daher das letztere nicht im stande, das Merkaptan zu ersetzen. Ein von einer Wiener Firma zur Parfümierung von Wassergas angewendetes Carbylaminpräparat verhielt sich gleich dem aus Chlf., Amin, KHO im Laboratorium dargestellten. (Hygien. Rdsch. 8. 817—19. Wien. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

Balland, *Über die Zusammensetzung und den Nährwert der einheimischen Bohnen.* Um den Nährwert französischer Bohnen, welche für den Armeebedarf benutzt werden sollen, festzustellen, und mit dem Nährwert ausländischer Bohnen zu vergleichen, hat Vf. eine Anzahl Proben, welche im Jahre 1897 in den Departements: Aube, Charente, Côte d'Or, Dordogne, Haute-Garonne, Gers, Loir-et-Cher, Lot-et-Charonne, Meuse, Nord, Pas-de-Calais, Hautes-Pyrenées, Saône-et-Loire, Tarn, Vendée u. Vienne gesammelt worden waren, analysiert. Das Resultat der Unterss. war, dafs die in Frankreich geernteten Bohnen denselben Nährwert wie die früher von der Armee benutzten ausländischen Bohnen besitzen. Als Grenzen der Zus. ergaben sich folgende Zahlen:

	Minimum		Maximum	
	normaler Zustand	trockener Zustand	normaler Zustand	trockener Zustand
Wasser	9,00	0,00	14,40	0,00
N-haltige Substanzen . .	17,02	19,61	22,70	25,80
Fette	1,10	1,26	1,90	2,16
Zucker und Stärke . . .	52,22	61,00	62,56	71,52
Cellulose	2,15	2,50	6,65	7,57
Asche	2,25	2,61	6,65	7,77

Das mittlere Gewicht von 100 Körnern schwankte zwischen 23,80 und 98,70 g, das Entschälen ergab 6,2—9,2 g Hülle und 93,8—90,8 g Kern. Die Zahlen sind wenig verschieden von den früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 120; C. **97**. II. 499) veröffentlichten Resultaten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 532—34. [10/10.*] HESSE.

W. Fresenius u. **J. Mayrhofer**, *Der Stärkesirup bei Zubereitung von Nahrungs- und Genufsmitteln.* Die Vff. fassen ihre Ansicht über die Verwendung des Stärkesirups wie folgt zusammen: 1. Der Anwendung des Stärkesirups bei Herstellung von Nahrungs- u. Genufsmitteln stehen hygienische Bedenken nicht entgegen. — 2. Eine Beanstandung eines Nahrungs- u. Genufsmittels wegen eines Gehalts an Stärkesirup ist nur mit besonderer Begründung berechtigt, wie zum Beispiel bei Wein, Bier, etc. der gesetzlichen Bestimmungen wegen. — 3. Bei vielen Prodd. läfst sich die Verwendung von Stärkesirup gar nicht umgehen, z. B. bei den sogen. Caramellen, Fondants, Pralinés. (Pharm. Centr.-H. **39**. 763. 20/10.) v. SODEN.

Bernhard Fischer, *Fälschungen in Deutschland.* (Jahresbericht des Chem. Unters.-Amts der Stadt Breslau für die Zeit vom 1/4. 96. bis 31/3. 97.) *Bier- und Bierdruckapparate.* Breslau hat eine lokale Verordnung über den Verkehr mit Bierdruckapp. erhalten. — *Branntwein.* Eine Mischung von Kümmel mit Rum wurde wegen Schmutzgehalts beanstandet. „Feiner, alter Kognak" war ein reines Kunstprod. — *Fleisch, Wurst.* Fleisch mit $>0{,}1\%$ SO_2 und Wurst, auch Speck wurden wegen Verderbnis beanstandet. In Zukunft soll der höchste zulässige Gehalt von SO_2 auf $0{,}06\%$, entspr. 1,2 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ pro Pfd. Fleisch herabgesetzt werden. Neuerdings wird auch gehacktes Pferdefleisch mit Na_2SO_3 konserviert. Pferdefleisch,

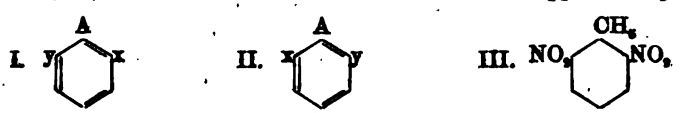
gepulverte Chlorhydrat derselben mit etwas mehr, als der äquivalenten Menge Natriummethylat in abs. Methylalkohol zusammenbringt. Außer einigen, von BREUER ebenfalls gemachten Beobachtungen wurde bei dieser Gelegenheit auch bemerkt, daß beim Erwärmen der methylalkoh. Lsg. der Base sich allmählich eine krystallinische Substanz abscheidet, die sich auch langsam in einer Lsg. von Fruktose in methylalkoh. Ammoniak bildet, und welche *Fructosamin* genannt wurde. Letzteres Prod. ist in k. W. wl., in h. ll., giebt mit HCl keine Verb., wird von SS. nicht leicht zers. und läßt sich in ein krystallisiertes Pentacetylderivat überführen. — Das Chitosamin, welches durch Einw. von alkoh. NH_3 auf Fruktose nicht erhältlich war, giebt bei der Oxydation seines Chlorhydrates mit Silbercarbonat eine Substanz, die *Glucosose* sein kann, da sie mit Phenylhydrazin bei 70° in reichlicher Menge Glucosazon liefert. — Mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat ergiebt salzs. Glucosamin ein krystallisiertes Polyacetat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2496—99. 24/10. [8/10.] Univ.-Lab. Amsterdam. STELZNER.

Ossian Aschan, *Zur Darstellung der Säureamide.* Zur Bereitung größerer Mengen eines Säureamids ist das Verf. von LIEBIG und WÖHLER, nach welchem die S. zunächst in das Chlorid und letzteres durch NH_3 weiter in das Amid übergeführt wird, noch das bequemste; dasselbe führt bei Fettss., auch bei ungesättigten einbasischen und bei zweibasischen SS. leicht und schnell zum Ziel, wenn man es wie folgt umgestaltet: Die S. wird durch Erwärmen mit etwas mehr, als der berechneten Menge Phosphortrichlorid in ihr Chlorid übergeführt; diese Rk., die häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, und die man bei ungesättigten SS., um Addition von HCl oder dergl. zu vermeiden, in der Kälte verlaufen läßt, ist beendet, wenn die Menge der als wasserhelle Schicht am Boden des Gefäßes liegenden phosphorigen S. nicht mehr zunimmt; dies ist gewöhnlich schon nach $^1/_4$ Stunde der Fall; dann macht man die phosphorige S. durch Einstellen des Gefäßes in Eiswasser zähflüssig und gießt das leicht bewegliche Säurechlorid in einen Tropftrichter über, aus welchem man es unter Umschütteln zu mit Eis und Kochsalz gekühltem, etwa 25—28%ig. Ammoniak langsam zufließen läßt. Gewöhnlich scheidet sich, nachdem man (besonders bei zweibasischen SS.) eventuell noch einige Zeit das NH_3 in der Kältemischung hat einwirken lassen, das Amid direkt krystallinisch ab; handelt es sich um die Darst. der in W. ll. Amide der Essigs., Propions. und der Butterss., so muß die Lsg. verdampft werden, und zwar, wegen der großen Flüchtigkeit dieser Amide mit Wasserdampf bei gewöhnlicher Temperatur; aus dem erhaltenen Rückstande extrahiert man das Amid dann mit A. — Für SS., deren NH_4-Salze durch W. zerlegt werden, empfiehlt es sich, das Rohamid mit 2%ig. NaOH zu verreiben und auch beim Umkrystallisieren des Amides etwas Alkali zuzufügen, um etwa vorhandene freie S. zu lösen. — Das an einer großen Reihe von SS. probierte Verf. gab allgemein vortreffliche Ausbeuten; nur bei den ersten Gliedern der Fettreihe dürfte die HOFMANN'sche Methode (Erhitzen der NH_4-Salze im Rohr auf 230°) vorzuziehen sein. — Zum erstenmal dargestellt wurden von **Elna Björkman** folgende Amide: *Undecylensäureamid*, $C_{10}H_{21}CONH_2$, krystallinische M. aus A. u. W.; F. 84,5—85,5°; riecht unangenehm. — *Korksäureamid*, $NH_2.CO.(CH_2)_6.CO.NH_2$. Undeutliche Prismen aus viel W.; F. 216—217°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2344—50. 24/10. [Juli.] Helsingfors.) STELZNER.

C. Schall, *Elektrolytische Bildung der Dithiodisulfide.* Die Elektrolyse der wss. Lsg. eines Körpers von der allgemeinen Formel RCSSM führt denselben in Dithiodisulfid, $(RCSS)_2$, über, wenn M = Kalium und R = Methoxyl, Äthoxyl, Oxyisobutyl, Oxyisoamyl oder Sulfäthyl, oder wenn M = $H_2(C_2H_5)_2N$ u. R = $(C_2H_5)_2N$– ist. Die Rk. findet nicht statt, wenn M = Kalium und R = $C_6H_5NH—NH$– ist. In diesem Falle bildet sich nur Diphenylthiocarbasid, $CS(NH—NHC_6H_5)_2$. Auch wenn M = NH_4 und R = NH_2 war, wurde das entsprechende Dithiodisulfid nicht erhalten. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 387. Oktober. Zürich.) POSNER.

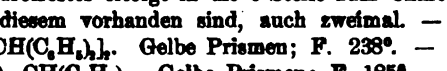
E. Bamberger, *Über Quecksilbermethyl.* Quecksilbermethyl wird durch Stickstoffperoxyd in eine aufserordentlich unbeständige S. verwandelt, welche in weifsen Nadeln vom F. 65—70° krystallisiert und die Formel $C_2H_6N_2O_4$ besitzt. Bei der Zers. bildet sich Ameisens., CO_2, Stickstoffoxydul, Stickstoff, Ammoniak, Hydroxylamin, etwas Kohlenoxyd und Formaldehyd. Allem Anschein nach liegt das *Dioxim der Iminokohlensäure*, $OH \cdot N{=}C(OH)-NH-C(OH){=}N-OH$, vor. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 385—86. Oktober. Zürich.) POSNER.

E. Noelting und **Filipkowski**, *Über einige 1.2.6-Derivate des Benzols.* Nach der Benzolformel von KÉKULÉ mufsten 1.2.6-Derivate des Benzols I. und II. verschieden sein, ebenso wie die 1.2- und 1.6-Derivate. Für die letzteren, sowie für einen besonderen Fall der 1.2.6-Derivate ist diese Frage zu Ungunsten der KÉKULÉ'schen Formel entschieden worden. Die Vff. prüfen diese Frage, indem sie aus dem Dinitrotoluol (III.) durch successiven Ersatz der beiden Gruppen eine ganze Reihe

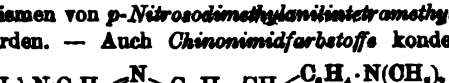


solcher Verbb. darstellen und vergleichen. Vorläufig hat sich bei den Chlorhydroxyl- u. Chlorcyanderivaten vollkommene Identität ergeben. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 401—2. Oktober. Mühlhausen i/E.) POSNER.

Richard Möhlau, *Über eine neue Reaktion der p-Chinone und der p-chinoïden Verbindungen.* Körper vom p-Chinon-Typus vereinigen sich in alkoh. oder Eg.-Lag. mit *Benzhydrolen* bei Wasserbadtemperatur unter Abspaltung von H_2O zu gut krystallisierenden, meist gelben Substanzen, die Triphenylmethanderivate darstellen, zugleich aber noch Chinoncharakter haben, da sie zu Hydrochinonen reduzierbar sind; der Eintritt des Benzhydrolrestes erfolgt in die o-Stelle zum Chinonsauerstoff, wenn beide H-Atome neben diesem vorhanden sind, auch zweimal. — *Benzochinonbidiphenylmethan*, $C_6H_2O_2[CH(C_6H_5)_2]_2$. Gelbe Prismen; F. 238°. — *α-Naphtochinondiphenylmethan*, $C_{10}H_5O_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$. Gelbe Prismen; F. 185°. — *α-Naphtochinontetramethyldiaminodiphenylmethan*, $C_{10}H_5O_2 \cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, entsteht aus dem



MICHLER'schen Tetramethyldiaminobenzhydrol, $HO \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, u. α-Naphtochinon; dunkelrote Blättchen; F. 167°. — Bei der Einw. des MICHLER'schen Hydrols auf p-Nitrosophenol, bezw. dessen tautomere Chinonoximform, bildet sich analog *p-Nitrosophenoltetramethyldiaminodiphenylmethan*, $HO \cdot N : C_6H_2(:O) \cdot CH \cdot [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (dunkelgelbe Prismen; F. 217°), während aus p-Nitrosodimethylanilin gelbe, bei 212° schmelzende Prismen von *p-Nitrosodimethylanilintetramethyldiaminodiphenylmethan* (I) erhalten werden. — Auch *Chinonimidfarbstoffe* kondensieren sich mit



Hydrolen in gleicher Weise; das *Meldolablau* mit dem MICHLER'schen Hydrol, z. B., gemäfs dem D. R. P. 68381 von BAYER u. Co., zu einem blauen Farbstoff der Formel II. — Die Derivate der alkylierten Amidobenzhydrole sind Triphenylmethanleukobasen und lassen sich deshalb zu Farbstoffen oxydieren; so wird das obige α-Naphtochinontetramethyldiaminobenzhydrol, z. B., durch PbO_2 in saurer Lag. zu dem

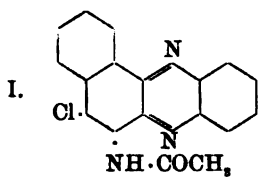
blauen Farbstoff, $C_{10}H_6O_2 \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 : C_6H_4 : N(CH_3)_2 \cdot Cl$, oxydiert, der sowohl Chinon- als Triphenylmethanderivat ist u. eine neue Klasse von Farbkörpern repräsentiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2351—52. 24/10. [7/10.] Lab. f. Farbenchemie und Färbereitechnik d. Techn. Hochschule Dresden.) STELZNER.

F. Kehrmann u. **Gabriel Bahatrian**, *Zur Kenntnis des Aminochinons.* Kocht man das Dichlorhydrat des 1,2,4-Diaminophenols kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat und fällt mit W., so entsteht *Triacetyl-2,4-diaminophenol*, $C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)^1 \cdot (NH \cdot COCH_3)_2^{2,4}$; Nadeln oder kurze, dicke Prismen aus W.; F. 180—182°; ll. in A., Eg., Bzl., sd. W.; liefert beim Erwärmen mit verd. NaOH *2,4-Diacetaminophenol*, $C_6H_3(OH)^1 \cdot (NH \cdot COCH_3)_2^{2,4}$, das aus sd. W. in Nadeln vom F. 220—222° krystallisiert, die in sd. W., A., Eg. l. sind. — *Acetaminochinon*, $C_6H_3(:O)_2^{1,4}(NH \cdot COCH_3)^3$, wird gewonnen, wenn man die k. Lsg. des Diacetaminophenols in verd. NaOH mit verd. Schwefels. ansäuert, mit Eis vermischt, mit einer schwefels. wss. $Na_2Cr_2O_7$-Lsg. oxydiert u. sofort mit k. Bzl. wiederholt ausschüttelt; rotgelbe, dicke Prismen aus Bzl.; F. 142°; ll.; das freie Aminochinon zu erhalten, gelang nicht; die Reduktion mit SO_2 ergab *Acetaminohydrochinon*, $C_6H_3(OH)_2^{1,4} \cdot (NH \cdot COCH_3)^2$, in grauweißen, körnigen, ll. Krystallen vom F. 100°. — *5-Anilino-2-acetaminochinon*, $C_6H_2(:O)_2^{1,4}(NH \cdot COCH_3)^2 \cdot (NH \cdot C_6H_5)^5$, ist darstellbar durch Erwärmen der alkohol. Lsg. des Acetaminochinons oder der w. u. beschriebenen Halogenderivate desselben mit Anilin; fast schwarze, glitzernde Nadeln aus Eg.; F. 278—280° unter Zers.; fast unl. in W., A. — Läßt sich in *2-Amino-5-anilinochinon*, $C_6H_2(:O)_2^{1,4}(NH_2)^2 \cdot (NH \cdot C_6H_5)^5$, überführen, indem man zunächst mit $SnCl_2$ + HCl in A. zum Chlorhydrat des 2-Amino-5-anilinohydrochinons reduziert u. dieses dann in ammoniakal. Fl. mit Luft schüttelt; glitzernde, violettbraune Blättchen aus Eg.; F. 280—282°; unl. in W., A. — Erhitzt man die vorige Verb. mit ganz verd. NaOH bis zur Lsg., so erhält man, neben Dioxychinon (s. u.), *2-Oxy-5-anilinochinon*, $C_6H_2(:O)_2^{1,4} \cdot (OH)^2 \cdot (NH \cdot C_6H_5)^5$, in violett schimmernden Blättchen (aus A.), die bei 228—230° unter Zers. schm., sich in W. nicht l. u. deren alkoh. oder alkal. Lsgg. dunkelrot gefärbt sind. — Das schon von NIETZKI und SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2375. C. **88**. 1381) beschriebene *2-5-Dioxychinon*, $C_6H_2(:O)_2^{1,4} \cdot (OH)_2^{2,5}$, bildet sich, wenn man die Lsg. des Oxyanilinochinons mit NaOH erwärmt, bis durch HCl nichts mehr gefällt wird, oder besser, wenn man mit verd. Schwefels. erhitzt, bis die Fl. rotgelb geworden ist, schüttelt man alsdann mit Ä. aus u. fügt NH_3 hinzu, so fällt Dioxychinonammonium als feinpulveriger, fleischroter Nd. aus, den man in wenig h. W. l. u. mit Schwefels. zerlegen kann. — *5-Chlor-2-acetaminochinon*, $C_6H_2(:O)_2^{1,4} \cdot (Cl)^5 \cdot (NH \cdot COCH_3)^2$, läßt sich bereiten, indem man Acetaminochinon in Eg.-Lsg. mit konz. Salzs. einige Minuten digeriert u. das so erzeugte Hydrochinonderivat mit schwefels. Chromsäurelsg. oxydiert; goldgelbe Prismen aus A. oder h. W.; F. 174—175°. — Ganz analog ließ sich *5-Brom-2-acetaminochinon*, $C_6H_2(:O)_2^{1,4}(Br)^5 \cdot (NH \cdot COCH_3)^2$, darstellen; goldgelbe Blätter aus A.; F. 183—185°; fast unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2399—2403. 24/10. [9/8.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

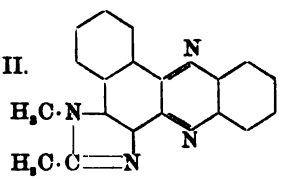
F. Kehrmann und **Ernst Gauhe**, *Konstitution des Nitroaminophenols, welches aus o-Nitrodiazobenzolimid mittels englischer Schwefelsäure entsteht.* Für das nach dem in der Überschrift erwähnten Verf. erhältliche Nitroaminophenol haben FRIEDLÄNDER u. ZEITLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 196; C. **94**. I. 467) die Konstitution $C_6H_3(NH_2)^1 \cdot (OH)^2 \cdot (NO_2)^6$, als wahrscheinlich angenommen; da die Substanz aber mit Oxynaphtochinon kein Oxazonderivat liefert, so haben die Vff. bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2137; C. **97**. II. 858) derselben die Formel $C_6H_3(NH_2)^1 \cdot (OH)^4 \cdot (NO_2)^6$ beigelegt, welch' letztere sie jetzt wie folgt sicherstellen: Durch Reduktion mit $SnCl_2$ + konz. HCl liefert das Nitroaminophenol das Dichlorhydrat des *4-Oxy-1,2-phenylendiamins*, $C_6H_3(OH)^4 \cdot (NH_2)_2^{1,2}$, dicke, in W. ll. Tafeln; die freie Base war

nicht erhältlich, da dieselbe sich sehr leicht — anscheinend zu einem Phenazinderivat — oxydiert; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat lieferte das Chlorhydrat die *Triacetylverbindung*, $C_6H_2(O\cdot COCH_3)^4\cdot(NH\cdot COCH_3)_2^{1,2}$, Nadeln aus W. vom F. 185—184°, die in A., Eg. ll., in Bzl. weniger, in Lg. swl. sind und von k. NaOH zu der *Diacetylverbindung*, $C_6H_2(OH)^4\cdot(NH\cdot COCH_3)_2^{1,2}$, gel. werden. Letztere scheidet sich aus W. in Prismen vom F. 205—207° ab und giebt bei der Oxydation mit schwefels. CrO_3-Lsg. das im voranstehenden Ref. beschriebene *Acetaminochinon* der Konstitution $C_6H_2(:O)_2^{1,4}\cdot(NH\cdot COCH_3)_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2403—5. 24/10. [9/8.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

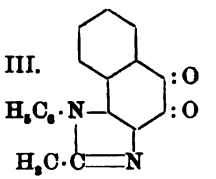
F. Kehrmann u. **Fritz Zimmerli**, *Über das 3-Acetamino-β-naphtochinon und einige seiner Derivate.* Das beim Nitrieren von β-Naphtochinon entstehende *3-Nitro-β-naphtochinon*, $C_{10}H_5(:O)_2^{1,2}\cdot(NO_2)^3$, läfst sich auffallenderweise mit alkylierten o-Diaminen nicht zu Azoniumkörpern kondensieren; ebenso verhält sich das 3-Acetamino-β-naphtochinon (s. u.), während es mit nicht alkylierten o-Diaminen in normaler Weise Azine liefert. — Das Chlorhydrat des *3-Amino-1,2-naphtohydrochinons*, $C_{10}H_5(OH)_2^{1,2}\cdot(NH_2)^3$, von GROVES (J. Chem. Soc. London **45**. 300; C. **84**. 635) verwandelt sich beim Erwärmen von Essigsäureanhydrid + Na-Acetat in sein symm. Triacetylderivat, welches beim Digerieren mit der berechneten Menge verd. NaOH bis zur Lsg. *3-Acetamino-1,2-naphtohydrochinon*, $C_{10}H_5(OH)_2^{1,2}\cdot(NH\cdot COCH_3)^3$, ergiebt, grauweifse, in h. W., A., Eg. ll. Krystalle, die sich gegen 170° zers. und sich leicht zum *3-Acetamino-1,2-naphtochinon*, $C_{10}H_5(:O)_2^{1,2}\cdot(NH\cdot COCH_3)^3$, oxydieren. Glänzende, dunkelbraunrote, sehr lange Nadeln aus A., F. 214—216°; fast unl. in W.; ll. in h. A., Eg. mit dunkelblutroter Farbe; geht beim Zutropfen von konz. HCl zu



I.

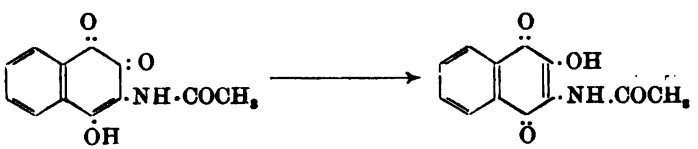


II.



III.

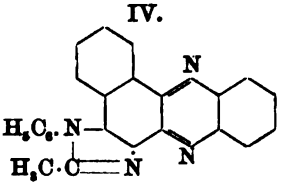
seiner Eg.-Lsg. u. Oxydieren der Hydrochinonlsg. mit CrO_3 in *3-Acetamino-4-chlor-1,2-naphtochinon*, $C_{10}H_4(:O)_2^{1,2}(Cl)^4\cdot(NH\cdot COCH_3)^3$, über. Diese Substanz scheidet sich aus A. in granatroten Prismen ab, die bei ca. 170° unter Zers. schm. und sich mit salzs. o-Phenylendiamin leicht zum *5-Acetamino-6-chlornaphtophenazin* (I.) kondensieren; hellgelbe Nadeln aus A., F. 292°; unl. in W., l. in A., Eg. — Aus der blutroten Lsg. des 3-Acetamino-4-chlor-1,2-naphtochinons in verd. NaOH scheiden sich auf Säurezusatz goldgelbe Blätter von *2-Oxy-3-acetamino-1,4-naphtochinon*, $C_{10}H_4(:O)_2^{1,4}\cdot(OH)^2\cdot(NH\cdot COCH_3)^3$, ab, die identisch mit der von KEHRMANN und WEICHARDT schon früher (J. pr. Chem. [2] **40**. 183; C. **89**. II. 502) beschriebenen Verb. sind; hierdurch ist der Sitz des Cl in 4 bewiesen; die Entstehung eines α-Naphtochinonderivates ist so zu erklären, dafs das intermediär entstehende β-Naphtochinonderivat, wie bereits in ähnlichen Fällen mehrfach beobachtet ist, unter Wanderung eines H-Atoms von 4 nach 2, aus der o-Chinon- in die p-Chinonform übergeht:



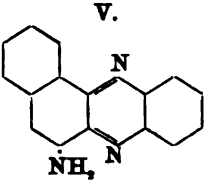
Mit Monaminen reagiert das 3-Acetamino-1,2-naphtochinon sehr glatt unter Ersatz des H-Atoms in 4 durch den Aminrest; die so entstandenen Prodd. gehen leicht in

Imidazole über, welch' letztere sich mit o-Diaminen zu Substanzen vereinigen lassen, welche gleichzeitig Imidazole u. Azine sind. — *4-Amino-3-acetamino-1,2-naphtochinon*, $C_{10}H_4(:O)_2^{1,2}\cdot(NH\cdot COCH_3)^3\cdot(NH_2)^4$, entsteht beim Zufügen von konz. NH_3 zur sd. alkoh. Lsg. des Acetaminochinons; schokoladefarbene Nädelchen, F. 222°; unl. in W.; wl. in k. A.; engl. Schwefels. l. mit braungelber, nach Wasserzusatz gelbroter Farbe. — *4-Methylamino-3-acetamino-1,2-naphtochinon*, $C_{10}H_4(:O)_2^{1,2}(NH\cdot CH_3)^4\cdot(NH\cdot COCH_3)^3$, wird analog mittels Methylamin gewonnen, wobei man das sich zunächst bildende Hydroprod. durch 1/4-stündiges Durchleiten von Luft durch die Fl. zu oxydieren hat; dunkelrotbraune, glitzernde Kryställchen, F. 245—246°; kl. in W., A.; verd. NaOH l. beim Erwärmen mit blutroter Farbe unter Abspaltung von Methylamin und Erzeugung des Na-Salzes vom 3-Acetamino-2-oxy-1,4-naphtochinon (s. oben); in alkoh. Suspension tritt mit salzs. o-Phenylendiamin Vereinigung zum *C-N-Dimethyl-5,6-imidazolonaphtophenazin* (II.) ein. Die hellgelben Nadeln des Chlorhydrats dieser Base sind in konz. Salzs. mit orangeroter Farbe ll., werden aber durch W. wieder abgeschieden; das freie Imidazol krystallisiert aus A. in orangefarbigen Nadeln vom F. 264°; unl. in W.; ll. in A., Ä.; letztere Lsg. fluoresziert schwach grün; englische Schwefels. l. mit violettbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit W. durch Orange in Hellgelb übergeht; die einsäurigen Salze werden durch W. nicht zerlegt. — *4-Anilino-3-acetamino-1,2-naphtochinon*, $C_{10}H_4(:O)_2^{1,2}(NH\cdot COCH_3)^3\cdot(NH\cdot C_6H_5)^4$, entsteht, wenn man durch eine mit Anilin versetzte, sd., alkoh. Acetaminonaphtochinonlsg. während 1 Stde. Luft leitet; dunkelschwarzbraune, glitzernde Kryställchen, F. ca. 308°; unl. in W.; in sd. A. mit dunkelroter Farbe etwas l.; zll. in sd. Eg.; anhydrisiert sich beim längeren Kochen der Lsgg. leicht zum *N-Phenyl-C-methyl-3,4-imidazolo-β-naphtochinon* (III.). Hellgranatrote Nadeln, F. 305—306°; unl. in W.; zl. in sd. Eg.; in konz. Schwefels. mit orangeroter Farbe l.; vereinigt sich in Eg. mit salzs. o-Phenylendiamin zu *N-Phenyl-C-methyl-5,6-imidazolonaphtophenazin* (IV.), das in gelben Nadeln krystallisiert und mit SS. hellgelbe, durch viel W. zerlegbare Salze bildet. —

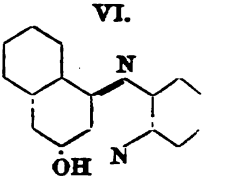
IV.



V.



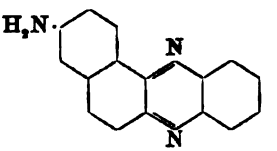
VI.



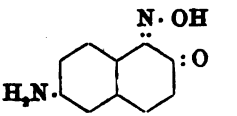
Die Kondensation des 3-Acetamino-1,2-naphtochinons mit o-Phenylendiamin ergab *5-Acetaminonaphtophenazin*, $C_{18}H_{13}N_3O$, als hellgelbe Nädelchen vom F. 240°, die unl. in W., zl. in sd. A., Eg. sind und von engl. Schwefels. mit schmutzig fuchsinroter Farbe aufgenommen werden, welche nach Wasserzusatz in Gelb umschlägt; durch Erwärmen mit konz. Salzs. wird die Acetylgruppe abgespalten u. das Chlorhydrat des *5-Aminonaphtophenazins* (V.) in fast farbl. Nädelchen erhalten. Letztere werden in W. in die freie Base umgewandelt; blutrote, kurze Prismen aus A.; unl. in W.; zl. in A., Eg.; F. 198—199°; die gelblich braunrote Lsg. in engl. Schwefels. wird auf Zusatz von W. citronengelb u. schließlich fast farblos. — Über ein isomeres (viertes) Aminonaphtophenazin vergl. das folgende Ref.; Angaben über das erste und zweite Isomere finden sich bei Nietzki u. Otto (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1598; C. **88**. 793), Kehrmann u. Messinger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2447; C. **90**. II. 385), O. Fischer und Hepp (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 844; C. **90**. I. 903). — *5-Oxynaphtophenazin* (V.) bildet sich beim 4—5-stündigen Erhitzen der Aminoverb. V. mit 5%ig. Schwefels. auf 130—140°; citronengelbe Nadeln aus A., F. 199°; unl. in W.; in sehr verd. Alkali mit roter Farbe l.; konz. Laugen fällen fleischrote Nadeln der Alkalisalze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2405—12. 24/10. [14/8.] Univ.-Lab. Genf.)

Stelzner.

F. Kehrmann und **M. Matis**, *Über das 6-Acetamino-β-naphtochinon und einige Derivate desselben.* Reduziert man das 1,6-Dinitro-2-naphtol, $C_{10}H_5(OH)^2(NO_2)_2^{1,6}$, (vgl. das nachst. Ref.) in alkoh. Lsg. mit Sn + HCl, so scheidet sich das Dichlohydrat des *1,6-Diamino-2-naphtols*, $C_{10}H_5(OH)^2.(NH_2)_2^{1,6}$, in glitzernden grauen Körnern ab; beim Kochen mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid geht dieses Salz in die symm. Triacetylverb. über, aus welch' letzterer durch Verseifung mit verd. NaOH in der Kälte *1,6-Diacetamino-2-naphtol*, $C_{10}H_5(OH)^2(NH.COCH_3)_2^{1,6}$, erhältlich ist. Fast farblose Nadeln aus A.; F. 235°; fast unl. in W., gut l. in h. A., Eg., k. verdd. Alkalien; geht beim vorsichtigen Oxydieren mit CrO_3 in *6-Acetamino-1,2-naphtochinon*,

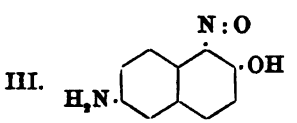


I.

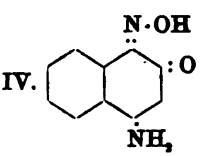


II.

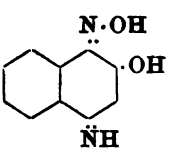
$C_{10}H_5(:O)_2^{1,2}.(NH.COCH_3)^6$, über dunkelrote körnige Krystalle aus Eg., die sich bei 180° zers.; verändert sich bei längerem Kochen in A. oder Eg.; in engl. Schwefels. mit schmutzig grüner, nach dem Verdünnen mit W. hellgrüner Farbe l.; gleicht sehr dem β-Naphtochinon selbst und nur wenig der im voranstehenden Ref. beschriebenen 3-Acetamino-Verb. — Bei der Kondensation mit salzs. o-Phenylendiamin in alkoh., mit einigen Tropfen verd. Schwefels. versetzter Lsg. entsteht *8-Acetaminonaphtophenazin*, $C_{18}H_{13}N_3O$; hellgelbe Nadeln aus A.; F. 274°; unl. in W., Ä., in Bzl., Eg., A. mit hellgelber Farbe l.; die alkoh. Lsg. fluoresziert blaugrün; engl. Schwefels. l. mit blutroter, nach Wasserzusatz hellgelber Farbe. Erwärmt man letztere Fl. 1/4 Stunde, so ist die Verseifung zum *8-Aminonaphtophenazin* (I.) eine vollständige; die Base scheidet sich aus A. in orangefarbenen, goldglänzenden Blättchen vom F. 217° ab, unl. in W.; l. in A., Ä., Bzl. mit gelber, in engl. Schwefels. mit blutroter, nach dem Verdünnen hellgelber Farbe. — Während NH_3 in abnormer Weise reagiert, bildet sich *6-Acetamino-4-anilino-1,2-naphtochinon*, $C_{10}H_4(:O)_2^{1,2}.(NH.C_6H_5)^4.(NH.COCH_3)^6$, beim Hindurchleiten von Luft durch die sd., mit Anilin versetzte, alkoh. Lsg. des 6-Acetamino-1,2-naphtochinons: rotes Krystallpulver; F. 282° unter Zers.; unl. in W.; fast unl. in A.; in viel sd. Eg. mit kirschroter, in NaOH



III.



IV.

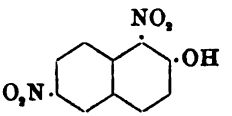


V.

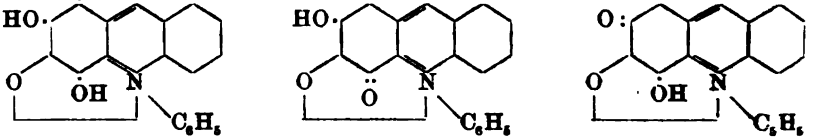
mit hellroter, in Schwefels. mit gelbbrauner Farbe l. — Über Azine und Azoniumkörper aus dieser Verb. wird noch berichtet werden. — *6-Acetamino-1,2-naphtochinonmonoxim*, $C_6H_5(:N.OH)^1(:O)^2(NH.COCH_3)^6$, entsteht beim Erhitzen der alkoh. Suspension des Chinons mit 1½—2 Mol.-Gew. salzs. Hydroxylamin in konz. wss. Lsg.; hellgelbe Nadeln aus A. vom Zersetzungspunkt 230°; unl. in W.; ll. in verdd. Laugen, A., Eg.; in engl. Schwefels. mit gelber, auf Wasserzusatz etwas hellerer Farbe l.; konz. NaOH fällt lange, goldgelbe Nadeln des Na-Salzes. — Ein Dioxim war nicht erhältlich. — Nach einstündigem Kochen der Acetylverb. mit verd. Natronlauge wurden durch Essigs. rote Nädelchen ausgefällt, die sich in der Fl. in gelbe Krystalle umwandelten; aus A. krystallisierte das *6-Amino-1,2-naphtochinonoxim* in orangegelben, sich bei 190° zers. Blättchen, die in W. fast unl., in A. und Eg. ll. sind und mit verdd. Mineralss. hellgelbe, durch viel W. zerlegbare Salze bilden. — Die Existenz der roten und gelben Modifikation des Oxims ist am besten durch Annahme der

Formeln II. und III. zu deuten; auch für die ganz analoge Erscheinung beim *4-Amino-1,2-naphtochinonoxim* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1415; C. **96**. II. 94) dürfte an Stelle der l. c. angenommenen Tautomerie im Sinne der Formeln IV. und V. — welche bei der neuen Verb., wegen der Stellung der NH_2-Gruppe in 6, überhaupt ausgeschlossen ist — das Vorliegen der Chinonoxim- u. Nitrosophenol-Form vorauszusetzen sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2413—18. 24/10. [1/9.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

F. Kehrmann und **M. Matis**, *Konstitution des durch Nitrieren des β-Naphtols erhaltenen Dinitroderivates.* Die Formel des von WALLACH und WICHELHAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**. 864) durch Nitrieren von β-Naphtol zuerst erhaltenen Dinitroprod., dessen bequemere Darst. vom β-Naphtylamin ausgehend GRAEBE und DREWS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1171) kennen gelehrt haben, war durch die Arbeiten der genannten Forscher und eine spätere Untersuchung von LOEWE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2542; C. **90**. II. 752) bereits so weit festgelegt, daſs nur noch die Entscheidung zu treffen blieb, ob die im HO-freien Kern sitzende Nitrogruppe den Platz 6 oder 7 einnimmt. Daſs ersteres der Fall ist und dem *Dinitro-β-naphtol* deshalb die nebenstehende Formel eigen ist, haben die Vff. jetzt wie folgt bewiesen: Durch 6—8stündiges Erhitzen des Körpers mit alkoh. NH_3 auf 150—160° lieſs sich in guter Ausbeute ein *Dinitro-β-naphtylamin*, $C_6H_5(NO_2)^{1,6}(NH_2)^2$, erhalten, aus welchem nach GRAEBE und DREWS die NH_2-Gruppe entfernt wurde; das entstehende *Dinitronaphtalin*, $C_{10}H_6(NO_2)_2^{1,6}$, wurde mittels $SnCl_2$ + HCl in A. zum *1,6-Diaminonaphtalin*, $C_{10}H_6(NH_2)_2^{1,6}$, reduziert, dessen Chlorhydrat sich in hellgrauen Nädelchen abschied; durch Zers. des Diazoniumchlorids des letzteren mit Kupferpulver entstand schlieſslich — allerdings nicht glatt — ein *Dichlornaphtalin*, $C_{10}H_6Cl_2$, welches sich mit Sicherheit als die 1,6-Verb. erkennen lieſs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2418—19. 24/10. [3/9.]. Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.



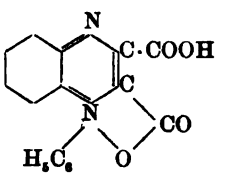
F. Kehrmann und **Albert Duret**, *Über die Einwirkung von alkylierten o-Diaminen auf Tetraoxychinon u. Rhodizonsäure.* Die Kondensation von Tetraoxychinon, $C_6(:O)_2^{1,4}(OH)_4$, mit alkylierten o-Diaminen führt in normaler Weise zu hydroxylierten Aposafranonen (vgl. KEHRMANN, MESSINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 584; C. **91**. I. 624); so entsteht mit Phenyl-o-phenylendiamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, in essigs. Lsg. *Trioxyphenylaposafranon* (I.); stahlblauglänzende, braungrüne Nadeln aus Eg., die u. Mkr. Dichroismus (violett u. grün) zeigen; unl. in W.; in A., Essigs., h. Salzs. mit grüner Farbe l., die Lsg. in engl. Schwefels. erscheint bei durchfallendem



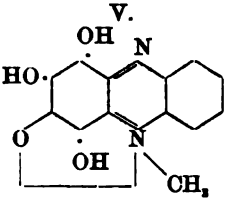
Licht in dicker Schicht gelblich olivenbraun, in dünnen Schichten rosarot; auf Wasserzusatz wird die Fl. grün. — Die rote alkal. Lsg. oxydiert sich an der Luft zum *Oxyphenylaposafrananchinon* (II. oder III.), das man mit verd. S. ausfällt, sobald die Fl. gelb geworden ist; dunkelmetallgrünglänzende Täfelchen aus Eg., die sich gegen 275° unter teilweiser Sublimation zers.; unl. in W.; wl. in A.; in NaOH mit grüner Farbe l. — In k. verd. Salpeters. l. sich die Verb. I. unter Gasentw. zu einer gelben Fl., aus welcher bald ein voluminöser, gelber Nd. ausfällt, der sich beim Umkrystalli-

sieren aus Eg. in hellgelbe mkr. Nädelchen umwandelt, die in W. unl., in NaOH mit gelber Farbe l. sind, der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_4$ entsprechen u. wahrscheinlich die Konstitution IV. besitzen. — *Triacetyltrioxyphenylaposafranon*, $C_{24}H_{18}N_2O_7$, ist durch Kochen von I. mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat erhältlich; rotviolette Nadeln mit schwachem Kupferglanz aus Bzl., die sich bei 220—225° zers.; wl. in sd. W.; ll. in A., Eg., Bzl. mit violettroter, in engl. Schwefels. mit orangegelber, nach Wasser-

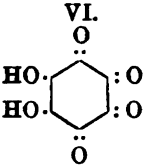
IV.



V.

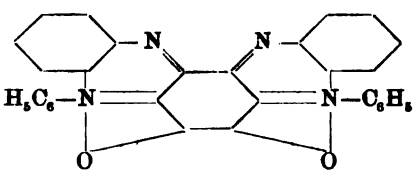


VI.

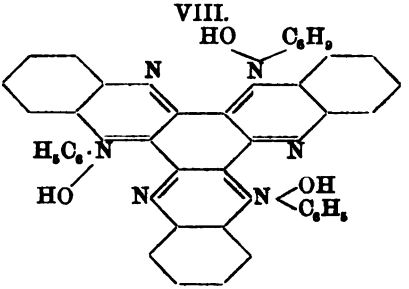


zusatz grüner Farbe. — Das Trioxyaposafranon bildet ebensowenig wie das Aposafranon selbst ein Oxim, was gegen die parachinoide u. zu gunsten der NIETZKI'schen Anhydridformel spricht. — *Trioxymethylaposafranon* (V.) wird analog wie die Phenylverb. (I.) aus Tetraoxychinon u. Methyl-o-phenylendiamin gewonnen; grüne, schwach metallglänzende Nädelchen oder Blättchen aus Eg., die sich zwischen 250—255° zers., ohne zu schm. — Die *Rhodizonsäure* (VI.), welche mit nicht alkylierten o-Diaminen,

VII.



VIII.



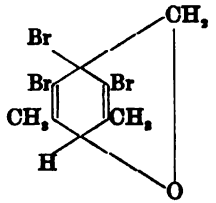
wie zu erwarten, unter B. von Azinen reagiert (NIETZKI, KEHRMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 322; C. **87**. 482), wirkt auf Phenyl-o-phenylendiamin in komplizierter Rk. ein: beim Erwärmen in verd. Salzs. scheidet sich ein grünlich schwarzer Nd. ab, der wahrscheinlich drei verschiedene Prodd. enthält, unter welchen sich auch das oben beschriebene Trioxyaposafranon befindet; vorwiegend ist jedoch eine *Verbindung* $C_{30}H_{18}N_4O_2$, ein Diindon der Formel VII., entstanden. Violettmetallglänzende Körner aus A.; unl. in W.; l. in A. oder Bzl. mit schmutzig violetter Farbe. — Chlorhydrat, messingglänzende Kryställchen, die schon bei 100° die Salzsäure abgeben. — In den Mutterlaugen hinterbleibt ein blauer, basischer Körper, der aus wenig A. in dunklen Nadeln krystallisiert u. vielleicht die dreifache Azoniumbase VIII. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2437—42. 24/10. [28/8.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

K. Auwers und **H. Allendorff**, *Über Anhydro-p-oxymesitylalkohol und seine Umwandlungsprodukte.* Wie das Pseudocumenol läfst sich das Mesitol, $C_6H_2(CH_3)_3^{1,3,5}(OH)^4$, leicht in ein alkaliunl. Bromhydrat (I.), $C_9H_9Br_3O$, umwandeln, welches schön krystallisiert, äufserst reaktionsfähig ist und sich bei den meisten Umsetzungen vollkommen wie das entsprechende Pseudocumenolderivat verhält.

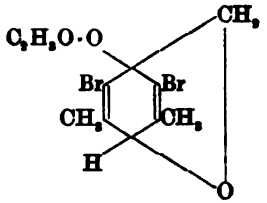
Einzelne Abweichungen von dem chemischen Verhalten der Körper der Pseudocumenolreihe wurden zum Teil schon in der einleitenden Abhandlung (LIEBIG's Ann. **301**. 203; C. **98**. II. 704) hervorgehoben, so die B. einer bimolekularen Verb. aus

der Acetylverb. $C_6(CH_2Br)^1Br_2^{2,6}(CH_3)_2^{3,5}(OC_2H_3O)^4$, ferner die eigentümlichen, bei dem Dibrom-p-oxymesitylalkohol beobachteten Isomerieerscheinungen, die Unbeständigkeit des Dibrom-p-oxypseudocumylpiperidins beim Erwärmen gegenüber der beständigen, entsprechenden Mesitylverb., und das anscheinend verschiedene Verhalten der Bromhydrate der Anhydrooxyalkohole der Pseudocumenol- u. Mesitolreihe gegen Phenylcyanat, indem hierbei nur letztere ein Kondensationsprod. liefern.

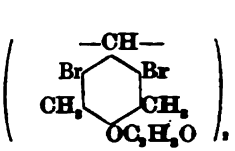
I.



II.



III.

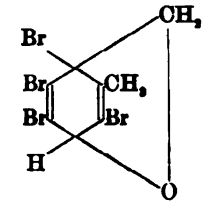


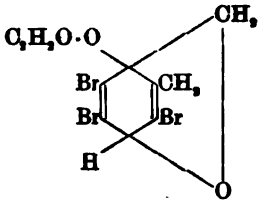
Verbindungen: 1. *Bromhydrat des Dibromanhydro-p-oxymesitylalkohols* (I.), $C_9H_9Br_3O$ (F. 146—147°; lange, glänzende Nadeln aus sd. Eg., in der Wärme rasch porzellanartig; unl. in W.; wl. in k. Eg.; etwas leichter l. in Lg.; ll. in Chlf., Bzl., Ä.); B. aus Mesitol (2 g, mit 1 ccm Eg. befeuchtet) mittels Brom (8 ccm) und Eg. (2 ccm) unter heftiger Entw. von HBr. Nach dem Erstarren der Fl. wird erwärmt (Wasserbad; ca. 15 Min., bis eine Probe vollkommen unl. in Alkali ist); wird durch AA. und Basen schon in der Kälte unter Abspaltung von HBr in alkalilösl. Verbb. verwandelt, giebt mit Phenylcyanat in Bzl.-Lsg. bei 100° eine Verb. $C_{16}H_{14}Br_2NO_2$ (F. 226°; weiſs; aus Bzl.), vielleicht das *Phenylurethan des Dibrom-p-oxymesitylbromids*, $C_6(CH_2Br)^1Br_2^{2,6}(CH_3)_2^{3,5}(O\cdot CONHC_6H_5)^4$. — 2. *Dibrom-p-oxymesitylläthyläther*, $C_6(CH_3\cdot OC_2H_5)Br_2^{2,6}(CH_3)_2^{3,5}(OH)^4$ (F. 147°; glänzende, weiſse Prismen aus Lg.; ll. in Alkalien, A., Ä. etc.); B. aus vorstehendem Bromhydrat (F. 146—147°) durch Kochen (¼ Stde.) mit absol. A.; giebt mit Essigsäureanhydrid die *Acetylverbindung*, $C_{12}H_{12}Br_2O_2$ (F. 88°, glänzende Nadeln aus Lg.; ll. in allen organischen Mitteln). — 3. *Dibrom-p-oxymesitylanilin*, $C_6(CH_3\cdot NHC_6H_5)^1Br_2^{2,6}(CH_3)_2^{3,5}(OH)^4$ (F. 136—137°; gelbliche, flache Prismen aus A.; glänzende Blättchen aus Lg.; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg.; wl. in Lg.); B. aus k. benzol. Lsgg. von Bromhydrat (F. 146—147°; 1 Mol.) u. Anilin (2 Mol.); giebt unter Anlagerung von Phenylcyanat in benzol. Lsg. bei 100° das *Phenylurethan*, $C_6(CH_3\cdot NHC_6H_5)^1Br_2^{2,6}(CH_3)_2^{3,5}(OCONHC_6H_5)^4$ (F. 183°; weiſse Nadeln aus Bzl.; spielend ll. in Chlf.; ll. in A., Ä.; l. in Eg., Bzl.; wl. in Lg.). — 4. *Dibrom-p-oxymesitylpiperidin*, $C_6(CH_3\cdot NC_5H_{10})^1Br_2^{2,6}(CH_3)_2^{3,5}(OH)^4$ (F. 134°; flache Prismen aus A.; ll. in Ä., Bzl., Chlf.; mäſsig l. in k. A., Eg.; wl. in k. Lg.); giebt die *Acetylverbindung*, $C_{16}H_{21}Br_2NO_2$ (F. 122—123°, glänzende, weiſse Nadeln; ll. in organischen Mitteln). Letztere entsteht auch durch Digerieren der Acetylverb. des Dibrom-p-oxymesitylbromids in benzol. Lsg. mit Piperidin. — 5. *Acetat des Dibromanhydro-p-oxymesitylalkohols* (II.), $C_{11}H_{12}Br_2O_3$ (F. 165—166°; glänzende Prismen, ll. in organischen Mitteln mit Ausnahme von PAe., Lg., Eg.); B. aus dem Bromhydrat (F. 146—147°) mittels Natriumacetat (etwas mehr als die äquimolekulare Menge) in h. essigs. Lsg. und Ausfällen mit W.; auch in der Kälte z. B. mittels Silberacetat u. Eg.; giebt mit Natronlauge bei Zimmertemperatur das *o-Tetrabrom-m-tetramethyl-p-dioxystilben*, $(HO)^4(CH_3)_2^{3,5}Br_2^{2,6}C_6C^1H{=}C^1HC_6Br_2^{2,6}(CH_3)_2^{3,5}(CH)^4$ (F. 232° beim raschen Erhitzen, sonst erweicht bei ca. 220°; Nadeln aus Gemenge von Lg. u. wenig Bzl.; ll. in A., Ä.; wl. in k. Bzl., k. Eg., h. Lg.), welches mit Essigsäureanhydrid (Kochen) die *Diacetylverbindung*, $C_{22}H_{20}Br_4O_4$ (F. 244°; weiſse Nadeln aus Eg.; mäſsig l. in k. Chlf.; wl. in Bzl., Lg., Eg., h. A.; unl. in W., Ä.) liefert, die durch alkoh. Kali Rückbildung zu dem Stilbenderivat erfährt. — 6. *Diacetylverbindung des Di-*

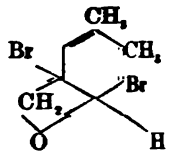
brom-p-oxymesitylalkohols, $C_6(CH_2OC_2H_3O)^1Br_2^{3,6}(CH_3)_2^{2,5}(OC_2H_3O)^4$ (F. 159—160°; glänzende, weiſse Nadeln aus h. Eg.; ll. in organischen Mitteln, ausgenommen in Lg. und Essigs.), B. durch Kochen (1—2 Stdn.) des Acetats des Dibromanhydro-p-oxymesitylalkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (Eingieſsen der Lsg. in W.); ferner quantitativ aus der Acetylverb. des Dibrom-p-oxymesitylbromids in benzolischer Lsg. und Silberacetat; wird in essigs. Lsg. durch HBr-Gas bei Wasserbadtemperatur in das Bromhydrat des Dibromanhydro-p-oxymesitylalkohols (F. 146—147°) verwandelt und durch alkoh. Kali unter B. der niedrig schm. Form des Dibrom-p-oxymesitylalkohols (s. unten) verseift. — 7. *Acetylverbindung des Dibrom-p-oxymesitylbromids*, $C_6(CH_2Br)^1Br_2^{3,6}(CH_3)_2^{2,5}(OC_2H_3O)^4$ (F. 150—151°; stark glänzende Nadeln; all. in Chlf., Bzl.; ll. in h. Eg.; schwieriger l. in A., Ä., Lg.), B. aus dem Bromhydrat (F. 146—147°) durch Kochen (mehrere Stunden) mit Essigsäureanhydrid, Abkühlen der Lsg. und Einleiten (einige Minuten) von HBr-Gas. Durch letzteres wird die ebenfalls gebildete Diacetylverb. (F. 159—160°) in die Acetylverb. (F. 150—151°) verwandelt. Alkoh. Kali führt diese in den Dibrom-p-oxymesitylāthyläther (F. 147°; s. oben) über. Mit Piperidin liefert das Tribromacetat (F. 150—151°) in benzol. Lsg. (Kochen) die Acetylverb. des Dibrom-p-oxymesitylpiperidins (F. 122—123°; s. oben). — 8. *Diacetylverbindung des Tetrabrom-p-dioxydimesitylāthers* (?), $(OC_2H_3O)^4(CH_3)_2^{2,5}Br_2^{3,6}C_6C^1H_2—O—C^1H_2C_6Br_2^{3,6}(CH_3)_2^{2,5}(OC_2H_3O)^4$ (F. 228—229°; weiſse Nadeln aus Lg.-Bzl.; ll. in den meisten organischen Mitteln; wl. in k. Eg., Lg.); B. aus vorstehender Acetylverb. (F. 150—151°) mittels frisch dargestelltem Silberoxyd in benzolischer Lsg. — 9. *Verbindung* (III.), $C_{22}H_{20}B_4O_4$ (F. 217—218°; glänzende Nadeln aus Eg.; ll. in Chlf.; mäſsig l. in h. Bzl., h. Lg., h. Eg.; swl. in A.; unl. in Ä., W.); B. aus einer sd. alkoh. Lsg. des Tribromacetats (F. 150—151°; 1 Mol.; s. oben) mittels Natrium (1 Atom; 1%ige methyl- oder äthylalkoh. Lsg.); wird durch alkoh. Kali bei gelindem Erwärmen zu dem Äthyläther des Dibrom-p-oxymesitylalkohols (F. 145—147°) u. durch HBr-Gas in h. essigs. Lsg. vermutlich zu der bimolekularen Verb., $C_{18}H_{16}Br_4O_2$ (F. 254°, weiſse Nadeln aus Lg.-Bzl.; l. in Chlf., sonst meistens wl. oder unl.) unter Abspaltung der Acetyle verseift. — 10. *Isobutyrylverbindung des Dibrom-p-oxymesitylbromids*, $C_6(CH_2Br)^1Br_2^{3,6}(CH_3)_2^{2,5}(OC_4H_7O)^4$ (F. 152—154°; glänzende Nadeln aus A.; im allgemeinen ll.); B. aus dem Bromhydrat (F. 145—147°) und Isobuttersäureanhydrid bei 130° (1 Stde.; gleiche Gewichtsteile). — 11. *Dibrom-p-oxymesitylalkohol*, $C_6(CH_2OH)^1Br_2^{3,6}(CH_3)_2^{2,5}(OH)^4$ (F. 190—191° beim raschen Erhitzen; ll. in A., Ä., k. Eg.; sonst wl.), B. aus der Diacetylverb. des Dibrom-p-oxymesitylalkohols (F. 159—160°) mittels alkoh. Kali, ferner neben der höher schm. Form (F. 252°) durch Erhitzen des Bromhydrats des Dibromanhydro-p-oxymesitylalkohols (4 g) in Aceton (24 ccm) zum Sd. und Zutropfen von W. (20 ccm). Beide Körper werden mittels Eg. getrennt. Die niedriger schm. Form läſst sich in die höher schm. *Verbindung* (F. 252°; ll. in A., Ä.; sonst meistens wl.; swl. in k. Eg.) beim Erhitzen für sich, ja schon beim kurzen Kochen mit Bzl. oder Xylol umwandeln. Beide Körper werden in Lsg., resp. Suspension in Eg. bei Wasserbadtemperatur mittels HBr-Gas in das Bromhydrat des Dibromanhydro-p-oxymesitylalkohols zurückverwandelt. (Liebig's Ann. **302**. 76—98.) Wachter.

K. Auwers u. H. van de Rovaart, *Über Derivate des Anhydro-p-oxy-o-xylylalkohols und des Anhydro-o-oxypseudocumylalkohols*. Das asymmetrische o-Xylenol, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(OH)^4$ verhält sich gegen Brom dem früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1129. 2348; C. **96**. I. 1231; II. 1033) untersuchten asymmetrischen m-Xylenol, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(OH)^4$, sehr ähnlich, indem beide leicht alkaliunl. Bromide geben. Das primäre Reaktionsprod. ist bei beiden ein Tetrabromid mit einem reaktionsfähigen Bromatom, dem in der Regel wechselnde Mengen eines Pentabromids beigemischt sind. Das erstere schlieſst sich in seinem Verhalten vollkommen dem Tribromderivat

des Pseudocumenols an. Die Unters. der höheren Bromderivate des as. o-Xylenols ist noch im Gange. Ein aus dem o-Xylenol mittels Formaldehyd gewonnener o-Oxyalkohol lieferte analog dem Saligenin durch milde Einw. von Brom ebenfalls ein zu der Klasse der hier behandelten Bromide gehörendes alkaliunl. Bromderivat.

I. 

II. 

III. 

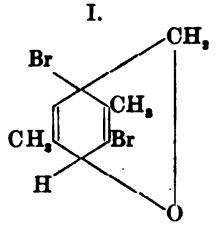
Verbindungen: 1. *Bromhydrat des Tribromanhydro-p-oxy-o-xylylalkohols*, (I), $C_9H_8Br_4O$ (F. 171—173°, glänzende Nadeln aus sd. Eg.; ll. in h. Eg., Bzl.; wl. in k. Eg., Lg.); B. aus asymmetrischem o-Xylenol mittels Brom (in kleinen Portionen) unter Zusatz von Eg.; wird durch wss. Alkali allmählich verändert und durch AA. rasch in alkalil. Verbb. übergeführt. — 2. *Tribrom-p-oxy-o-xylylmethyläther*, $C_6(CH_3 \cdot OCH_3)^1(CH_3)^3Br_3^{2,5,6}(OH)^4$ (F. 122—123°; weiße, seidenglänzende Nadeln aus sd. Eg.; zwl. in den meisten k. Mitteln; ll. in der Wärme); B. aus dem vorstehenden Bromhydrat durch Kochen (einige Minuten) mit Methylalkohol und Gießen der Lsg. in W. — 3. *Tribrom-p-oxy-o-xylylanilin*, $C_6(CH_2 \cdot NHC_6H_5)^1(CH_3)^3Br_3^{2,5,6}(OH)^4$ (F. 120 bis 125°, nicht scharf; Nadeln; ll. in Bzl.; schwerer l. in A., Eg.; swl. in Lg.); B. aus der lauw. benzolischen Lsg. des Tetrabromderivates (1 Mol.) mittels Anilin (2 Mol.). — 4. *Tribrom-p-oxy-o-xylylpiperidin*, $C_6(CH_2NC_5H_{10})^1(CH_3)^3Br_3^{2,5,6}(OH)^4$ (F. 155—158°; rötliche Nadeln aus Bzl.; weniger l. als die entsprechende Anilinverb.); B. analog jener der Anilinverb. — 5. *Acetat des Tribromanhydro-p-oxy-o-xylylalkohols*, (II), $C_{10}H_9Br_3O_2$ (F. 142—143°; weiße Nadeln aus Bzl.; mäßig l. in k. Eg.; wl. in Bzl., Lg.; ll. in A. unter Zers.; allmählich und nur zum Teil l. in wss. Alkali); B. aus dem Bromhydrat (I) in h. essigs. Lsg. durch kurzes Aufkochen mit Natriumacetat (etwas mehr als die äquimolekulare Menge). — 6. *Acetylverbindung des Tribrom-p-oxy-o-xylylbromids*, $C_6(CH_2Br)^1(CH_3)^3Br_3^{2,5,6}(OC_2H_3O)^4$ (F. 138—140°); glänzende Nädelchen aus Eg.; mäßig l. in k. Eg., Bzl.; fast unl. in k. A., Lg.); B. aus dem Bromhydrat (F. 171—173°) durch Kochen (ca. 1 Std.) mit Essigsäureanhydrid (doppelte Gewichtsmenge). — 7. *o-Oxypseudocumylalkohol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(OH)^4(CH_2OH)^5$ (F. 108 bis 114°, unscharf; perlmutterglänzende Blättchen u. Nadeln aus Xylol; in der Kälte meistens wl.; in der Hitze ll. in Eg., Essigester, Xylol); B. aus dem asymmetrischen o-Xylenol (8 g in 60 ccm 5%iger Natronlauge) nach der LEDERER-MANASSE'schen Methode durch Einw. von Formaldehydlsg. (40%ig; 6 ccm) bei gewöhnlicher Temp. nahezu Neutralisieren nach 2 Tagen mit Essigs. und Ausfällen durch Kohlensäure. — 8. *Bromhydrat des Monobromanhydro-o-oxypseudocumylalkohols* (III), $C_9H_{10}Br_2O$, (F. 66—67, derbe Nadeln aus niedrig sd. PAe.; ll. in organischen Mitteln; unl. in Alkalien); B. aus dem Oxyalkohol (5 g in 40 ccm Eg.) durch Zutropfenlassen einer Mischung von 2 ccm Brom und 8 ccm Eg. unter gelindem Erwärmen; Verjagen des Eg. vor dem Gebläse und Stellen der zurückbleibenden klebrigen M. über Ätzkalk im Vakuum. (LIEBIG's Ann. **302**. 99—107.) WACHTER.

K. Auwers und **H. Ercklentz**, *Über p-Oxypseudocumylalkohol und seine Bromierungsprodukte.* Um festzustellen, ob das von AUWERS und AVERY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2915; C. **96**. I. 32) und AUWERS u. BAUM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2329; C. **96**. II. 1030) bei dem Dibromsubstitutionsprod. des p-Oxypseudocumylalkohols gefundene eigentümliche Verhalten allen aromatischen p-Oxyalkoholen zukommt, oder ob dasselbe durch bestimmte Substituenten bedingt wird, wurde zunächst

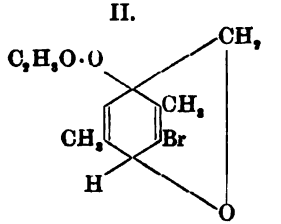
die bromfreie Verb., d. h. der p-Oxypseudocumylalkohol (p-Xylo-p-oxybenzylalkohol), nach diesen Richtungen hin untersucht. Der letztere zeigte hierbei im Vergleich zu seinem Dibromsubstitutionsprod. eine wesentlich geringere Reaktionsfähigkeit. Derselbe giebt mit Methylalkohol erst bei 150—160° den Methyläther und ferner beim Einleiten von HBr in die essigs. Lsg., resp. von HCl in die methylalkoh. Lsg. kein Salz einer Oxydverb. sondern ein wl. Kondensationsprod. Da nun der Monobrom-p-oxypseudocumylalkohol mit Methylalkohol bei 130° Methyläther bildet, so ergiebt sich, daſs die Leichtigkeit der Ätherbildung schrittweise mit der Zahl der eintretenden Bromatome wächst. Mit Bromwasserstoff liefert der einfach bromierte Alkohol in essigs. Lsg. analog dem Dibromderivat das Bromid der Anhydroverb. Die Analogie des Bromhydrates des Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols mit der um ein Br reicheren Verb. zeigte sich bei einer Anzahl von Umsetzungen mit Basen u. s. w. und wurde lediglich eine Abweichung bei der Einw. von W. beobachtet, indem das neue Bromid statt des zu erwartenden Phenolalkohols dessen Ä. liefert.

Verbindungen: 1. *Dibrom-p-xylenol*, $C_6HBr_2^{1,3}(CH_3)_2^{2,6}(OH)^4$ (F. 79°; glänzende Nadeln aus Eg.; mäſsig l. in k. Eg., sonst meistens ll.); B. durch langsames Zufliefsenlassen von Brom (2 Mol. in essigs. Lsg.) zu p-Xylenol (1 Mol. in essigs. Lsg.). — 2. *Tribrom-p-xylenol*, $C_8H_7Br_3O$, (F. 177—178° statt nach JACOBSEN, F. 175°; weiſse Nadeln aus Eg., im allgemeinen ll.; nach JACOBSEN intensiv goldgelb); B. nach JACOBSEN aus dem trockenen Phenol mittels Bromüberschuſs; giebt den *Benzoësäureester*, $C_{15}H_{11}Br_3O_2$ (F. 89—90°; weiſse Nädelchen aus Lg.; ll.). — 3. *p-Oxypseudocumylalkohol*, $C_6H_2(CH_2OH)^1(CH_3)_2^{3,5}(OH)^4$ (F. ca. 165° beim schnellen Erhitzen; diamantglänzende Tafeln mit rhombischer oder sechsseitiger Begrenzung aus sd. Essigester; sll. in absol. A.; mäſsig ll. in h. Eg., Essigester; swl. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2; fast unl. in Lg., PAe.; mit konz. Schwefels. karminrot); B. aus p-Xylenol (je 12 g in 100 ccm 5%iger Natronlauge) und Formaldehydlsg. (6,5 ccm 40%ig) bei Zimmertemperatur (3 Tage). Aus der Lsg. scheidet sich die Verb. beim Neutralisieren mit verd. Essigs. als dicker, weiſser Nd. aus. Dieselbe giebt bei 150—160° (Rohr) mit Methylalkohol den *Monomethyläther*, $C_6H_2(CH_3OCH_2)^1(CH_3)_2^{3,5}(OH)^4$, (F. 101°; glänzende Nadelbüschel aus Lg., zuletzt aus Bzl.; ll. in organischen Mitteln, ausgenommen in Lg., PAe.), ferner beim Lösen (10 g Oxyalkohol) mit Natrium (1,5 g) in Methylalkohol (100 ccm) und Versetzen mit Jodmethyl (14 g) (Wasserbad; 4 Stdn.) den *Dimethyläther*, $C_6H_2(CH_3 \cdot OCH_2)^1(CH_3)_2^{3,5}(OCH_3)^4$, (F. 88°; $Kp_{16,5}$. 129°; zunächst farbloses, stark lichtbrechendes Öl, nach mehreren Monaten fest; aus niedrig sd. PAe.). Das schon oben erwähnte aus dem Phenolalkohol in essigs. oder alkoh. Lsg. mittels HCl oder HBr entstehende Kondensationsprod. $C_9H_{10}O$ ist ein schweres, sandiges, bei sehr hoher Temperatur schm., in den gewöhnlichen organischen Mitteln unl. Pulver. — 4. *Bromhydrat des Monobromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols* (I.), $C_9H_{10}Br_2O$, (F. 81°; glänzende Nadeln aus Eg.; an der Luft allmählich, bei höherer

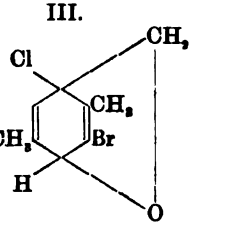
I.



II.



III.



Temperatur rasch porsellanartig werdend; im allgemeinen ll.; wl. in k. Eg., k. Lg.; unl. in W.); B. aus dem p-Oxypseudocumylalkohol (10 g in 60 ccm Chlf. suspendiert) mittels Brom (10,5 g in 32 ccm Chlf.) in kleinen Portionen unter Eiskühlung neben einem in k. Ä. unl. hoch schm. Nebenprod.

Das alkaliunl. Bromid geht mit k. AA. oder Basen unter Abspaltung von HBr in alkalil. Derivate über, liefert mit Brom das bekannte Bromhydrat des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (F. 126°) und wird durch Zink und starke Salza. zu Monobrompseudocumenol, $C_6H(CH_3)_2^{1,2,5}Br^3(OH)^4$, reduziert. — 5. *Monobrom-p-oxypseudocumylanilin*, $C_6H(CH_3 \cdot NHC_6H_5)^1(CH_3)_2^{2,5}Br^3(OH)^4$, (F. 75°; Blättchen aus Lg.; ll. in k. organischen Mitteln mit Ausnahme von PAe.; l. in wss. Alkalien); B. aus dem Bromhydrat (F. 81°; 2 g in 3 ccm k. Bzl.) mittels Anilin (0,9 g in 2 ccm Bzl.). — 6. *Monobrom-p-oxypseudocumylpiperidin*, $C_6H(CH_2 \cdot NC_5H_{10})^1(CH_3)_2^{2,5}Br^3(OH)^4$, (F. 81—82°; Nädelchen aus h. verd. A.; ll.); B. analog dem Anilinderivat. — 7. *Äther des Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $(HO)^4Br^3(CH_3)_2^{2,5}C_6H \cdot C^1H_2—O—C^1H_2 \cdot C_6H(CH_3)_2^{2,5}Br^3(OH)^4$, (F. 162°; seidenglänzende Nadeln aus Bzl.; wl. in h. Ä., h. Lg., h. PAe.; l. in Eg., Essigester, Bzl.; ll. in Chlf., A., Aceton; mit konz. Schwefels. karminrot); B. aus dem Bromhydrat (F. 81°; 10 g) durch Lösen in Aceton (50 ccm) und Zutropfenlassen (allmählich) von W. (50 ccm) zu der sd. Lsg.; giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die *Diacetylverbindung*, $C_{22}H_{24}Br_2O_5$ (F. 140°; glänzende Nadeln aus Eg.; wl. in A., Ä., Lg.; ll. in Bzl., Chlf.). — 8. *Sulfid des Monobrom-p-oxypseudocumylmerkaptans*, $(HO)^4Br^3(CH_3)_2^{2,5}C_6H \cdot C^1H_2—S—C^1H_2 \cdot C_6H(CH_3)_2^{2,5}Br^3(OH)^4$ (F. 152°; verzweigte Nadeln aus sd. Bzl.; ll. in Aceton, sonst wl. oder swl.); B. aus dem Bromhydrat (F. 81°) durch Schütteln mit wss. Schwefelkaliumlsg. und Ausfällen mittels Kohlensäure. — 9. *Acetat des Monobromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols* (II.), $C_{11}H_{13}BrO_2$ (F. 65°, glänzende Nadeln aus Eg.; an der Luft porzellanartig werdend; unl. in Alkalien; ll. in organischen Mitteln); B. aus dem Bromhydrat (F. 81°) durch Kochen (einige Minuten) mit entwässertem Natriumacetat in Eg.-Lsg. (äquimolekulare Mengen). — 10. *Chlorhydrat des Monobromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols* (III), $C_9H_{10}BrClO$ (F. 73—74°; Nadeln aus Lg.; unl. in Alkalien; l. in k. Eg., Lg., PAe., sonst meistens ll.); B. aus dem vorstehenden Acetat (F. 65°), gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Methylalkohol, durch Einleiten von trockenem HCl unter Eiskühlung. Analog entsteht das *Jodhydrat*, (F. 94°, feine Nädelchen aus Eg.; anscheinend wenig beständig). — 11. *Diacetylverbindung des Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_6H(CH_2OC_2H_3O)^1(CH_3)_2^{2,5}Br^3(OC_2H_3O)^4$ (F. 83—84°; derbe, flache Prismen aus PAe.; ll. in organischen Mitteln, ausgenommen in PAe.); B. aus dem Acetat (F. 65°) durch gelindes Sd. (1—2 Stdn.) mit Essigsäureanhydrid (doppelte Gewichtsmenge). — 12. *Monobrom-p-oxypseudocumylalkohol*, $C_6H(CH_2OH)^1(CH_3)_2^{2,5}Br^3(OH)^4$ (F. 90—91°; derbe, glänzende Nadeln aus sd. Lg.; ll. in Alkalien und den meisten organischen Mitteln; schwerer l. in k. Eg., Bzl.; am schwersten l. in Lg., PAe.; mit konz. Schwefels. intensiv karminrot); B. aus der vorstehenden Diacetylverb. mittels alkoh. Kali (gelinde Digestion), Verdünnen mit W. und Ausfällen mit Kohlens.; giebt mit Acetylchlorid das Acetat des Monobromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (F. 65°), regeneriert mit HBr das Bromid des Monobromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (F. 81°). — 13. *Acetylverbindung des Monobrom-p-oxypseudocumylbromids*, $C_6H(CH_2 \cdot Br)^1(CH_3)_2^{2,5}Br^3(OC_2H_3O)^4$ (F. 92 bis 93°; seidenglänzende Nädelchen aus h. Lg.; wl. in Lg., PAe., A., Eg. in der Kälte, sonst ll. in organischen Mitteln); B. aus dem Bromhydrat (F. 81°) durch Kochen (ca. 1 Stde.) mit Essigsäureanhydrid (1,5-fache Menge). — 14. *Isobutyrylacetylverbindung des Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_6H(CH_2 \cdot OC_4H_7O)^1(CH_3)_2^{2,5}Br^3(OC_2H_3O)^4$, (F. 49—50°; harte, glasglänzende, durchsichtige Prismen aus PAe.; farblose Nadeln aus Ä.; ll. ausgenommen im W. u. PAe.); B. aus der vorstehenden Acetylverb. (F. 92—93°) in benzolischer Lsg. mittels isobutters. Silber (äquimolekulare Menge). — 15. *Isobutyrylverbindung des Monobrom-p-oxypseudocumylbromids*, $C_6H(CH_2Br)^1(CH_3)_2^{2,5}Br^3(OC_4H_7O)^4$ (F. 91°; glänzende, astförmig verwachsene Nadeln aus Lg.); B. aus dem Bromhydrat (F. 81°) durch Erhitzen (135°; 4 Stdn.) mit Isobuttersäureanhydrid und Eingießen in W. — 16. *Acetylisobutyrylverbindung des*

Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols, $C_6H(CH_2 \cdot OC_2H_3O)^1(CH_3)_2^{3,5}Br^2(OC_4H_7O)^4$ (F. 39 bis 40°; seidenglänzende, konzentrisch verwachsene Nadeln aus PAe. vom Kp. 30—35°; sll.); B. aus der Isobutyrylverb. (F. 91°) durch Digerieren mit Silberacetat und Bzl. (Liebig's Ann. **302**. 107—30.) Wachter.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Behrens, *Beiträge zur Kenntnis der Obstfäulnis.* Als Pilze bei der Fruchtfäule wurden beobachtet: Penicillium glaucum Lk. auf Äpfeln, Birnen, Trauben und der äufseren Schale der Wallnüsse, Penicillium luteum Znk. auf Äpfeln, Mucorstolonifer auf Birnen und Tomaten, Botrytis vulg. Fr. (= cinerea Pers.) auf Äpfeln, Birnen, Erdbeeren, Johannisbeeren u. Traubenbeeren, Wallnüssen, Hagebutten, und Oidium fructigenum Lk. (Monilia fructigena Pers.) auf Äpfeln, Birnen, Pflaumen, Kirschen, Aprikosen, Pfirsichen, Mirabellen, Quitten etc. Wir übergehen die morphologische Beschreibung dieser Pilze und wenden uns zu der vom Vf. geschilderten Physiologie derselben.

Unter den genannten Pilzen der Fruchtfäule bildet Botrytis ein Gift, welches lebende Protoplasten tötet. Kiessling nimmt an, dafs dieses Gift enzymatischer Natur ist, was Vf. nicht bestätigen kann. Auch für die anderen Fäulniserreger der Früchte liefs sich die B. spezifischer Zellgifte nachweisen. Vf. konstatierte, dafs Botrytis vulg. im stande ist, echte Cellulose in Lsg. überzuführen, während diese Fähigkeit den beiden Penicilliumarten abging. Das gleiche gilt für Mucor stolonifer u. Oidium fructigenum. — Vf. untersuchte ferner, wie sich die Pilze den sog. Pektinstoffen gegenüber verhalten. Nachdem durch einige vorläufige Verss. festgestellt war, dafs Mucor stolonifer, die beiden Penicillien, sowie Botrytis sowohl Pentosen, wie Galaktose assimilieren und auf Lsgg. der letzteren, ferner von Xylose, Arabinose u. wahrscheinlich auch auf Rhamnose gedeihen, konnte auch der Vers. mit pektinsaurem Kalk, sowohl aus Flachs, wie aus roten Rüben hergestellt, ausgeführt werden u. ergab, dafs das genannte Salz den Pilzen ein zusagendes Nährmaterial ist. Oidium fructigenum scheint rein mechanisch auf die Mittellamelle des Fruchtfleisches zu wirken, während bei den übrigen Pilzen die Annahme gestattet ist, dafs es sich bei der Lsg. der Mittellamelle um einen enzymatischen Prozefs handelt. — Wie Penicillium glaucum, luteum u. Botrytis vulg. ein Saccharose invertierendes Enzym enthält, ebenso gilt dies auch für Oidium fructig. Ferner sind in den gen. Pilzen Stärke lösende und diese hydrolysierende, dann peptische, vielleicht auch tryptische Enzyme vorhanden. Glykosidspaltende Enzyme sind enthalten in Penicillium glaucum, luteum, Botrytis vulg. und Oidium fructig. (Verss. mit Arbutin und Salicin), u. zwar handelt es sich dabei um ein *emulsinartiges Ferment*. Quercitin wurde von Penicillium glauc. und Botrytis zerlegt; beide enthalten Enzyme, die Pentoside hydrolytisch zu spalten vermögen.

Im weiteren Verlauf seiner Verss. stellte Vf. fest, dafs die gärungshemmende Wirkung von Botrytis cinera und Penicillium glauc. auf die Ausscheidung giftiger Stoffwechselprodd. zurückzuführen ist; die Giftwirkung kann durch eine kräftige Ernährung ausgeglichen werden. — Ferner ergab es sich, dafs die Äpfelsäure keinen schädlichen Einfluſs auf das Wachstum von Penicill. ausübt, also kein Schutzmittel gegen das Eindringen desselben in die Früchte bildet. Diese S. beeinträchtigt auch das Gedeihen von Botrytis weit weniger als Weins. Die chem. Zus. der Früchte ist ein wesentliches Moment in der Disposition derselben zur Fäulnis. Die verschiedenen Pilze verhalten sich, wie Verss. mit Citronens., Äpfels. und Weins. zeigten, ein und derselben S. gegenüber und ebenso ein und derselbe Pilz den verschiedenen Säuren gegenüber sehr verschieden. Die Theorie, dafs oxydierende Enzyme beim Braunwerden

der Früchte eine Rolle spielen, steht, wie Vf. an der Hand der vorliegenden Litteratur ausführt, noch auf schwankendem Grunde. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 514—22. 547—53. 577—85. 635—44. 700—706. 739—46. Landw. botan. Versuchsanstalt Karlsruhe.) PROSKAUER.

J. Behrens, *Beiträge zur Kenntnis der Obstfäulnis* (Schluſs zu vorst. Ref.). Die Ansichten über das Zustandekommen der Verfärbungen in den toten Pflanzenteilen und Pflanzensäften stimmen in dem Punkte überein, daſs die Chromogene mehrwertige Phenole sind, zu denen auch die näher bekannten „Gerbstoffe" gehören. Vf. teilt die Ansicht anderer, daſs die Braunfärbung der faulen Früchte auf Oxydation des der Frucht eigenen „Gerbstoffs" beruht, der sich schon als solcher vor dem Übergang in den Farbstoff, welcher nachträglich unter dem Einfluſs des O erfolgt, oder nach erfolgter Oxydation mit den unl. Eiweiſsstoffen des toten Protoplasten zu einem lederartigen braunen Körper verbindet. Im lebenden Zustande ist die Vakuole der Sitz des „Gerbstoffs", erst mit dem Tode tritt er in den Protoplasten ein. Damit stimmt die Abnahme des Gerbstoffs in den faulenden Früchten. Vf. kann daher auf Grund eigener Verss. nicht der Auffassung zustimmen, wonach die Verfärbung des faulenden Obstes u. wahrscheinlich auch vieler anderer Gewebe und Pflanzenteile der Einw. von Enzymwirkungen, wie sie den Oxydasen zugeschrieben werden, hervorgerufen werden soll. Es mögen manchmal auch Enzyme eine Rolle dabei spielen, aber solche, welche die Chromogene erst aus glykosidischer Bindung frei machen. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daſs beim Braunwerden des Weines ein Glykosid hydrolysierendes Ferment, ebenso wie bei der Verfärbung des Kartoffelsaftes eine Rolle spielt. Botrytis, der nach LABORDE Lacase bildet und das Braunwerden verursachen soll, ist ein energischer Zersetzer von Glykosiden; es fragt sich aber, ob er auch bei Ggw. von Zucker im Nährboden Glykosid spaltende Enzyme bildet. — Die Frage, ob man mit Hilfe von Kupferpräparaten die Fäulnis der Früchte, sowie anderer Pflanzenteile verhindern kann, hat für Botrytis cinerea, besonders in Hinblick auf den Weinbau, aktuelles Interesse. Vf. fand Botrytis und Penicillium sehr widerstandsfähig gegen Kupferlsgg., selbst von hoher Konzentration, u. auch für Oidium fructigenum waren erst Konzentraionen von 1 : 100 Kupfersulfat entwickelungshemmend. Daher möchte Vf. der Verwendung der Bordeauxbrühe, in Übereinstimmung mit der Ansicht anderer, nicht das Wort reden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 770—77. 18/10. Landw. botan. Vers.-Anst. Karlsruhe. PROSKAUER.

Corrado Lumia, *Beitrag zum Studium der Diffusion der Enzyme in den Samen mit besonderer Berücksichtigung des Enzyms der Glyceride.* Vf. weist im keimenden Ricinussamen, Kürbissamen u. Kokossamen die Ggw. von fettspaltendem Enzym mit Sicherheit nach und dehnt seine Unterss. auch auf andere Samen und auf andere Enzyme, Emulsin und Diastase aus. (Staz. sperim. agrar. ital. 31. 397—416. [3/8.] Rom.) FROMM.

Franz Blatz, *Über die Wirkung des Natriumsuperoxydes als Desinfiziens für Trinkwasser.* Bekanntlich ist H_2O_2 als kräftiges bakterientötendes Mittel zu Darst. von keimfreiem Trinkw. geeignet. Für seine Anwendung ist es jedoch nachteilig, daſs es nur in ziemlich verdd. sauer reagierenden Lagg. von wechselndem Gehalt im Handel vorkommt. Ein geeigneter Ersatz für H_2O_2 wurde nur in dem billigen, festen Na_2O_2 gefunden. Letzteres zers. sich mit W. in NaOH u. H_2O_2 und ist daher zur Tötung von Bakterien sehr brauchbar. Um den durch die B. von NaOH, bezw. Na_2CO_3 dabei entstehenden laugenhaften Geschmack im Trinkw. zu beseitigen, setzt man vorteilhaft etwas Citrons. (auf 1 Tle. Na_2O_2 2 Tl. S.) hinzu. — Eine Anzahl verschiedener diesbezüglicher Verss. ergab, daſs stark bakterienhaltiges W. (Mainwasser) auf obige Weise mit Na_2O_2 ($^1/_{1000}$) und Citrons. behandelt nach 24 Stunden sicher

keimfrei wird u. schon nach 15 Stunden keine schädlichen Bakterienwirkungen mehr äufsert. Ein solches W. ist geschmack- u. geruchlos. — Zur Abtötung von Cholerabacillen in W. genügt eine 3stündige, von Typhusbacillen eine 6stündige Einw. des Na_2O_2. (Apoth.-Ztg. **13**. 728—29. 15/10. Würzburg. Bakt. Unters.-Stat.) v. SODEN.

Pharmazeutische Chemie.

Karl Dieterich, *Über Beziehungen des Asche- und Kaliumcarbonatgehaltes zur Feinheit der Drogenpulver*. Vf. hat sich durch Pulverisieren und Absieben aus einer Anzahl Drogen Pulversorten von verschiedenen Feinheitsgraden darg. und dieselben auf ihren Aschen- u. Kaliumcarbonatgehalt unters. Es stellte sich heraus, dafs bei allen unters. Pflanzenpulvern der Aschengehalt (und hiermit in Verb. der SiO_2-Gehalt) mit dem Feinheitsgrade der Pulver zunimmt, der Kaliumcarbonatgehalt dagegen abnimmt. So enthielt z. B. ein sehr grobes Pfefferminzpulver ca. 20% Asche, ca. 9% SiO_2 (auf Pulver ber.) u. ca. 43% SiO_2 (auf Asche ber.), während ein sehr feines Pfefferminzpulver ca. 64% Asche, ca. 46% SiO_2 (auf Pulver ber.) u. ca. 71% SiO_2 (auf Asche ber.) enthielt. Nach diesen Unterss. enthalten weder die groben, noch die feinen Pulver die verschiedenen Bestandteile in derselben Proportion wie die unzerkleinerte Droge selbst, was bei ihrer arzneilichen Verwendung von praktischer Bedeutung ist. (Naturforschervers. **1898**; Pharm. Ztg. **43**. 684—86. 24/9. Helfenberg.) v. SODEN.

Aufrecht, *Über Eigone*. Aus der Abhandlung, welche im allgemeinen bereits bekanntes (vergl. DIETERICH, S. 375) bringt, ist noch folgendes hervorzuheben: Die Eigone erleiden erst bei ca. 150° eine tiefgreifende Zers. Bezüglich ihrer elementaren Zus. haben die Präparate grofse Ähnlichkeit mit dem Jodotyrin (aus Schilddrüse). — Die Analyse der bei 100° getrockneten Eigone ergab für α-Eigon 10,29% N, 19,44% J, 8,98% Asche, für β-Eigon 10,86% N, 14,62% J, 7,71% Asche und für α-Eigonnatrium 10,56% N, 15,03% J, 17,11% Asche. Die Eigonpräparate sind durch geringe Mengen HJ verunreinigte Verbb., welche J fest intramolekular gebunden enthalten und dasselbe allmählich durch W., relativ leicht dagegen durch peptische Fll. abspalten. (Pharm. Ztg. **43**. 702—3. 1/10. Berlin, chem. bakt. Inst.) v. SODEN.

Leopold Kohn und **Viktor Kulisch**, *Zur Kenntnis des Strophantins*. Die aus den Strophantussamen isolierte und unter dem Namen Strophantin mitgeteilte Substanz wird von verschiedenen Autoren so verschieden beschrieben, dafs die Vermutung nahe lag, es handle sich nicht um eine u. dieselbe Substanz. Thatsächlich hat ein privater Austausch mit Dr. FEIST, der über den gleichen Gegenstand arbeitet, ergeben, dafs die beiderseits erhaltenen Verbb. nicht identisch sind. Die Vff. teilen über ihr Strophantin folgendes mit: Darstellung und Eigenschaften des Strophantins. Die vom Schopf befreiten, fein zerstofsenen „Kombésamen" werden im Soxhletapp. mit PAe. von Ölen und Harzen befreit, dann getrocknet und mit 70%ig. A. extrahiert. Die filtrierte Lsg. wird mit basischem Bleiacetat und Bleihydroxyd gefällt, die filtrierte Fl. mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vakuum eingedampft. Zur Reinigung wird mehrmals aus W. umkrystallisiert. Das Präparat war mikrokrystallinisch, neutral, stickstofffrei und optisch-inaktiv. Der F. ist schwer zu ermitteln, weil derselbe durch die leichte Anziehung von Feuchtigkeit schnell herabgedrückt wird, er liegt wahrscheinlich bei 179°. Das auf andere Weise dargestellte „MERCK'sche Strophantin" ist mit dem der Vff. identisch, so dafs die Nichtidentität der anderen Präparate sich aus der verschiedenen Darstellungsmethode nicht erklärt. Das Strophantin enthält Methoxyl, jedoch bedeutend weniger, als die aus den Analysen berechnete Formel $C_{31}H_{46}O_{12}$ für ein Methoxyl verlangt. Vielleicht

liegt in der Substanz ein Gemenge mit einer methoxylfreien Verb. vor. *Acetylstrophantin*, $C_{31}H_{44}O_8(OCOCH_3)_4$ oder $C_{38}H_{58}O_{10}(OCOCH_3)_5$. 4 g Strophantin werden mit ebensoviel Natriumacetat und 40 g Essigsäureanhydrid $^1/_4$ Stde. am Rückflußkühler erwärmt und dann in W. gegossen. Weiße Krystalle aus A., F. 236—238°; unl. in W., l. in A. Bei der Spaltung des Strophantins durch verd. SS. konnte Glucose nicht erhalten werden. *Strophantidin*, $C_{19}H_{28}O_4$ oder $C_{23}H_{40}O_6$. 10 g Strophantin werden mit 200 g W. u. 20 ccm Salzs. (D. 1,12) am Rückflußkühler $^1/_4$ Stde. erwärmt u. kalt filtriert. Feine, weiße Nadeln aus A., F. 195°. Sehr hygroskopisch, doch unl. in W. (Monatshefte f. Chemie **19**. 385—402. 8/10. [14/7.*] Lab. v. Liebig. Univ. Wien.) Posner.

H. Thoms, *Über Perubalsam*. Die Unters. betraf einen echten Balsam u. Teile des Perubalsambaumes, welche von dem Reisenden der Firma Brückner, Lampe u. Co. persönlich in San Salvador eingesammelt waren. — Das Cinnameïn, in welchem Vanillin u. geringe Mengen eines cumarinähnlich riechenden u. reagierenden Körpers (Cumarin?) nachgewiesen werden konnten, wurde einerseits nach der Methode von Gehe (5 g Balsam wurden mit 5 g W. und 5 g Natronlauge geschüttelt und das Gemisch 3mal mit je 10 g Ä. ausgeschüttelt; der Ä. wird auf dem Wasserbade verdunstet und das zurückbleibende Cinnameïn gewogen) anderseits nach der von Dieterich (Helfenberger Annalen **1897**. 69; C. **98**. I. 1206) bestimmt. Die Dieterich'sche Methode werde jedoch etwas modifiziert, indem, anstatt einmaliger Anschüttelung mit 2%iger Natronlauge, der Balsam zur Entfernung der Harzester zweimal mit derselben Lauge u. dann noch zweimal mit W. ausgeschüttelt wurde. Auf diese Weise gab die Dieterich'sche Probe, welche sonst zu hohe Werte liefert, denselben Cinnameïngehalt wie die Gehe'sche.

Der echte Balsam von San Salvador hatte $D.^{15}$ 1,139, Säurezahl 83 (nach Dieterich) Verseifungszahl 264 (nach Dieterich), in Ä. Unl. 3,36%. Cinnameïngehalt ca. 61%, Esterzahl (= Verseifungszahl nach Gehe) des Cinnameïns ca. 240. Der Gehalt an Harzester betrug ca. 20%. — Ein zum Vergleich unters. alter Perubalsam aus dem Jahre 1854 stammend, enthielt 64,5% Cinnameïn (Esterzahl des Cinnameïns 242), 18,4% Harzester, ein anderer aus dem Jahre 1862 62,7% Cinnameïn (Esterzahl des Cinnameïns 245,5) und 13% Harzester. Auf Grund seiner Unterss. hält Vf. bei der Prüfung eines Perubalsams die Bestimmung des Cinnameïns (nach seiner modifizierten Dieterich'schen Methode) und dessen Esterzahl (Verseifung mit $^1/_{10}$ Norm.-Alkali) für das wichtigste. Niedrigster Cinnameïngehalt sei 60%; dasselbe (1 g) soll mindestens 0,235 g KOH verbrauchen. Das in Natronlauge l. Harz soll höchstens 28% betragen. Ferner soll die neutralisierte Verseifungslsg. des Cinnameïns nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad beim Schütteln mit Permanganatlsg. kräftigen Benzaldehydgeruch entwickeln. — Bei der Extraktion eines kleinen Stückes echter Rinde des Perubalsambaumes mit Ä. wurden 2,5% eines balsamartigen Rückstandes gewonnen, in welchem nur die Ggw. eines cumarinartigen Körpers festgestellt werden konnte. Anderseits gab eine kleine Menge ausgekochter, also vom Balsam technisch befreiter Rinde bei der Ätherextraktion 14,34% Balsam, welcher mit Perubalsam identisch war. Diese Befunde bestätigen die von Tschirch und Trog (Arch. der Pharm. **232**. 91; C. **94**. I. 1111) ausgesprochene Ansicht, daß der Perubalsam in der Form, wie er durch Verletzen der Rinde u. Anschwelen gewonnen wird, nicht in der Rinde vorgebildet ist. — Die Ätherextraktion des Holzes lieferte nur 0,05% Harz, diejenige der Samenhülsen dagegen 28,25% des sogen. „weißen Perubalsams" (vergl. Tschirch und Germann, Arch. der Pharm. **234**. 641; C. **97**. I. 421), dessen Unters. noch aussteht. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 264—81. 11/10. [1/9.*] Berlin. (Pharm. Univ.-Lab.) v. Sodex.

Neue Arzneimittel. *Casanthrol* ist eine Mischung von Ungt. Caseïni mit 10%, Extr. lithanthracis, d. h. den in Ä. und Bzl. l. Bestandteilen des Steinkohlenteers.

Mittel bei Ekzemen der Kinder, Prurigo etc. — *Extr. Filicis spinulosi aeth.*, aus dem Rhizom von Aspidium spinulosum Sw. darg., ist ein Bandwurmmittel. — *Ichthalbin* wird wie folgt darg.: in eine Mischung von Ichthyol mit Eiweifs wird verd. H_2SO_4 eingerührt und der entstandene Nd. abgepreſst, getrocknet und gepulvert. Zur Entfernung eines anhaftenden widerlichen Geruchs und Geschmacks erhitzt man dann noch auf 120° (24 Stunden) oder extrahiert mit A., Chlf. oder Bzl. etc. (Engl. Pat. Nr. 11344). — *Ichthyolum austriacum (Petrosulfol)* wird durch Sulfurierung eines natürlichen, stark schwefelhaltigen Mineralöles u. Neutralisieren mit NH_3 gewonnen. (Pharm.-Ztg. **43**. 744. 15/10.) v. Soden.

Analytische Chemie.

Ph. E. Browning und **E. Howe**, *Nachweis von Sulfiden, Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten nebeneinander.* Der von R. Gr. Smith (Chem. News **72**. 39) angegebene Prozefs: Sulfate, Sulfite und Thiosulfate nebeneinander zu bestimmen, beruhte darauf, daſs Bariumchlorid u. Ammoniumchlorid in die Lsg. der Salze gebracht wurde. Dann wurde das Sulfit und Thiosulfat durch Salzs. vom Sulfat getrennt und im Filtrat das Sulfit durch Jod zu Sulfat oxydiert. Schliefslich wurde das durch das Jod in Tetrathionat umgewandelte Thiosulfat durch Bromw. in Sulfat übergeführt. Gegen diesen Prozefs ergeben sich von selbst drei Einwände: Zunächst wird das Thiosulfat leicht durch Salzs. zersetzt, dann ist verglichen mit der den Nd. hindernden Menge ziemlich viel S. notwendig, um das mit dem Bariumsulfat niedergeschlagene Bariumsulfit und Thiosulfat zu lösen, schliefslich hält es schwer, leichte Ndd. in gefärbten Lsgg. zu erkennen. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen, gelangen die Vff. auf Grund ihrer Unterss. zu folgenden Vorschlägen: Man mache ungefähr $^1/_{10}$ g der in 10 ccm oder mehr Wassers gelösten Substanz durch Natrium-, Kalium- oder Ammoniumhydroxyd schwach alkalisch. Zu der alkalischen Lsg. bringe man einen gewissen Überschufs von Zinkacetat, filtriere und prüfe den Nd. in der gewöhnlichen Weise mit Schwefelwasserstoff. Zu dem Filtrate füge man einige Tropfen Essigs. mehr, als nötig sind, es zu neutralisieren, ferner Bariumchlorid und filtriere dann durch ein Doppelfilter. Das Filtrat versetze man mit so viel Jod, bis es eine entschieden gelbe Farbe annimmt, und bleiche dann mit Zinnchlorid, wobei es vorteilhaft ist, die B. eines basischen Zinnsalzes durch einige Tropfen Salzs. zu verhindern. Bildet sich jetzt ein Nd., so ist ein Sulfit zugegen. Man filtriere alsdann, füge Bromw. im schwachen Überschufs zu dem Filtrat und behandle wiederum mit Zinnchlorid. Bildet sich auf den Bromzusatz ein Nd., so war ursprünglich auch ein Thiosulfat zugegen. (Am. J. Science, Silliman [4] **6**. 317—22. Kent Chemical Laboratory.) Hazard.

F. W. Küster, *Überführung von Jod- und Bromkalium in Chlorkalium.* Käufliches Bromkalium ist häufig mit Chlorkalium verunreinigt; zur Analyse ist es, nach den vorliegenden Unterss., nicht erforderlich, mit Silbersalz zu fällen, um dann das Gemisch von AgBr und AgCl im Chlorstrom vollständig in AgCl überzuführen, die Umwandlung gelingt vielmehr schon beim Gemisch der Kaliumsalze direkt. Wenn man das Salz im trockenen Zustande im Chlorstrom erhitzt, so geht der Ersatz des Br durch Cl sehr langsam vor sich; vor allen Dingen ist aber KCl bei der zur vollständigen Umwandlung erforderlichen Temperatur schon merklich flüchtig. Dagegen wird bei Ggw. von etwas W. KBr schon bei mäfsiger Temperatur vollständig in KCl verwandelt. Vf. benutzt hierfür kleine Erlenmeyer-Kölbchen von 7 cm Höhe. Das Salz, 2—3 g, wird darin mit 1 ccm W. und 1 Tropfen HCl — um das Alkalischwerden des Salzes zu verhindern — versetzt. Man leitet darauf mittels eines Porzellanrohres Chlor ein, indem man gleichzeitig auf Asbestpappe mittels eines Mikrobrenners erhitzt. Das frei werdende Brom verdampft dabei lebhaft. Nach 1—$1^1/_2$ Stdn.

wird das W. auf Asbest verdampft, so, daſs zuletzt die Pappe lebhaft glüht (1 bis 2 Stdn.). Die Überführung in Chlorid ist dann vollständig, die Resultate sind auſserordentlich genau, wie Vergleiche mit der Silberfällungsmethode zeigten. — Jodkalium läſst sich auch in trockenem Zustande leicht und bei niedriger Temperatur quantitativ in Chlorkalium überführen. (Z. anorg. Ch. **18**. 77—82. 8/10. [25/7.] Breslau. Univ.-Lab.) MEYER.

Louis Cleveland Jones, *Die Einwirkung von Kohlensäure auf lösliche Borate.* (Z. anorg. Ch. **18**. 66—71. 8/10. — C. **98**. II. 314.) MEYER.

Harry Brearley und **Horace Jervis**, *Die cyanometrische Bestimmung einiger Metalle.* Die cyanometrische Methode besteht im Zusatz von Cyankalium zur Lsg. von Kupfer- oder Nickelsalzen, bis eine durch etwas Silbernitrat und Jodsilber verursachte Trübung von Jodsilber eben verschwindet. Es ist bei der *Nickelbest.* nicht immer vorteilhaft, Cyankalium im Überschuſs zuzusetzen und mit Silbernitrat zurückzumessen, bis die Trübung wieder auftritt, weil je nach der Art des Zusatzes die Trübung bald etwas zu spät, bald etwas zu zeitig erscheint. Die Menge des Jodkaliums ist nicht ohne Einfluſs, weil die Trübung, die eben verschwunden ist, durch mehr Jodkalium wieder hervorgerufen wird. Werden 2 ccm einer 2%igen Jodkaliumlsg. zu 500 ccm Fl. gesetzt, so erhält man die für die Deutlichkeit der Endrk. günstigste Trübung. Während bei der Titrierung von Nickelsalzen die theoretische Menge Cyankalium verbraucht wird, erfordert die Titration von Kupfersalzen einen beträchtlichen Überschuſs von Cyankalium. Wenn etwa $^5/_7$ der nötigen Cyankaliummenge zu der Lsg. des Chlorids oder Nitrats von Nickel gegeben werden, und die Lsg. etwa eine Minute stehen bleibt, scheidet sich ein krystallinischer Nd. ab, der sich auf weiteren Zusatz von Cyankalium nicht sehr schnell löst. Ein Zusatz von Ammoniumsulfat verhindert die Entstehung des Nd. und läſst auſserdem das Auftreten der Trübung von Jodsilber deutlicher erkennen.

Manche Metallsalze wirken bei der Titration der ammoniakalischen Nickellsg. störend. Alkali- u. Erdalkalisalze sind ohne Einfluſs. Der durch Ggw. von Zinksalzen hervorgerufene Mehrverbrauch von 2,1% wird kleiner, wenn viel überschüssiges Ammoniak zugegen ist. Wenn man in saurer Lsg. titriert, kann man nach Zusatz von überschüssigem Cyankalium das Zink gröſstenteils als Zinkcarbonat durch Natriumcarbonat fällen u. dann mit Silberlsg. fast bis zu Ende zurücktitrieren. Man filtriert nochmals von der kleinen Menge Zinkcarbonat, das sich dabei ausscheidet u. leicht von der Silberjodidtrübung zu unterscheiden ist, und titriert mit Silberlsg. zu Ende. Ein Vorversuch nach der üblichen Titriermethode giebt schnell die vor der letzten Filtration nötigen Mengen Silberlsg. Ebenso verfährt man bei Ggw. von Kadmium. Am meisten stört Chrom, weniger Aluminium, noch weniger Fereisen. Diese Reihenfolge entspricht den Mengen des von den drei Hydroxyden bei der Ausfällung mitgerissenen Nickels. Bei Ggw. von Aluminum setzt man einen Überschuſs von Cyankaliumlsg. zur schwach sauren Lsg., fällt dann durch Ammoniak im geringen Überschuſs, filtriert einen aliquoten Teil der Fl. und miſst mit Silbernitrat zurück. Diese Methode bezeichnen die Vff. als „Säuremethode.“ Anwendung von Natriumpyrophosphat zur Verhinderung der Fällung der Thonerde ist nicht zweckmäſsig, weil dadurch die Silberjodidtrübung zu schnell geklärt wird. Besser ist Zusatz von Weins. in nicht zu groſsem Überschuſs. Wenn man bei Ggw. von Eisen statt durch Ammoniak durch Natriumcarbonat alkalisch macht, wird weniger Nickel mitgerissen, und das mitgerissene Nickelhydroxyd reagiert wegen der mehr körnigen Natur des Nd. leichter mit der Cyanidlsg. Auch hier ist die „Säuremethode“ zweckmäſsig. Die Fällung von Mangan bei der Titration kann durch Anwendung von mehr Chlorammonium verhindert werden. Auch stört der Nd. der Manganoxyde nicht erheblich. Bei Ggw. von Chrom darf die Rk. des Nd. nicht durch Weins.

verhindert werden, weil dabei die Trübung von Jodsilber zu schnell verschwindet. Am besten ist auch hier die „Säuremethode." Ggw. von Molybdän stört durch Fällung von Nickelmolybdat, welches nur langsam mit der Cyanidlsg. sich umsetzt. Die B. des Nd. erfolgt aber langsam und kann durch Zusatz von Ammoniumsulfat noch weiter verzögert werden. Die Ndd. der Oxychloride von Antimon u. Wismut stören die Titration nicht Auch die Ggw. von Blei stört nicht, selbst wenn das Metall ganz oder teilweise als Sulfat oder Chlorid ausfällt. Man verwendet bei Ggw. von Blei zur Verstärkung der Jodsilbertrübung statt der Sulfate u. Chloride besser Alkalinitrate. Bei Ggw. von Uran macht man statt mit Ammoniak mit Ammoniumcarbonat alkalisch, wodurch die Fällung des gelben Nd. verhindert wird. Wolfram stört nicht. Zur Verhinderung der B. von Ndd. eignet sich Citronens. weit weniger als Weins., weil in ihrer Ggw. die Zahlen zu niedrig werden. — Die „Säuremethode" wird genau beschrieben. Ihr Vorteil bei der Titration von Nickel- und Kupferlsgg. besteht darin, daſs sich die komplexen Cyanide, $K_2Ni(CN)_4$ und $K_2Cu(CN)_4$ (?), eher bilden als die Ndd., so daſs diese kein Hydroxyd von Nickel oder Kupfer mitreiſsen können. Bei der *Kupferbestimmung* stört das Mangan weniger infolge des Mitreiſsens von Kupferhydroxyd durch Manganhydroxyd, als durch die reduzierende Wirkung des letzteren. (Chem. News **78**. 177—79. 190—91. 14/10. Totley bei Sheffield.) BODLÄNDER.

Glaser, *Über Indikatoren in der Alkalimetrie.* Vf. teilt die Indikatoren auf Grund ihrer chemischen Konstitution wie folgt ein: 1. Indikatoren, welche beständige Salze zu bilden vermögen: Methylorange, Kongorot, Kochenille, Jodeosin, Lackmoid. Geeignet für schwache Basen. — 2. Indikatoren, welche weniger beständige Salze bilden und weniger ausgesprochenen sauren Charakter haben: Fluoresceïn, Phenacetylin, Hämatoxylin, Galleïn, Lackmus. Für starke SS. u. Basen. — 3. Indikatoren, welche sehr unbeständige Salze bilden und durch W. leicht zers. werden: Phenolphtaleïn, Curcuma, Flavesceïn. Für schwache und starke SS. und starke Basen. (Pharm. Centr.-H. **39**. 764. 20/10. Mainz.) V. SODEN.

P. Jannasch, *Über quantitative Metalltrennungen in ammoniakalischer und saurer Lösung durch Hydroxylamin und durch Hydrazin.* Das Hydroxylamin, welches vom Vf. und J. MAI bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1786; C. **93**. II. 432) zu gewichtsanalytischen Zwecken benutzt wurde, und mit dessen Hilfe LENHER (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 555; C. **98**. II. 657) kürzlich das Atomgewicht des Se neubestimmt hat, läſst sich, wie auch das energischer wirkende Hydrazin, mit Vorteil zu quantitativen Analysen in allen den Fällen verwenden, in welchen die gleichzeitige Abscheidung anderer Elemente oder Verbb. durch Zufügen von Weins., Citronens. oder Oxals. verhindert werden kann. — **I. P. Jannasch** und **G. Devin**: *Die Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe.* — 1. *Hg von Cu.* Man löst je 0,2—0,4 g $HgCl_2$ u. Cu-Sulfat in zusammen 50 ccm W., fügt 1 g Weins. hinzu und versetzt nach deren Lsg. die Fl. mit 25 ccm konz. NH_3 und 20 ccm 10%ig. Hydroxylaminchlorhydratlsg.; nachdem man 15 Minuten unter Umrühren erwärmt hat, ist alles Hg metallisch abgeschieden und kann nach dem Erkalten abfiltriert werden; es wird dann mit dem Filter in rauch. Salpeters. gel. und in Sulfid übergeführt. Aus dem Filtrat wird durch Erwärmen das NH_3 ausgetrieben, Bromwasser hinzufügt, mit Salzs. angesäuert, das Cu mit Rhodankalium gefällt und als CuO gewonnen. — 2. *Hg von Bi.* Abscheidung des Hg wie oben; aus dem Filtrat wird das Bi als Sulfid gefällt, letzteres in verd. Königswasser unter Zusatz von Bromwasser und H_2O_2 gel. und das Metall schlieſslich als Bi_2O_3 gewogen. — 3. *Hg von Pb*, 4. *Hg von Cd*, 5. *Hg von As*, 6. *Hg von Sb* und 7. *Hg von Sn.* Die Abscheidung des Hg aus der ammoniakalischen, weinsäurehaltigen Fl. vollzog sich wie bei der Trennung vom Cu; aus den Filtraten wurde das

felähnliche oder nach der Vertikalaxe gestreckte Krystalle mit basaler Spaltbarkeit. Schwache positive Doppelbrechung. — 12. *Kaliummangancyanid*, $K_2Mn_2Cy_{12}$, zers. sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur, nach neuer Methode dargestellt von E. LEHMANN (Inaugural-Dissertation Berlin **1898**), monoklin, 1,289 09 : 1 : 0,801 08, ac = 89° 52′ 42″. Beobachtet: ($\bar{1}11$), (111), (110), (100), (011), ($\bar{2}11$), (211), (122). Nach der Vertikalaxe meist säulenförmige und dabei nach dem vorderen Pinakoid etwas tafelförmig verbreiterte, scharlach- bis ziegelrote, glänzende Krystalle. Schwacher Pleochroismus und schwache positive Doppelbrechung. (N. Jahrb. f. Mineral. **12**. Beilageband. 1—51.) HAZARD.

May, *Explosion von Acetylenkupfer*. Acetylenkupfer kann an der Luft auf 60°, unter Zuhilfenahme des Wasserbades selbst auf höhere Temperatur erhitzt werden, ohne daſs Explosion eintritt. Diese erfolgt jedoch immer, wenn man ein vorher einige Stunden an der Luft oder in O erwärmtes Acetylenkupfer einer Acetylenatmosphäre aussetzt. Durch diese vorhergegangene Sauerstoffeinw. hat wahrscheinlich eine Oxydation zu Diacetylenkupfer stattgefunden, welch letzteres dann nachher mit 1 oder 2 Mol. C_2H_2 unter Abspaltung von W. in Rk. tritt. Kurz vor der Explosion, die übrigens auf die Kupferverb. lokal begrenzt bleibt, ist nämlich das Auftreten von Wasserdämpfen beobachtet worden. (J. f. Gasbel. **41**. 683. 15/10. Verhandl. d. Jahresvers. d. Calciumcarbid- und Acetylengas-Vereins am 27. und 28/9. zu Frankfurt a/M.) DÜSTERBEHN.

J. M. Eder und **R. Valenta**, *Spektralanalyse der Leuchtgasflamme*. Es wurde das sichtbare u. ultraviolette Spektrum der blauen Flamme des in Leuchtgas unter $^1/_2$—$^3/_4$ Atmosphären brennenden Sauerstoffs photographisch mit Benutzung eines groſsen Konkavgitters aufgenommen. Die beobachteten Linien liegen zwischen λ 6188 und λ 3628,3. Es wird gleichzeitig das scheinbare Aussehen des Spektrums bei kleiner Dispersion angegeben. Die Unters. bestätigt das frühere Ergebnis, daſs die Angaben von HARTLEY ungenau sind. (Denkschriften der Math.-Naturw. Kl. d. k. k. Ak. d. Wissensch. Wien **67**. 11 SS. Sep. von Vff.) BODLÄNDER.

K. Elbs und **J. Newmann**, *Zur Kenntnis des Acetylentetrabromides und des Tribromäthylens*. Vff. haben das Verhalten des jetzt leichter zugänglichen Acetylentetrabromides näher studiert. Darst. des Acetylentetrabromides. Acetylen wird in kräftigem Strome zunächst durch zwei Waschflaschen, die mit HCl angesäuerte Quecksilberchloridlsg. enthalten, sodann in 2 groſse, mit je 500 g Brom und etwas W. beschickte Waschflaschen geleitet. Die Absorption des Acetylens durch Brom erfolgt sehr rasch, und bildet das Reaktionsprod. eine schwere ölige, nahezu farblose Fl., Kp_{15}. 124—126°. — Reduktion des Acetylentetrabromides. Als Reduktionsmittel benutzten Vff. zunächst Zinkstaub und Eg., dann Zinkstaub und alkoh. Natriumalkoholat. Neben wenig Äthylenbromid entstand dabei hauptsächlich Acetylendibromid und Tribromäthylen. Mit amalgamierten Aluminiumspänen verläuft die Reduktion so rasch und glatt, daſs sie zur Darst. von Acetylendibromid verwendet werden kann. — Austausch von Brom gegen Jod oder Essigsäurereste. Verss. in dieser Richtung verliefen ergebnislos. — Einw. von Aminen und Ammoniak. Anilin reagiert mit Acetylentetrabromid unter B. von *Tribromäthylen* $CHBr{=}CBr_2$, Kp. 163—165°, neben geringen Mengen von Fuchsin. Ein *Acetylentriphenyltriamin*, $C_{20}H_{19}N_3$, von dem SABANEJEFF (LIEBIG's Ann. **178**. 125) spricht, erhielten Vff. nicht. Ähnlich wie Anilin wirken Dimethylanilin und alkoh. NH_3, und eignet sich letzteres sehr gut zur Darst. von Tribromäthylen. Zu diesem Zwecke leitet man in eine alkoh. Lsg. von Acetylentetrabromid gut getrocknetes Ammoniakgas. Unter Erwärmen der Fl. fallen dichte Flocken von Bromammonium aus, nach deren Absitzen man die Fl. filtriert und das Öl mittels W. ausfällt. — Umwandlung von Acetylentetrabromid in Hexabromäthan. Beim Erwärmen

von Tetrabromid, Brom und Aluminiumspänen im Einschmelzrohr auf 90—95° entsteht, allerdings unter starker Verharzung, Hexabromäthan. — Verhalten des Tribromäthylens. Brom reagiert leicht unter B. von *Pentabromäthan*, farblosen Prismen, F. 53°. Jod wirkt nur wenig auf Tribromäthylen ein, während Chlor das Substitutionsprodukt *Monochlortribromäthylen* $CClBr{=}CBr_2$, farblose Nadeln, F. 35°, liefert, das bereits von DENZEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 2208) aus Monochlortetrabromäthan erhalten worden. Beim Übergiefsen von Chlortribromäthylen mit Brom entsteht das auch von DENZEL schon erhaltene *Monochlorpentabromäthan*, C_2ClBr_5, F. 170°. *Trichlortribromäthan* zu gewinnen, gelang nicht. Zinkstaub reduziert eine h. Eisessiglsg. von Tribromäthylen im wesentlichen zu Acetylen, warme konz. H_2SO_4 erzeugt *Pentabromäthan*, F. 53—54°. Einw. von Chlor auf das bei der Schwefelsäurerk. entstehende Prod. lieferte *Monochlortribromäthylen*, F. 35°. Einw. von rauchender H_2SO_4 auf Tribromäthylen wirkt zerstörend, Sapetrigsäureanhydrid führt zum *Mononitrotribromäthylen*, blafsgelbes, schweres, stechend riechendes Öl, Kp_{21}. 108—110°, das Vff. in das kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 650; C. **98**. I. 1168) beschriebene *Pentabromnitroäthan* verwandelten. Chlorierung von Pentabromäthan bei 200—205° lieferte ebenfalls das *Monochlortribromäthylen*, während bei der Einw. von Antimonpentachlorid *Hexachloräthan*, farblose, krystallinische M., F. 186°, entstand. (J. pr. Chem. [2.] **58**. 245—54. 28/10. [August.] Gieſsen.) ROTH.

B. Bruhn, *Über die Konstitution und Entstehung der Naphthene.* Vf. bringt eine neue von der üblichen abweichende Auffassung von der Konstitution der (besonders im kaukasischen) Erdöl enthaltenen Naphthene, die, bei einer empirischen Zus. C_nH_{2n}, nach Unterss. besonders von BEILSTEIN, KURBATOW, MARKOWNIKOFF einem Ringsystem angehören. Während nun nach unseren heutigen Anschauungen der Zus. C_nH_n eines KW-stoffes am besten der Benzolring entspricht, thut bei der Zus. C_nH_{2n} der Fünfring den Valenzen des Kohlenstoffatoms bei völliger Symmetrie am wenigsten Zwang an. Dementsprechend sollte auch überall, wo primäre Gründe Gebilde von der Zus. C_nH_{2n} hervorgerufen, vor allem sich der Fünfring finden, wie ja in so grofser Menge und Mannigfaltigkeit in der Natur der Sechsring vorkommt. Vielleicht ist das der Fall bei dem der Kohle an Quantität nicht nachstehenden Erdöl und seinen Verwandten. Die Naphthene werden meist als hydrierte Benzolkörper aufgefafst, zumal man häufig aus ihnen Benzolderivate erhalten hat. Aber diese Übergänge lassen sich, wie Vf. an einzelnen Beispielen zeigt, auch unter Zugrundelegung eines Fünfringes erklären, wenn man dabei in Erwägung zieht, dafs einerseits der Fünfring durch die scharf wirkenden Mittel zur Wasserstoffabgabe gezwungen wird, andererseits aber ein Fünfring dem Gesetz der paaren Atomzahlen widerspricht, der Eintritt von Doppelbindungen keine symmetrische Struktur zulassen würde, und dafs ferner die Neigung zur B. des Sechsringes C_6H_6 wegen seiner geringen Raumerfüllung eine sehr grofse ist. Eine besondere Stütze für seine Ansicht, dafs in der ganzen kaukasischen Naphtha sich womöglich kein Gramm eines hexahydrierten Benzolkörpers findet, sieht Vf. in einer von MARKOWNIKOFF kürzlich konstruierten Kurve (LIEBIG's Ann. **301**. 154; C. **98**. II. 576), auf deren Abscisse die KpKp., auf deren Ordinate die DD. einiger Fraktionen des kaukasischen Benzins eingetragen sind. Bei Annahme eines Fünfringes heben sich alle von MARKOWNIKOFF beobachteten Ungenauigkeiten und Schwierigkeiten; die Maxima der Kurve würden dem Pentamethylen, Methylpentamethylen etc. entsprechen, die auf sie folgenden Minima denjenigen ihrer Isomeren, die zwei benachbarte Seitenketten enthalten, wie z. B. 1,2-Dimethylpentamethylen. Da zwischen dem Methylpentamethylen und dem Äthylpentamethylen kein solches Isomere möglich ist, bleibt hier die Senkung aus. Für das Hexamethylen ist in der Kurve gar kein Platz, damit fällt eigentlich die Hauptstütze der Sechsringtheorie überhaupt. Vf. bringt noch weitere Belege

In erster Linie ist für die Beurteilung eines Malzes der Wassergehalt, die Extraktausbeute, Verzuckerungsdauer, Charakterbestimmung durch Geruch und Farbe von Wichtigkeit; ebenso haben die mechanischen Proben in ihrer Gesamtheit eine hervorragende Bedeutung. Dagegen hält Vf. die Zuckerbestimmung für minderwertig, da u. a. in der Rohmaltose eine Anzahl von Zuckern bestimmt wird, welche uns qualitativ und quantitativ unbekannt sind. Auch wird keineswegs aller vergärungsfähiger Zucker in der Würze bestimmt, weshalb PRIOR eine quantitative Analyse des nach der Inversion mit $^1/_5$ Normalsalzs., mittels FEHLING'sche Lsg. bestimmten, als Rohrzucker angesprochenen Zuckers vorgeschlagen hat. Aufserdem ist aber auch in der Praxis die Zus. der Würze in betreff der leicht u. schwer oder nicht vergärbaren Kohlehydrate und deren Wirkung auf den weiteren Verlauf des Brauprozesses abhängig von der Art des Maischens, so dafs in dieser Beziehung Schlüsse aus der Analyse nicht zu ziehen sind. (Z. ges. Brauw. **21**. 579—80.) PROSKAUER.

H. J. Hamburger, *Eine Methode zur Trennung und quantitativen Bestimmung des diffusibelen und nichtdiffusibelen Alkalis in serösen Flüssigkeiten.* 1. Einleitung. LOEWY und ZUNTZ (PFLÜGER's Arch. **58**. 511; C. **95**. I. 66), sowie GÜRBER (Sitzungsber. d. Med.-physik. Gesellsch. zu Würzburg **1895**. Februar) haben gefunden, dafs nur ein Teil des im Serum enthaltenen Alkalis diffundiert, und dafs die Menge des diffusibelen Teiles nach Durchleiten von Kohlens. wächst. — 2. Prinzip der Methode. Die vom Vf. zur Bestimmung des diffusibelen u. nichtdiffusibelen Alkalis angewandte Methode beruht auf der Nichtfällbarkeit des leicht diffusibelen Alkalis (Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4) und der Fällbarkeit des nicht diffusibelen (Alkalialbuminat etc.) durch 96%igen A. Es wird das Serum oder Blut mit dem doppelten Volum 96%igem A. vermischt und im Filtrate nach Auswaschen des Nd. mit 96%ig. A. das Alkali durch $^1/_{25}$ N.-Weins. unter Benutzung von Lackmoidpapier als Indikator titriert. Dafs der Alkoholnd. nur gebundenes Alkali enthält, ergiebt die Dialyse desselben, wobei kein Alkali durch die Membran tritt. Ebenso läfst sich durch die Dialyse zeigen, dafs das alkoh. Filtrat nur diffusibelen Alkali enthält. — 3. Weiteres über die Methode, Prüfung der mit derselben gewonnenen Resultate mittels direkter Diffusionsversuche. Die zu titrierende Fl. mufs vor der Titrierung auf das Volum des ursprünglichen Blutes bezw. Serums gebracht werden. Sowohl für das Serum als für das Blut werden nach der Methode des Vf.'s die gleichen Resultate wie nach den Dialysenmethoden gewonnen. Das Blut wird am besten durch Gefrieren u. Auftauen lackfarben gemacht.

4. Abkürzung der Methode für vergleichende Bestimmungen. Die Methode läfst sich abkürzen, indem man zu der serösen Fl. das doppelte Volum A. giebt und in einem aliquoten Teile des Filtrates die Alkaleszenz durch Titration ermittelt. Die so gefundenen Werte fallen zu hoch aus, sind aber bei vergleichenden Bestimmungen brauchbar, da die Fehler konstant sind, vorausgesetzt, dafs der Eiweifsgehalt der Blutsera nicht mehr als um 1% differiert. — 5. Analyse des diffusibelen Alkalis. In der aus der alkoh. Fl. dargestellten wss. Lsg. sind NaH_2PO_4, Na_2CO_3 und Spuren von NaH_2PO_4 vorhanden. Durch Titration mit $^1/_{25}$ N.-Weins. bis zur Rotfärbung von Phenolphtaleïn wird der Gehalt an NaH_2PO_4, das hierbei in Na_2HPO_4 übergeführt wird, bestimmt. Darauf wird $^1/_{25}$ N.-Schwefels. im Überschufs hinzugegeben, zur Austreibung der Kohlens. gekocht und mit Natronlauge zurücktitriert. Die so erhaltene Menge des Natriumcarbonates wird von der durch Titration der ursprünglichen Lsg. mit Weins. unter Benutzung von Lackmoid erhaltenen abgezogen, wodurch der Gehalt an Na_2HPO_4 erhalten wird.

6. Verhältnis zwischen dem diffusibelen u. nichtdiffusibelen Alkali. Der nichtdiffusibele Teil wird durch Abzug des diffusibelen von dem Gesamtalkali erhalten. So wurde gefunden für Pferdeserum: 37% diffusibeles und 63% nicht-

diffusibeles und nach Durchschütteln mit Kohlens. 49% diffusibeles und 51% nicht-diffusibeles Alkali; für Kalbsblut: 11,2% diffusibles u. 88,8% nicht diffusibeles, nach Behandlung mit Kohlens. 18,3% diffusibeles und 81,7% nicht diffusibeles Alkali. (Sep. Amsterdam **1897**. September.) SIEGFRIED.

A. Wróblewski, *Über die Wasserbestimmung in Milch, Butter, Ölen und dergleichen.* Man schneidet aus Filtrierpapier lange Streifen und rollt dieselben zu lockeren Rollen zusammen. Letztere werden zu 5—10 Stück in ein hohes Wägegläschen dicht nebeneinander eingesetzt, bei 100—105° getrocknet u. gewogen. Für eine Wasserbestimmung werden 10—20 ccm Milch aus der Pipette auf die Rollen verteilt, so daſs die Milch das Papier durchtränkt, sich aber nicht auf dem Boden des Gläschens verbreitet. Butter (5—10 g) wird in kleinen Stückchen auf die Rollen gelegt und dann langsam geschmolzen, so daſs sie ebenfalls vollkommen aufgesaugt wird. Durch die groſse Oberfläche wird das Trocknen bei 100—105° beschleunigt u. Häutchenbildung und Spritzen (bei Milch) vermieden. (Österr. Chemiker-Ztg. 1. 334 bis 335. 1/10. Krakau. K. K. Untersuchungsanst. f. Lebensm.) MEYER.

X. Rocques, *Volumetrische Bestimmung des Acetaldehyds.* An Stelle des von RIETER (Schweiz. Wchschr. Pharm. **34**. 338; C. **96**. II. 368) benutzten Verfs. zur Bestimmung des Acetaldehyds empfiehlt Vf. die folgende Methode: 12,6 g reines, trockenes Natriumsulfit werden in 400 ccm W_2 gel., mit 100 ccm normaler Schwefels. versetzt u. das Volum der Lsg. mit 96%igem A. auf 1 l aufgefüllt. Nach 24 Stdn. werden die ausgeschiedenen Na_2SO_4-Krystalle abfiltriert. Diese Lsg. wird mit S bezeichnet. Eine zweite Lsg. (J) wird durch Lösen von Jod in KJ-Lsg. dargestellt, so daſs 1 ccm dieser Lsg. 0,0032 g SO_2 und 0,0022 g Acetaldehyd entspricht. Die Lsg. S wird mit der Lsg. J in Ggw. von Stärke titriert. War das Na-Sulfit rein, so entsprechen 10 ccm der Lsg. S 20 ccm der Lsg. J. Zur Bestimmung des Acetaldehyds in alkoh. Lsg. werden 10 ccm der alkoh. Lsg. mit 50 ccm der Lsg. S versetzt, auf 100 ccm mit 50%igem reinem A. aufgefüllt und umgeschüttelt. Gleichzeitig werden 50 ccm der Lsg. S in einem anderen Kolben auf 100 ccm mit reinem 50%igem A. aufgefüllt, umgeschüttelt und beide Kolben bis zum anderen Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann werden die Fll. geschüttelt u. 50 ccm jeder Fl. mit der Lsg. J titriert. Bedeutet A die Anzahl der Kubikzentimeter der Lsg. J, welche von den 50 ccm der Vergleichsfl., und a die Anzahl der Kubikzentimeter, welche von der zu titrierenden Fl. verbraucht wurden, so ist der Gehalt der Lsg. an Acetaldehyd gleich $(A—a) \times 200 \times 0{,}0022$ pro Liter.

Enthält die zu titrierende Fl. weniger als 1% Acetaldehyd, so werden die Lsgg. S und J verdünnt. Bei einem Gehalt von ca. 0,5% verdünnt man die Lsg. S mit dem gleichen Volum 50%igem A. und wendet eine $^1/_{20}$ N.-Jodlsg. an. Bei Fll. mit 0,1% Acetaldehyd verdünnt man die Lsg. S mit 10 Volumen 50%igem A. u. titriert mit $^1/_{100}$ N.-Jodlsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 524—26. [10/10.*].) HESSE.

C. Kippenberger, *Die gerichtliche Chemie des Sulfonals.* Zur Isolierung des Sulfonals werden die Leichenteile mit Bzl. oder Chlf. extrahiert. Der verdunstete Auszug wird mit wenig PAe. ausgezogen und in Wasser gel. — Beim Erhiten von Sulfonal mit Eisenpulver, Manganperoxyd oder Kaliumcyanid entstehen Thioacetone von merkaptanähnlichem Geruche. Sulfonal wird im Körper sehr rasch absorbiert. (Pharm. Centr.-H. **39**. 765. 20/10. Kairo.) V. SODEN.

Bibliographie.

Arendt, R., Leitfaden für den Unterricht in der Chemie u. Mineralogie, methodisch bearbeitet. 7., verbesserte u. vermehrte Auflage. Hamburg 1898. 8. 128 SS. mit 1 Farbendrucktafel u. 137 Abbildungen. Mark 1.

Attfield, J., Chemistry, general, practical and pharmaceutical, including the Chemistry of the British Pharmacopoeia. Manual of the science of Chemistry and its applications in Medicine and Pharmacy. 17. edition. London 1898. 8. 908 pg. cloth. Mark 15,80.

Bartolotti, P., Tratatto elementare di Analisi chimica qualitativa dei Corpi inorganici. Pisa 1898. 8. 146 pg. Mark 2,30.

Blaas, J., Katechismus der Petrographie. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig 1898. 8. XVI u. 242 SS. mit 98 Abbildungen. Leinenband. Mark 3.

Bujard, A., Leitfaden der Pyrotechnik. Einführung in die Chemie der wichtigsten Rohmaterialien u. Sprengstoffe der Kunstfeuerwerkerei. Stuttgart 1899. gr. 8. X u. 259 SS. mit 26 Abbildungen. Mark 6.

Dibdin, W. J., The Purification of Sewage and Water. London 1898. roy. 8 with illustrations. cloth. Mark 22.

Gibbs, W. E., Acetylene Gas, its Production and Use. Practical handbook treating of generators, burners and electric furnaces. London 1898. 8. 147 pg. with illustrations. cloth. Mark 7,80.

Hoppe, R., Die Akkumulatoren für Elektrisität. 3., neubearbeitete Auflage. Berlin 1898. gr. 8. XI u. 425 SS. mit zahlreichen Abbildungen. Mark 8.

Hurst, G. H., Soaps. Practical manual of the manufacture of Soaps. London 1898. 8. with 66 illustrations. cloth. Mark 12,50.

Kirchner, W., Fortschritte in der Eisengiefsereipraxis. Berlin 1898. gr. 8. IV u. 120 SS. mit Abbildungen. Mark 4.

Kirchner, W., Handbuch der Milchwirtschaft auf wissenschaftlicher und praktischer Grundlage. 4., neubearbeitete Auflage. Berlin 1898. gr. 8.; mit 8 Farbendrucktafeln und 153 Abbildungen. Leinenband. Mark 14.

Koefoed, E., Lærebog i organisk Chemi for medicinske og pharmaceutiske Studerende. Kjöbenhavn 1898. 8. 368 pg. Gebunden. Mark 7.

Koeppe, H., Die physikalisch-chemische Analyse der Mineralwässer. Halle 1898. 8. Mark 1,20.

Koppeschaar, W. F., Leerboek der Chemie en van eenige harer Toepassingen. 8. druk. Deel I: Anorganische Chemie. Leiden 1898. gr. 8. VIII u. 310 pg. Mark 5,20.

Lucas, E. W., Practical Pharmacy. Account of the methods of manufacturing and dispensing pharmaceutical preparations, with a chapter on the analysis of Urine. London 1898. roy. 8. 544 pg. with 283 illustrations. cloth. Mark 13.

Martin, F., Die Goldfelder Australiens u. Afrikas. Prag 1898. 8. 72 SS. Mark 2.

Mele, B., Contributo allo studio delle analisi chimiche delle Acque Potabili. Napoli 1898. 8. 52 pg. Mark 2.

Müller-Thurgau, H., Die Herstellung unvergorener und alkoholfreier Obst- und Traubenweine. 5., umgearbeitete Auflage. Frauenfeld 1898. 8. Mark 1.

Pinner, A., Repetitorium der anorganischen Chemie. 10. Auflage. Hannover 1898. 8. Mark 7,50.

Prior, E., Vereinbarungen betreffs der Untersuchung und Beurteilung des Bieres, bearbeitet im Auftrage des geschäftsführenden Ausschusses der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie. Mit Vorwort von A. Hilger. München 1898. gr. 8. Mark 1,50.

Redwood, J. J., Die Mineralöle und ihre Nebenprodukte. Nebst einer kurzen Geschichte der schottischen Schieferölindustrie, einer Beschreibung der geologischen und geographischen Verbreitung der schottischen Schiefer und der Regeneration der zur Raffination benutzten Säure und Lauge. Aus dem Englischen übersetzt von L. Singer. Leipzig 1898. gr. 8. XXIII u. 345 SS. mit 70 Abbildungen. Mark 10.

Reissert, A., Geschichte und Systematik der Indigosynthesen. Berlin 1898. gr. 8. 28 SS. Mark 1.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. Band III. Heft 7 und 8: **Herz, W.**, Über die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. Stuttgart 1898. gr. 8. SS. 233—296. Mark 2.

Strindberg, A., Typer och Prototyper inom Mineralkemien. Festskrift till firande af Berzelii femtioars-minne. Stockholm 1898. 8. 67 pg. Mark 2,50.

Tiemann, H., Die Untersuchungsmethoden der Milch und deren Produkte, mit besonderer Berücksichtigung der Milch- u. Butterkontrolle. Leipzig 1898. 8 mit 13 Abbildungen. Mark 1,20.

Valenta, E., Photographische Chemie und Chemikalienkunde, mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe. (2 Teile.) Teil I: Anorganische Chemie. Halle 1898. gr. 8. XIII u. 211 SS. mit 9 Holzschnitten. Mark 6.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Nahrungsmittel. **Bauer u. Co.**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Präparats aus Caseïn und glycerinphosphorsauren Salzen.* Das Verf. des Patentes 98177 wird so abgeändert, dafs die Einwirkung von Glycerinphosphaten auf Caseïn statt in wss. Lsg. in Ggw. von A., A. oder ähnlichen indifferenten Fll. vorgenommen wird. (Patentbl. **19**. 697. DRP. 99092. 30/9. 97.; Zus.-Pat. zu 98177. 11/7. 97.; vgl. S. 878.)

Bauer & Co., Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Präparates aus Caseïn und glycerinphosphorsauren Salzen.* An Stelle des in dem Patente 98177 und dem Zusatzpatent 99092 benutzten animalischen Caseïns wird vegetabilisches verwendet. (Patentbl. **19**. 697. DRP. 99093. 17/12. 97. — II. Zus.-Pat. zu 98177. 11/7. 97.; vgl. I. Zus.-Pat. 99092 vorstehend.)

Bauer & Co., Berlin, *Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Eiweifspräparate mittels Albumin und glycerinphosphorsaurer Salze.* Das in dem Hauptpatent und den Zusatzpatenten benutzte Caseïn, resp. Pflanzencaseïn wird durch Albumin ersetzt und diese werden mit glycerinphosphorsauren Salzen vereinigt. (Patentbl. **19**. 697. DRP. 99094. 6/1. 98. — III. Zus.-Pat. zu 98177. 11/7. 97.; vgl. II. Zus.-Pat. 99093 vorstehend.)

Carl Waldemann, Cöslin, *Neuerung an dem durch das Patent 90963 geschützten Verfahren zum Räuchern von Fischen.* Die Fische werden auf ein dach- oder sattelförmiges Gestell aus Draht-, Holz- oder Rohrgeflecht derartig aufgelegt, dafs der Sattelrücken in die Bauchhöhle zu liegen kommt, während die Bauchwände an den Seiten des Gestelles flach anliegen. (Patentbl. **19**. 666. DRP. 98589. 8/1. 98.)

Erik Gustaf Nicolaus Salenius, Kräftriket, Albano, Schweden, *Sterilisierapparat für Gefäfse und Flüssigkeiten.* (Patentbl. **19**. 718. DRP. 99238. 1/9. 97.)

Wilhelm Helm, Berlin, *Verfahren zum Aufbewahren von Milch und Rahm.* Nach dem Verf. des Patentes 77258 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 92) zur Aufbewahrung von Milch und Rahm wird die Milch bis auf 10—15° C. abgekühlt, ein Teil derselben zum Gefrieren gebracht und dem flüssigen Teile in Stücken von passender Form und Gröfse zugesetzt. Dieses Verf. wird nun dahin abgeändert, dafs man Milch in Rahm und Magermilch trennt und letztere im gefrorenen Zustand dem Rahm zusetzt. (Patentbl. **19**. 718. DRP. 99259. 23/3. 97.)

Richard Grainger Nash, Lucan b. Dublin, Irland, *Verfahren zum Einschliefsen von Milch und anderen Flüssigkeiten in Flaschen u. dgl. beim Sterilisieren.* Ein an seinem einen Ende mit einer Längseinkerbung versehener Pfropfen wird zunächst so weit in die Flasche eingetrieben, dafs die beim Erwärmen der Milch etc. entwickelten Gase oder Dünste aus der Flasche durch die vom Pfropfen noch offen gelassene Lüftungsöffnung entweichen können, worauf man den Pfropfen vollends eintreibt, so dafs die Lüftungsöffnung dadurch geschlossen wird. Die Einkerbung kann auch durch eine am Halse der Flasche vorgesehene Lüftungsöffnung ersetzt werden, die beim Eintreiben des Pfropfens geschlossen wird. (Patentbl. **19**. 735. DRP. 99438. 16/11. 97.)

Gärungsgewerbe. **Krafft, Freiherr von Wechmar,** Wilhelmshof b. Bunzlau, *Mittels Gärungskohlensäure betriebenes Rührwerk für Gärgefäfse.* (Patentbl. 19. 705. DRP. 98703. 1/1. 98.)

Ernst Müller, Bromberg, *Verfahren und Apparat zum kontinuierlichen Dämpfen von Kartoffeln, Getreide und dergleichen unter Druck.* (Patentbl. 19. 705. DRP. 98746. 14/1. 97.)

Ernst Müller, Bromberg, *Vorrichtung an dem durch Patent 98746 geschützten Apparat zwecks Kontrolle seines Betriebes.* (Patentbl. 19. 706. DRP. 98926. 10/8 97. — Zus.-Pat. zu 98746. 14/1. 97., vgl. vorstehend.)

Peter George Toepfer, Milwaukee, V. St. A., *Vorrichtung zum Festhalten und Auslösen von Kipptafeln für Malzdarrböden.* (Patentbl. 19. 705. DRP. 98758. 3/6. 97.

Zucker. **Karl Abraham,** Kiew, Rufsland, *Verfahren zur Verhinderung der Bildung, bezw. Wiederauflösung von Feinkrystallen im Vakuum.* Die im Patent 98035 beschriebene Anordnung von beweglichen Absperrvorrichtungen oder festen Einbauten in Vakuumkochapparaten zur Vermeidung der Zirkulation der M. und der B von Feinkrystall hat eine Erweiterung erfahren für den Fall, dafs die regulierbare Einstellung durch eine ständige ersetzt werden soll. In diesem Falle sollen die beweglichen Einbauten mit den festen Verwendung finden können. Auch sollen zur Verhinderung der Feinkrystallbildung dachförmige Schilder, welche in geringer Entfernung über beiderseitig offenen Gehäusen angebracht werden und mit Öffnungen versehen sind, Verwendung finden. Aufserdem soll der gleiche Zweck durch Einbauen von Heizkörpern in diejenigen Teile, in welchen eine nicht gewünschte aufsteigende Strömung zu erwarten ist, erreicht werden. (Patentbl. 19. 704. DRP. 98445. 7/8. 97. — Zus.-Pat. zu 98035. 22/1. 97.; vgl. S. 879.)

Rudolph Bergreen, Roitzsch b. Bitterfeld, *Verfahren zur Krystallabscheidung aus Abläufen der Zuckerfabrikation.* Nach dem Hauptpatent wird zur Verminderung der Viskosität (Zähigkeit oder Klebrigkeit) beim Übersättigen der Zuckerlsgg. durch Konzentrieren eine Erhitzung auf wenigstens 85°, welche längere Zeit andauert, vorgenommen; jetzt soll zu demselben Zweck auch noch Kalk oder ein anderer basischer Körper zugesetzt werden. (Patentbl. 19. 688. DRP. 98682. 2/2. 97.; Zus.-Pat. z. 96977. 3/12. 96.; vgl. S. 459.)

W. Ibjański, Sielce b. Sosnowice, Russ. Polen, *Verfahren und Apparat zur Erzielung einer periodischen Hin- und Herbewegung des Saftes in Verdampfern und dergleichen.* Durch periodische Erzeugung eines Überdruckes in dem einen Teile eines in zwei miteinander kommunizierende Teile getrennten Verdampfers wird der Saft in den anderen Teil gedrückt, aus dem er dann bei Aufhören des Überdruckes wieder zurückfliefst. (Patentbl. 19. 688. DRP. 98710. 11/12. 97.)

H. Kröger, Röfsgen b. Mittweida, *Unterer Mannlochverschlufs für einen Diffuseur.* (Patentbl. 19. 740. DRP. 98932. 6/10..97.)

Ranson's Sugar Prozefs Limited, London, *Verfahren zur Entfärbung von Zuckersaft durch Oxydations- und Reduktionsmittel.* Das durch die Ansprüche 1 u. 3 des Patentes 95204 geschützte Verf. wird dahin abgeändert, dafs man in den durch Einführung von schwefliger S. neutralisierten und dann mit einer zur Umwandlung der Sulfite in Sulfate genügenden Menge eines Oxydationsmittels versetzten Saft abermals schweflige S. einleitet, um die organische S. im Saft frei zu machen, und hierauf die schweflige S. durch Zinkstaub zu hydroschwefliger S. reduziert, wobei die färbenden Bestandteile durch Reduktion zerstört werden. (Patentbl. 19. 688. DRP. 98940. 30/12. 96. — Zus.-Pat. zu 95204. 11/9. 96.; vgl. C. 98. I. 759.)

C. Pfeiffer, Wendessen, *Verfahren zum Entfernen von Rückständen aus Diffusionsgefäfsen mittels gepreifster Luft.* Bei Entfernung der Rückstände aus Diffusionsgefäfsen kommt es vor, dafs die Fl. schneller abfliefst, als die Diffusionsrückstände, so dafs ein Teil der letzteren sich festsetzt und das Diffusionsgefäfs nicht verläfst. Um dies zu verhindern, wird in die Abflufsleitung ein Steigrohr eingeschaltet und dies mit W. durch Anschlufs an eine Wasserzuleitung gefüllt, so dafs ein Gegendruck entsteht, welcher ein zu schnelles Abfliefsen der Fl. verhindert. (Patentbl. 19. 740. DRP. 98979. 8/12. 97.)

Schlufs der Redaktion: den 31. Oktober 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 21. 23. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Schoop u. **H. Benndorf**, *Die vergleichende Darstellung von Akkumulatoren.* Es wird der Vers. gemacht, Akkumulatoren verschiedener Systeme so mit einander zu vergleichen, dafs das für eine gegebene Beanspruchung tauglichste System erkannt werden kann. Die physikalische Unters. soll sich vor allem auf Kapazität, Nutzeffekt und Widerstand der Elemente beziehen. Vff. definieren diese Begriffe u. behandeln die Ausführung der hierauf bezüglichen Prüfungen. Unter Kapazität versteht man konventionell die innerhalb eines 10%ig. Spannungsabfalles dem Akkumulator zu entnehmende Strommenge etwa von 2,00—1,80 Volt herab. Da die Kapazität mit zunehmender Entladungsintensität abnimmt, mufs man mit verschiedenen Stromstärken entladen. Aufser dieser Entladungskapazität, soll man auch die sogenannte Ladekapazität feststellen, worunter diejenige Elektrizitätsmenge zu verstehen ist, welche bei konstanter Ladeintensität in den Akkumulator gesandt werden kann, bis die Klemmenpannung nicht mehr wächst. Ebenso ist es wünschenswert, die Kapazität der positiven und der negativen Elektrode, die im allgemeinen nicht die gleiche ist, gesondert zu messen, wobei man sich eines Zn- oder Cd-Stabes als Hilfselektrode bedient. Unter Nutzeffekt versteht man das Verhältnis der in dem Akkumulator geladenen Elektrizität zu der bei der Entladung des innerhalb des 10%ig. Spannungsabfalles zurückerhaltenen. — Die Feststellung des Widerstandes bietet für die vergleichende Betrachtung mehr wissenschaftliches als praktisches Interesse. Im allgemeinen sollen Prüfung und Beschreibung Rücksicht nehmen auf Gewicht, Konstruktion und Beschaffenheit beider Elektroden, auf Gewicht, Konzentration und Reinheit des Elektrolyts, auf den Abstand der Platten voneinander und von den Wänden des Gefäfses und auf den Aufbau der Elektroden zum Akkumulator. Es sind ferner folgende Potentialdifferenzen zu messen: Spannung zwischen Kadmiumelektrode einerseits und Bleischwamm-, resp. Superoxydelektrode anderseits während des Stromdurchganges und bei unterbrochenem Stromkreis, ferner diejenige zwischen Schwamm- und Superoxydelektrode während des Stromdurchgangs (Klemmenspannung) u. bei unterbrochenem Stromkreis (elektromotorische Kraft). Verfasser erörtern die praktische Bedeutung der gemessenen Potentialdifferenzen, erläutern die von ihnen für die Messungen gewählte Versuchsanordnung u. teilen eingehende Prüfungen von Akkumulatoren der Fabrik in Baumgarten (bei Wien), sowie von Gülcher-Akkumulatoren mit, deren Leistungen graphisch und tabellarisch dargestellt werden. (Elektrochem. Ztschr. **5**. 133—49. 1/10. Wien. Physikal.-Chem. Institut von Prof. Exner.) Meyer.

G. Platner, *Beiträge zur Theorie und Konstruktion galvanischer Elemente. I. Die chemischen Prozesse im Zinkelement.* Die B. von Zinkhydroxyd in Zinkelementen, welche Salzlsgg. enthalten, braucht nicht mit Notwendigkeit auf eine Wirkung der Elektrolyse zurückgeführt zu werden, da derselbe Vorgang auch unabhängig vom elektrischen Strom stattfindet, wenn man Zink mit Salzlsgg., z. B. NaCl-Lsg., in Berührung läfst. Nach Ansicht des Vf.'s liegt hier wiederum nur eine Erscheinung vor, welche sich aus der hydrolytischen Spaltung der Salze in Lsg. erklärt. Diese Auffassung läfst sich sowohl auf die von Lorenz (Z. f. Elektrochemie **4**. 305; C. **98**.

I. 429) als auch auf die von FOERSTER und GÜNTHER (S. 513) beobachteten E scheinungen anwenden. Zu ihrer qualitativen und quantitativen Erklärung genü die Annahme der hydrolytischen Dissociation und das Massenwirkungsgesetz. Einen exakten Beweis für die hydrolytische Dissociation leitet Vf. aus dem Ges von TOMMASI her, welches in erweiterter Form folgendermafsen ausgesprochen wi Die Wärmetönungen der Salze, welche zwei verschiedene Metalle mit einer beliebig S. bilden, unterscheiden sich stets nur um die Differenz der Wärmetönungen d Hydroxyde. Da dieselbe Wärmetönung auch frei wird, wenn ein Metall das and ersetzt, so folgt daraus, dafs die Metalle als Hydroxyde in den Salzlsgg. enthalt sind. Die Art der Bindung von Hydroxyd und S. denkt sich Vff. ähnlich wie den Salzen organischer Basen.

II. Depolarisation durch Chlorate. Vf. hat früher schon zur Depolarisati Chlorate vorgeschlagen. Er arbeitete zunächst folgendermafsen: Durch Mischung v Ferrisulfat und Natriumchlorat wird unter B. basischer Eisensalze Schwefels. abg geben, welche Chlors. frei macht. Letztere läfst sich durch gewisse Metallsuperoxy in Cl und O zerlegen. Die Leistung der mit Hilfe solcher Depolarisationsmass konstruierter Elemente blieb jedoch hinter den theoretischen Erwartungen zurück weil der zwischen Kohle und Zink gebildete Nd. basischen Eisensalzes den Wid stand vermehrte und aufserdem für die Wirkung der Depolarisation verloren ging Dieser Übelstand wird beseitigt durch Einführung eines Kohlecylinders, welch durch Imprägnieren (z. B. mit Wasserglas) für Gase durchlässig bleibt, nicht aber für Salze. In denselben befindet sich die Chloratmischung, während um ihn herum eine Braunsteinpaste angeordnet ist. Es liegt hier also eine Kombination mit z bekannten Braunsteinelementen vor. Die Wirkung letzterer wird aber bei weit übertroffen. (Elektrochem. Ztschr. **5**. 150—53. 1/10.) MEYER

Verfahren, *sulfatierte Bleisammlerplatten wieder brauchbar zu machen.* sulfatierten Platten werden als positive Elektrode in der Weise behandelt, dafs aufsteigendem Kupferdraht versehene, amalgamierte Zinkplatten zwischen diese gebracht werden. Das so zu einer Blei-Bleisulfat-Zinkkette umgewandelte Pla system wird in schwach angesäuerte 10%ige Zinksulfatlsg. gebracht und mit Galvanometer verbunden. Die Platten werden dabei in festes, poröses Blei umgewandelt, zur Reinigung vom Zinksulfat zunächst mit angesäuertem, dann reinem W. behandelt u. verhalten sich danach wieder wie normale Platten. (Elektrochem. Ztschr. **5**. 154. 1/10.) MEYER

C. M. Guldberg, *Das Molekularvolum.* Um die Volume von Fll. beim abs. Nullpunkt, d. h. bei einem Zustande, bei dem sich sämtliche Körper übereinstimmend verhalten, zu ermitteln, kann man auf zwei verschiedenen Wegen extrapolieren. Erstens kann man Beobachtungen der Volume bei demselben Druck, aber bei ve schiedener Temperatur benutzen, zweitens die Volume bei konstanter Temperatur wachsendem Druck. Vf. weist nach, dafs man sich auf beiden Wegen demselben Grenzwert nähert, welcher als das kleinste Volum anzusehen ist, das der Körper überhaupt einnehmen kann; dies Volum ist sowohl von Temperatur als Druck dem Sinne unabhängig, dafs man bei gegebener Temperatur, durch starken Druck dem Grenzwerte beliebig nahe kommen kann, und wiederum bei gegebenem Druck durch starke Abkühlung sich demselben Grenzwerte nähert. Zur Ermittelung dieses Grenzwertes giebt Vf. mehrere Wege an, die zum Teil schon früher von ihm mitgeteilt worden sind. Man kann diesen Wert graphisch extrapolieren. Zur Berechnung können aber auch mehrere Annäherungsformeln dienen:

$$\text{I.}\quad \frac{v_0}{v} = \frac{T^1/T - v^1/v}{T^1/T - 1},$$

wo v_0 das Volum beim absoluten Nullpunkt, v u. v^1 die Volume bei den absoluten Temperaturen T u. T^1 bedeuten; der Druck wird hier konstant vorausgesetzt. Während diese Formel etwas zu niedrige Werte ergiebt, berechnen sich aus der Formel:

$$\text{II.} \quad \frac{v_0}{v} = \frac{p/p^1 - v^1/v}{p/p_1 - 1}$$

etwas zu hohe Werte. Hier bedeuten v u. v^1 die Volume bei den Drucken p u. p^1, u. die Temperatur wird konstant gesetzt. Die Werte, welche nach beiden Methoden für eine gröfsere Reihe von Verbb. berechnet wurden, zeigen gute Übereinstimmung untereinander und auch mit den auf andere Weise ermittelten. Statt mit Hilfe der mitgeteilten Formel kann man das Volum beim absoluten Nullpunkt auch mittels einer vom Vf. früher (1869) aufgestellten Ausdehnungsformel für Fll. berechnen. Es geschieht dies bei 76 organischen und 13 anorganischen Verbb. Für das Verhältnis zwischen den Volumen bei der kritischen Temperatur u. beim absoluten Nullpunkt wird die Zahl 3,75 gefunden (früher 3,55). Eine allgemeine Gesetzmäfsigkeit läfst sich aus den berechneten Molekularvolumen nicht ableiten. (Aus der Festschrift der Universität Christiania 1897, 15 Seiten; Z. anorg. Ch. **18**. 87—88. 8/10. Referent W. Palmaer.) Meyer.

Organische Chemie.

H. Rupe und **J. Leontjeff**, *Über die Kondensation der Nitrobenzaldehyde mit Gallacetophenon.* Erhitzt man 1 Mol. Gallacetophenon mit 1—2 Mol. m- oder p-Nitrobenzaldehyd u. Chlorzink auf 90—100°, so erhält man Kondensationsprodd. von der Formel $\begin{matrix}(OH)_2\cdot C_6H_2—CO\cdot CH_2\\(OH)_2\cdot C_6H_2—CO\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C_6H_4—NO_2$.

Diese Verbb. werden nicht von Bleisuperoxyd oxydiert, gehören also nicht zur Klasse des Triphenylmethans. Die Färbeeigenschaften gleichen denen des Gallacetophenons. Mit Zinnchlorür geben sie Basen, welche diazotiert und mit Phenolen gekuppelt, beizenfärbende Azofarbstoffe liefern. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 390—91. Oktober. Basel.) Posner.

C. Schall, *Elektrolytische Zersetzung der o-Nitrobenzoësäure.* Wenn man die Lgg. der Salze gewisser aromatischer SS. in diesen SS. selbst elektrolysiert, beobachtet man die B. von KW-stoffen. Man erhält eine solche Lg. durch Auflösen von Natriumcarbonat in der trockenen, event. geschm. S. Löst man 6,4 g Soda in 50 g o-Nitrobenzoës. bei 160—180° auf u. läfst einen Strom von 0,4—1 Ampère hindurchgehen, so erhält man analog *Nitrobenzol*, braune Flocken, kohleartige, schwarze Substanzen und Spuren von Krystallen vom F. 149—150°, welche keine sauren Eigenschaften haben. Bei Ggw. von wenig W. entstehen auch Nitrophenole. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 387—88. Oktober. Zürich.) Posner.

Hermann Kunz-Krause, *Versuch einer Klassifikation der sogenannten Gerbstoffe.* (Vgl. Apoth.-Ztg. **12**. 734; C. **97**. II. 1176). — Die Einteilung, welche Vf. für die Gerbstoffe oder Gerbss. vorschlägt, wird in der Abhandlung eingehend besprochen u. ihre Zweckmäfsigkeit begründet. Im folgenden sei diese Klassifikation in ihren Grundzügen mitgeteilt.

Die Gerbstoffe (= Tannoide) zerfallen in 2 Hauptgruppen: 1. Nicht Glykosidische Verbindungen. Hierher gehören 2 Unterpruppen: a. „Ausgangsverbindungen" mit 2 Unterabteilungen (umfassen die Oxyss. der Benzol- u. Styrolreihe: Protocatechus., Galluss., Kaffees.) — b. Tannoide (nicht glykosidische), welche ebenfalls in 2 Unterabteilungen zerfallen nämlich Protocatechutannoide (Diprotocatechus.) und Gallotannoide (Di- u. Trigalluss., Gallylgalluss., Ellags., Ellagengerbs., Purpuro-

gallin, Galloflavin und Kondensationsprodd. der Galluss.). — 2. Glykosidische Verbindungen. — a. Glykotannoide mit den beiden Unterabteilungen Protocatechuglykotannoide (Fustintannid aus Sumach, Kaffeegerbs., China- u. Chinovagerbs.) u. Galloglykotannoide (wohin die mit Glykose gepaarten Tanninabkömmlinge und das Glykotannoid der Granatwurzelrinde gehören). — b. Phloroglucotannoide mit den Unterabteilungen Protocatechuphloroglucotannoide (Quebracho-, Catechu-, Filix-, Hopfen-, Ratanhia-, Kastanien-, Tanacetumgerbsäure) und Gallophloroglucotannoide. (Pharm. Centr.-H. **39**. 401—6. 9/6.; 421—24. 16/6.; 441—47. 23/6. Lausanne. Univ.-Lab.) v. Sodeк.

J. N. Swan, *Über einige Doppelhaloide des Quecksilbers. Anilinchlorhydrat* giebt mit Quecksilberchlorid je nach den Mengenverhältnissen der beiden Bestandteile drei *Doppelsalze*. Das Anilindichlormerkurat, $C_6H_5NH_2Hg_2Cl_2$, bildet weiße, rosettenförmige Aggregate, ist in k. W. fast unl., in h. W. l., leichter l. in Methyl- und Äthylalkohol, wl. in Ä. Durch Kochen mit W. wird das Salz nicht zers., wohl aber durch längeres Kochen mit A. Das Anilinchlormerkurat, $C_6H_5NH_2HgCl_2$, wurde aus angesäuerter wss. Lsg. umkrystallisiert. Es trat hierbei häufig Grünfärbung durch Zers. auf. Das Dianilinchlormerkurat, $(C_6H_5NH_2)_2HgCl_4$, krystallisiert in glänzenden Nadeln und ist in W. und verdd. SS. leichter l. als die übrigen Salze. Wurde das Quecksilberchlorid in noch geringerer Menge angewandt, so entstand kein neues Doppelsalz, sondern es krystall. neben dem letzten Salz Anilinchlorhydrat. Analoge *Quecksilberdoppelchloride* giebt *o-Toluidinchlorhydrat*. Das o-Toluidinchlormerkurat, $C_7H_7NH_2 \cdot Hg_2Cl_2$, bildet blättrige Kryst. Das o-Toluidinchlormerkurat, $C_7H_7NH_2HgCl_2$, ist dem Anilinsalz ganz ähnlich. Das Di-o-toluidinchlormerkurat, $(C_7H_7NH_2)_2HgCl_4$, bildet Nadeln oder Prismen und zers. sich wie die übrigen Salze desselben Typus leicht in alkoh. Lsg. unter Färbung der Lsg.; ll. in A. Auch von *m-Toluidinchlorhydrat* wurden drei *Quecksilberdoppelchloride* dargestellt. Das m-Toluidindichlormerkurat, $C_7H_7NH_2Hg_2Cl_2$, bildet dünne Tafeln und ist weniger l. als das analoge Anilin- u. o-Toluidinsalz. Das m-Toluidinchlormerkurat, $C_7H_7NH_2HgCl_2$, wird nur in kleiner Menge erhalten. Es bildet dünne Tafeln. Das Di-m-toluidinchlormerkurat, $(C_7H_7NH_2)_2HgCl_4$, bildet dünne Blättchen. Von *p-Toluidin* wurde nur ein *Quecksilberdoppelchlorid*, das p-Toluidinchlormerkurat, $C_7H_7NH_2HgCl_2$, erhalten. Es bildet lange Nadeln und ist in h. W. sehr viel löslicher als in k. Leichter l. als in W. ist es in Methyl- und Äthylalkohol. — Um zu prüfen, ob auch gemischte Doppelhaloide sich bilden, wurde eine Lsg. von 4 g o-Toluidinchlorhydrat u. 12 g Quecksilberbromid zur Krystallisation gebracht. Es wurden einheitliche Krystalle der ungefähren Formel $C_7H_7NH_2HgBr_2Cl$, erhalten, wodurch die Existenz gemischter Doppelhaloide bewiesen ist.

Von *anorganischen Quecksilberdoppelchloriden* wurden nur dargestellt ein Magnesiumsalz, dessen Zus. besser der Formel $MgHg_2Cl_2 + 6H_2O$ als der von Boussdorff angegebenen Formel entspricht. Auch das Strontiumsalz hat eine analoge Formel, $SrHg_2Cl_2 + xH_2O$; haarförmige Nadeln. Weniger l. als die anderen Doppelsalze ist das Bariumtrichlormerkurat, $BaHg_2Cl_2 + 8H_2O$. (Inaugural-Diss. Johns Hopkins Univ. 1893; Amer. Chem. J. **20**. 613—33. Oktober.) Bodländer.

Robert L. Slagle, *Die Doppelhaloide des Zinns mit Anilin und den Toluidinen.* Die Doppelhaloide wurden am besten aus wss. verd. Salzs. erhalten, da sie in Methyl- und Äthylalkohol zu ll. sind. *Anilin* giebt zwei Doppelchloride mit Zinnchlorür u. eines mit Zinnchlorid. Anilinchlorostannit, $C_6H_5NH_2SnCl_2 + H_2O$, wird aus Lsgg. gleicher Moleküle der Komponenten erhalten. Tafelförmige rhombische Krystalle (nach **G. O. Smith**) $a:b:c = 0{,}4164:1:0{,}4608$, wl. in k., ll. in h. W.; all. in A., fast unl. in Ä. Bei Abwesenheit von freier Salzs. trübt sich die wss. Lsg. nach einiger Zeit. Läßt man die Lsg. in verd. Salzs. einige Zeit im Exsikkator stehen,

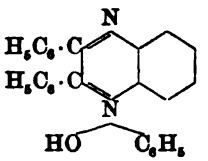
so scheidet sich ein Stannisalz $(C_6H_5NH_3)_2SnCl_6$ aus. Weit leichter l. als das einfache Stannosalz ist das Dianilinchlorostannit, $(C_6H_5NH_3)_2SnCl_4$, monokline Krystalle. Andere Stannodoppelchloride des Anilins wurden nicht erhalten. Gleiche Moleküle der Komponenten bilden in verd. Salzs. das Dianilinchlorostannat $(C_6H_5NH_3)_2SnCl_6 + 3H_2O$, garbenförmige Aggregate, l. in W. Das wasserfreie Salz krystallisiert neben dem wasserhaltigen, konnte aber nur durch mechanische Auslese der Krystalle von ihm getrennt werden. *o-Toluidin* giebt nur ein Doppelchlorid mit Stannochlorid, das o-Toluidinchlorostannit, $C_7H_7NH_3SnCl_3 + {}^1/_2H_2O$, farblose Prismen. Mit Stannichlorid bildet es nur das Tri-o-toluidinchlorostannat, $(C_7H_7NH_3)_2SnCl_7 + 2H_2O$. Auch *m-Toluidin* giebt nur Doppelsalz mit Zinnchlorür, das m-Toluidinchlorostannit, $C_7H_7NH_3SnCl_3 + {}^1/_2H_2O$, silberweiſse undurchsichtige Blättchen. Mit Stannichlorid bildet es das Di-m-toluidinchlorostannat, $(C_7H_7NH_3)_2SnCl_6 + H_2O$, tafelförmige, monokline (nach G. O. Smith) Krystalle; a : b : c = 1,924 : 1 : 1,463. Vom *p-Toluidin* wurden zwei Doppelsalze mit Zinnchlorür erhalten, das p-Toluidinchlorostannit, $C_7H_7NH_3SnCl_3 + {}^1/_2H_2O$, hellgelbe, gut ausgebildete, aber schlecht meſsbare Krystalle. Bei Anwendung von überschüssigem p-Toluidin erhält man das Di-p-toluidinchlorostannit, $(C_7H_7NH_3)_2SnCl_4$, leichter l. als das vorige Salz. Mit Stannichlorid giebt p-Toluidin das Di-p-toluidinchlorostannat, $(C_7H_7NH_3)_2SnCl_6 + H_2O$, durchsichtige hellgelbe Krystalle. (Diss. Johns Hopkins Univ. 1894; Amer. Chem. J. **20**. 633—646. Oktober.) Bodländer.

Daniel Base, *Über Doppelhaloide des Zinks mit Anilin und den Toluidinen.* Der Vf. giebt eine mit Litteraturangaben versehene Zusammenstellung aller bisher beschriebenen Doppelhaloide des Zinks mit Anilin, den Toluidinen und Ammoniak. Keines von diesen Salzen widerspricht der von Remsen (Amer. Chem. J. **11**. 296; C. **89**. II. 281) aufgestellten Regel mit Ausnahme des von Berthelot und André beschriebenen Salzes $ZnCl_2 \cdot 6NH_4Cl \cdot {}^2/_3H_2O$, welches aber nach der Untersuchung des Vfs. nicht existiert. Aus Lgg. von salzsaurem *Anilin* mit ${}^1/_2$—3 Molekülen Zinkchlorid krystallisiert das Dianilinchlorzinkat, $ZnCl_2 \cdot 2C_6H_5NH_3Cl \cdot H_2O$, farblose, trikline Säulen u. Tafeln, die sich schnell, namentlich in alkoh. Lsg. färben, während die reinen Krystalle ziemlich luftbeständig sind; sll. in Methylalkohol, wl. in Äthylalkohol. Aus Lgg., die 3—6 Moleküle salzsauren Anilins auf 1 Molekül Chlorzink enthalten, krystallisiert das Trianilinchlorzinkat, $ZnCl_2 \cdot 3C_6H_5NH_3Cl \cdot 2H_2O$; lange anscheinend rhombische Prismen, leichter l. in W. und A. als das Dianilinsalz. Aus Lgg. die mehr Anilin enthalten, krystallisiert das reine salzs. Anilin. Mit Bromzink bildet Anilin nur ein Doppelbromid, das Dianilinbromzinkat, $ZnBr_2 \cdot 2C_6H_5NH_3Br \cdot H_2O$, dicke prismatische Tafeln, ll. in h. W.; die Lsg. des Salzes scheidet beim Umkrystallisieren zunächst bromwasserstoffsaures Anilin ab. *o-Toluidin* giebt aus Lgg. der verschiedensten Zus. nur ein Doppelchlorid, das Di-o-toluidinchlorzinkat, $ZnCl_2 \cdot 2C_6H_4(CH_3)NH_3Cl \cdot 2H_2O$, lange konzentrisch gruppierte Tafeln, die leicht verwittern. Mit Bromzink giebt o-Toluidin ebenfalls nur eine Verb.; das Di-o-toluidinbromzinkat, $ZnBr_2 \cdot 2C_6H_4(CH_3)NH_3Br \cdot 2H_2O$, lange farblose, prismatische Tafeln, die sich aus W. unverändert umkrystallisieren lassen, ll. in h. W. *m-Toluidin* giebt mit Chlorzink zwei Doppelsalze, das Di-m-toluidinchlorzinkat, $ZnCl_2 \cdot 2C_6H_4(CH_3)NH_3Cl$, Nädelchen, sll. in W., u. Tri-m-toluidinchlorzinkat, $ZnCl_2 \cdot 3C_6H_4(CH_3)NH_3Cl$, Nädelchen, etwas weniger l. als das vorige. Auch mit Bromzink bildet es zwei Doppelsalze das Di-Salz, $ZnBr_2 \cdot 2C_6H_4(CH_3)NH_3Br \cdot 4H_2O$, dicke Prismen und eine Triverb. $ZnBr_2 \cdot 3C_6H_4(CH_3)NH_3Br$, lange Nadeln oder Prismen, in h. W. weit weniger l. als das entsprechende Chlorsalz. Auch *p-Toluidin* giebt zwei Doppelchloride. Das Di-p-toluidinchlorzinkat, $ZnCl_2 \cdot 2C_6H_4(CH_3)NH_3Cl$, bildet farblose Tafeln, ll. in k. W., färbt sich nicht an der Luft. Das Tri-p-toluidinchlorzinkat, $ZnCl_2 \cdot 3C_6H_4(CH_3)NH_3Cl$, bildet trikline, albitähnliche Krystalle. Mit Bromzink bildet die Base nur ein Doppelsalz, das Di-p-toluidinbromzinkat, $ZnBr_2 \cdot 2C_6H_4(CH_3)NH_3Br$, das aus Lgg. mit über-

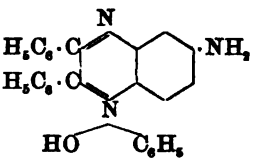
schüssigem Zinkbromid in dünnen Blättern krystallisiert, die durch W. zers. werden. — Mit *Chlorammonium* giebt Chlorzink von den 8 in der Litteratur beschriebenen Doppelsalzen nur die beiden, welche auch MARIGNAC erhalten hat, das Diammoniumchlorzinkat, $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$, u. das Triammoniumchlorzinkat, $ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$. Auch bei Ggw. von konz. Salzs. entstanden keine anderen Salze, ebensowenig wenn die Salze, $ZnCl_2 \cdot NH_3$ u. $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$ in verd. Salzs. gelöst werden und die Lsg. eingedampft wird. (Diss. JOHNS HOPKINS Univ. 1895. Amer. Chem. J. **20**. 646—63. Oktober.) BODLÄNDER.

F. Kehrmann und **C. Natcheff**, *Über Azoniumverbindungen aus Benzil.* Bei der Fortführung der Arbeiten von KEHRMANN und MESSINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1240; **25**. 1627; C. **91**. I. 1059; **92**. I. 992) über die Kondensation des Benzils, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, mit o-Aminodiphenylamin und Aminoderivaten desselben, wurde die Formel I des *Phenylstilbophenazoniumhydroxyds* durch eine vollständige Analyse der Base sichergestellt und konstatiert, daſs das Nitrat $C_{26}H_{18}N_2.NO_3$ aus A. in schwefelgelben, in W. ll. Nadeln vom F. 172° krystallisiert, welche bitter schmecken.

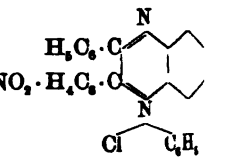
I.



II.

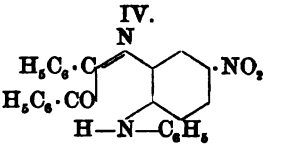


III.

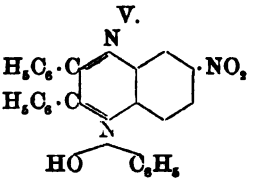


— Vom *Phenylaminostilbophenazoniumhydroxyd* (II.), von welchem bisher nur das $FeCl_3$-Doppelsalz bekannt war, wurden noch dargestellt: Chlorid, $C_{26}H_{18}N_2NH_2Cl$. Glänzende, flächenreiche, rubinrote Krystalle aus W.; in A. und W. mit blutroter Farbe l. — Acetylprod., $C_{26}H_{18}N_2(NH \cdot COCH_3) \cdot Cl$. Goldgelbe Nadeln aus A.; l. in A. und h. W. mit gelber, in engl. Schwefels. mit dunkelroter, auf Wasserzusatz grünlichgelber Farbe; scheidet beim Zufügen von Alkali die freie Base in Gestalt zitronengelber, in W. unl., in Ä. und A. mit gelber Farbe l. Flocken ab. — Die Kondensation von Nitrobenzil mit salzs. o-Aminodiphenylamin in A. ergab ein *Phenylnitrostilbophenazoniumchlorid* der Formel III., dessen $FeCl_3$-Doppelsalz sich aus Eg. in strohgelben Nadeln abschied, die in W., A., Eg. mit gelber Farbe ll. waren. — Das Hydroxyd, $C_{26}H_{19}N_3O_3$, krystallisiert aus A. in orangegelben Nadeln; F. 169°; unl. in W., gut l. in A., Ä., Bzl., in den beiden letzteren mit goldgelber Fluoreszenz. Lsg. in engl. Schwefels. blutrot, nach Wasserzusatz goldgelb; das Hydroxyd ist auch in einer roten, $^1/_2$ Mol. W. haltenden Modifikation erhältlich. — Erwärmt man die

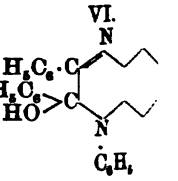
IV.



V.



VI.

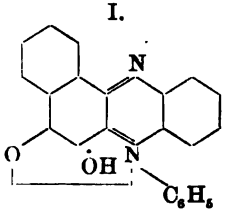


A. Nitrobenzil mit salzs. p-Nitro-o-aminodiphenylamin, so fallen zunächst hellgelbe Nadeln einer nicht basischen Verb. IV. aus, die in W. unl., in A. swl. sind und gegen 200° unscharf schm. — Läſst man die dunkelrote Lsg. dieser Substanz in engl. Schwefels. 24 Stdn. stehen, so tritt Ringschlieſsung zum *Phenylstilbonitrophenazoniumhydroxyd* (V.) ein; zitronengelbe Krystallkörner aus A.; F. 161°; unl. in W.; mit grünlichgelber Farbe in A., Ä., Bzl. l., in den beiden letzteren mit grüner Fluoreszenz. — Bezüglich der *Konstitution der Stilbazoniumverbb.* bemerken die Vff., daſs

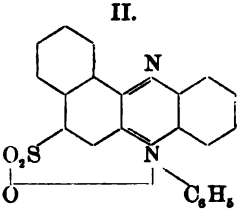
den Basen, was neuere Verss., über die noch berichtet werden soll, bewiesen haben, (u. was ja der Bildungsweise nach a priori auch das Wahrscheinlichere war), nicht die bisher angenommene Azoniumformel (mit der HO-Gruppe am N) zukommt, sondern dafs dieselben das Hydroxyl an C gebunden enthalten; der Verb. I wäre demzufolge Formel VI. beizulegen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2425—28. 24/10. [20/8.]. Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

F. Kehrmann und **C. Locher**, *Über die Azoniumverbindungen aus β-Naphtochinon-4-sulfosäure und Phenyl-o-phenylendiamin.* Die bei der Kondensation der in der Überschrift genannten Substanzen entstehenden Prodd. sind, wie die Vff. bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2072; C. **96**. II. 840) vermutet haben, nicht freie Sulfoss., sondern Anhydride der Phenylnaphtophenazonium-6-sulfosäure und der Phenylisonaphtophenazonium-9-sulfosäure; in den letzten Eisessigmutterlaugen findet sich überdies noch eine Verb. $C_{22}H_{14}N_2O_2$ (schwarzviolette Nadeln aus A.; F. 212°; sll. in Eg.), in welcher wahrscheinlich das *5-Oxyrosindon* (I.) vorliegt. — Das *Anhydrid der Phenylnaphtophenazonium-6-sulfosäure* (II.) reagiert mit Alkalien, Aminen, Hydroxylamin und Benzolsulfins. in alkoh. Lsg. leicht in der Art, dafs die Sulfogruppe

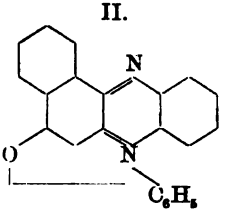
I.



II.

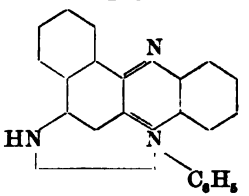


II.

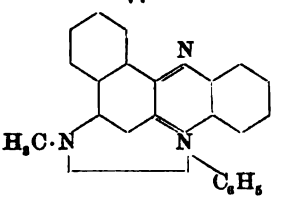


durch den Rest des betreffenden Reactivs verdrängt wird; so bildet sich, wenn man die mit überschüssigem Alkali versetzte Suspension der Verb. II. in 80%ig. A. unter Durchsaugen von Luft erwärmt, *Rosindon* (III.), bei Anwendung von Ammoniak *Rosindulin* (IV.). Überläfst man die mit Methylamin erhitzte alkoh. Lsg. des Anhydrids (II.) der freiwilligen Verdunstung an der Luft, so gewinnt man *Methylrosindulin* (V.), das aus der Lsg. seiner Salze durch Alkalien in flimmernden goldglänzenden Blättchen gefällt wird. — Nitrat, $C_{23}H_{18}N_3 \cdot NO_3$. Goldglänzende rote Blätter; zers. sich gegen 257°; ll. in A., wl. in k. W.; fast unl. in verd. Salpeters. — Au-Doppelsalz, $C_{23}H_{18}N_3AuCl_4$. Granatrote, in W. unl. Nädelchen. — $PtCl_4$-, $HgCl_2$-Doppelsalz und Jodid sind in W. unl., rote, krystallinische Ndd. — Konz. Schwefels. l. die Salze mit grüner, nach Wasserzusatz roter Farbe. — In analoger Weise führt

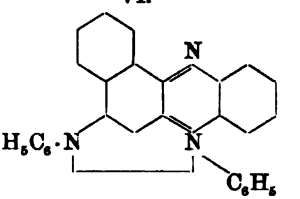
IV.



V.



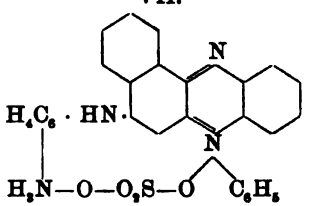
VI.



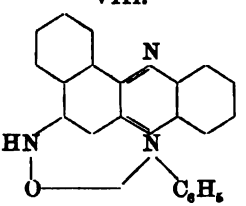
die Einw. von Anilin zum *Phenylrosindulin* (VI.). Dunkelrote Nadeln aus A.; F. 234°. — Chlorid, $C_{28}H_{20}N_3Cl$. Metallglänzende, dunkelbraune Nädelchen; unl. in starker Salzs. — Erhitzt man die Verb. II. mit Acetyl-p-phenylendiamin in A. und läfst an der Luft eindunsten, so entsteht *p-Acetaminophenylrosindulin*, $C_{22}H_{14}N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$, das beim Zufügen von Alkali zur Lsg. des Chlorids als violetter Nd. ausfällt, der beim Erhitzen in der Mutterlauge braun und krystallinisch wird. —

Chlorid, $C_{30}H_{22}N_4OCl$. Graubraune, metallglänzende Nadeln aus A.; in sd. W. und A. mit violetter Farbe l.; färbt Wolle schmutzig violett. — Erwärmt man die Acetylverb. mit 50%ig. Schwefels., so bildet sich das *Sulfat des Aminophenylrosindulins*, ein dunkelbrauner, pulveriger Nd. der Formel VII. — Chlorid. Blauviolette metallglänzende Nadeln. — Pt-Doppelsalz, $(C_{28}H_{22}N_4Cl_2)_2PtCl_4$. Unl., dunkelvioletter, krystallinischer Nd. — Die freie Base zieht aus der Luft begierig CO_2 an unter B. eines in sd. W. mit violetter Farbe l. Carbonats. — Die Salze färben Wolle nur schwach, Seide bedeutend rotstichiger an, als die der Acetylverb. — Erwärmt man das Anhydrid der Phenylnaphtophenazonium-6-sulfos. mit salz. Hydroxylamin und Na-Acetat in 70%ig. Essigs., so scheidet sich *6-Oxaminophenylnaphtophenazoniumanhydrid* (VIII.) in glitzernden, rubinroten, kleinen Prismen ab, die sich bei 233° zers.; unl. in W.; zl. in sd. A., Bzl., Eg., Ä. mit ponceauroter Farbe; Lsg. in engl. Schwefels. grün, nach Wasserzusatz rot. Da die Verb. in Laugen unl. ist, von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen wird und durch Einw. von $NH_2 \cdot OH$ auf Rosindon (III.) nicht erhalten werden kann, so ist es nicht angängig, sie als ein Rosindonoxim

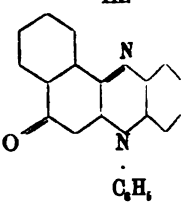
VII.



VIII.

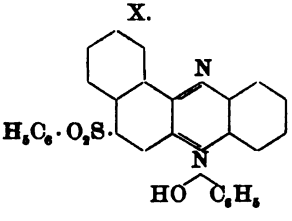


IX.

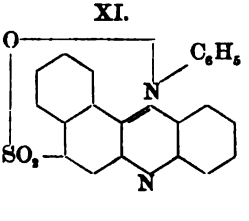


aufzufassen, das alsdann von der p-Chinon-Formel (IX.) des Rosindons abzuleiten wäre; mithin liegt in der Verb. VIII. eine neue Stütze der NIETZKI'schen o-Chinon-Formel (III.) des Rosindons vor. — Im gleichen Sinne entscheidend ist die Rk. des Anhydrids II. mit Benzolsulfins.; das sich beim Erwärmen der Reaktive bei Ggw. von Na-Acetat in 75%ig. Essigs. bildende *Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd-6-phenylsulfon* (X.) kommt aus A. + Bzl. in rotbraunen harten Krystallchen heraus, die bei 287° schm.; unl. in W., Alkalien; wl. in A., Ä.; gut l. in Bzl., Eg. mit rosenroter Farbe; Lsg. in engl. Schwefels. grün, nach Wasserzusatz hellrot.

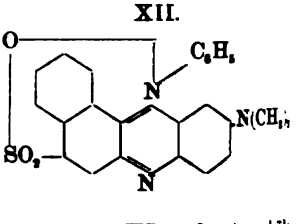
X.



XI.

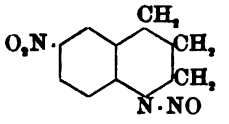


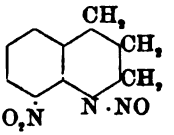
XII.

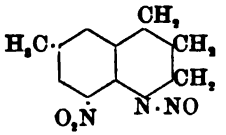


Das *Anhydrid der Phenylisonaphtophenazonium-9-sulfosäure* (XI; vgl. o.) verhält sich gegen Amine ganz anders als das Isomere II.: die Sulfogruppe bleibt intakt, und die entstehenden, violetten bis blauen Substanzen sind als Derivate des Isorosindulins (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2632; C. **98**. I. 54) aufzufassen. Die Einw. von Dimethylamin auf die sd. Lsg. des Anhydrids XI. in 75%ig. A. bei Luftzutritt führt z. B. zum *3-Dimethylaminophenylisonaphtophenazonium-9-sulfosäureanhydrid* (XII.): kupferglänzende, dunkelviolette Nädelchen aus 70%ig. Essigs.; unl. in W.; mit blauvioletter Farbe in verd. A. oder Essigs. zl.; die Lsg. in engl. Schwefels. zeigt eine schmutziggrüne Farbe, die auf Zusatz von W. durch grün in violett übergeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2428—37. 24/10. [24/8.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

von N_2O_3 ein dem von L. HOFFMANN und KOENIGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 730) bei dieser Rk. erhaltenen Körper vom F. 137—138° entsprechendes Prod., das sich durch A. in die beiden isomeren *Nitronitrosotetrahydrochinoline* I. und II. zerlegen liefs; ersteres krystallisiert aus A. in gelben glänzenden Nadeln vom F. 154—155°, letzteres in rotbraunen derben Nadeln vom F. 99—100°. Ebenfalls ein Gemisch der o- und p-Nitronitrosoverb. bildete sich beim Einleiten von N_2O_3 oder N_2O_4 in die abs. äther. Lsg. des Tetrahydrochinolins. Bei der Einw. rauch. Salzs. gehen die

I. 

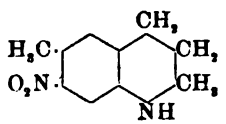
II. 

III. 

beiden Isomeren allmählich in Lsg. und wandeln sich in *p*-, bezw. *o-Nitrotetrahydrochinolin*, $C_9H_{10}N \cdot NO_2$, um, dunkelgelbe Nadeln mit bläulichem Reflex vom F. 163—164°, bezw. leuchtend rote Nadeln, die bei 82—83° schm. — Um aus den Nitronitrosokörpern die NO-Gruppe durch A. abzuspalten, mufs man die o-Verb. 12—15 Stunden auf 100°, die p-Verb. 24 Stdn. auf 130° erhitzen. — Beim Einleiten von N_2O_3 in die alkoh. Lsg. des *Tetrahydro-p-toluchinolins*, $CH_3 \cdot C_9H_{10}N$ (BAMBERGER und WULZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2067; C. **91**. II. 541), scheiden sich gelbe Krystalle vom F. 122° ab, die *o-Nitronitrosotetrahydro-p-toluchinolin* (III.) sind, während in der Mutterlauge das der Verb. III. entsprechende *o-Nitrotetrahydro-p-*

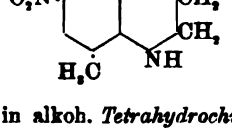
IV.

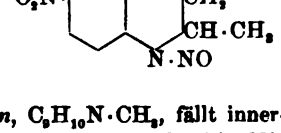
V.

VI. 

toluchinolin (IV.) und ein isomeres Nitroprod. gel. bleiben, das entweder *m*- (V.) oder *ana-Nitrotetrahydro-p-toluchinolin*, (VI.) sein kann. Ersteres krystallisiert in derben, dunkelroten, rechteckigen Tafeln mit grüner Oberflächenfarbe, die bei 103—105° schm., letzteres in mattgelben, federartigen, langen Nadeln vom F. 67°. Die Loslsg. der Nitrosogruppe aus III. gelingt schon beim 3 stündigen Kochen mit A. — *Tetrahydro-o-toluchinolin* (BAMBERGER, WULZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2061; C. **91**. II. 541) ergab mit N_2O_3 lediglich *p-Nitronitrosotetrahydro-o-toluchinolin* (VII.); hellgelbe Nadeln; F. 100—102°; zwl. in A.; ll. in A. + Bzl.; wird von konz. Salzs. leicht in *p-Nitrotetrahydro-o-toluchinolin* (VIII.) übergeführt, dunkelgelbe Krystalle mit schwach bläulichem, metallischem Glanz, die bei 142° schm. und in A. ll. sind.

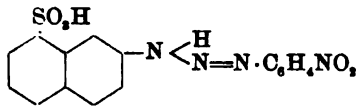
VII.

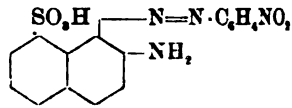
VIII. 

IX. 

— Beim Einleiten von N_2O_3 in alkoh. *Tetrahydrochinaldin*, $C_9H_{10}N \cdot CH_3$, fällt innerhalb 20 Min. ein Nd. aus, der grofsenteils aus dem *p-Nitronitrosotetrahydrochinaldin* (IX.) (zitronengelbe Krystalle aus A. + etwas Bzl.; F. 152—153°; zwl. in A.; ll. in Ä., Bzl.; vgl. MÖLLER, LIEBIG's Ann. **242**. 314; C. **88**. 108) besteht und nur wenig der *o-Verb.* (X.) enthält, die bei 105—107° schm. — Das durch Kochen von IX. mit alkoh. Salzs. erhältliche *p-Nitrotetrahydrochinaldin* (XI.) scheidet sich in

diazobenzols in alkalischer Lsg. statt. Das entstehende Prod. (I.) färbt Seide und Wolle gelb und zeigt alle Eigenschaften eines Diazoamidokörpers. Ganz anders verläuft die Rk. in saurer Lsg. Es entsteht hier ein wahrer Azokörper (II.), der Seide

I. 

II. 

und Wolle ponceaurot färbt und bei der Reduktion eine *Diamidonaphtylaminsulfonsäure* liefert. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 399—400. Okt. Mühlhausen i. E.)

POSNER.

E. Bamberger, *Über die Hydrolyse gemischter Azoverbindungen.* Die Beziehung der Alphylazonitroparaffine zum Phenylhydrazin wird durch die Zers. derselben mittels Alkali in salpetrige S. und β-Acylphenylhydrazin aufgeklärt. Z. B. giebt Phenylazonitropropan Propionylphenylhydrazin:

$$NO_2 \cdot C{<}^{N-NHC_6H_5}_{C_2H_5} + H_2O = HNO_2 + OC{<}^{NH-NC_6H_5}_{C_2H_5}.$$

Ebenso entsteht Acetylphenylhydrazin aus Phenylazonitroäthan und Valerylphenylhydrazin aus Phenylazonitropentan.

Auf ähnliche Weise kann man aus Nitroformazyl Oxyformazyl erhalten, doch läfst sich dieses nicht isolieren, sondern wandelt sich in einen Körper um, dessen weifse Nadeln bei 174° explodieren, und der das *Betaïn des Diphenyloxytetrazoliumhydrats*, $\begin{matrix} C{<}^{N-N-C_6H_5}_{N=N-C_6H_5} \\ | \\ O \text{———} \end{matrix}$, darstellt. Die Verb. giebt mit Permanganat, Kaliumdichromat, Gold- und Platinchlorid, Pikrins. etc. unl. Salze. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 384—85. Oktober. Zürich.)

POSNER.

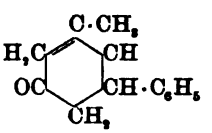
Wilhelm Manchot, *Über Oxytriazolcarbonsäure und Oxytriazol.* Bei der Diazotierung des *Amidotriazols* (I.) in salzsaurer Lsg. erhält man kein Oxytriazol, sondern das analoge *Chlortriazol*, $C_2H_2N_3Cl$. — Erwärmt man *Diazotriazolcarbonsäure*, (II.) mit dem 12—15-fachen Gew. Schwefels. der D. 1,18, so wandelt sie sich in *Oxytriazolcarbonsäure* (III.) um, die aus W. mit 1 Mol. H_2O in stumpf zugespitzten, prismatischen Nadeln krystallisiert, welche häufig rosettenförmig verwachsen sind; F. 205° unter Zers.; zll. in h. A.; sll. in h. W.; $AgNO_3$ fällt einen weifsen Kupfersulfat einen hell blaugrünen Nd.; $FeCl_3$ ruft keine Färbung hervor. — Beim Schmelzen geht die S. völlig glatt in das kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 378; C. **98**. I. 845) von WIDMAN und CLEVE aus Acetonsemicarbazon und Ameisensäure dargestellte *Oxytriazol* (IV.) über. — Die Diazotriazolcarbons. (II.) läfst sich unter gewissen Bedingungen zum *Triazylhydrazin*, $C_2H_2N_3 \cdot NH \cdot NH_2$, reduzieren, dessen Benzalverb. bei 225° schm.; beim Kochen der S. mit W. wird der Diazostickstoff quantitativ abgespalten, doch bildet sich hierbei, sowie bei der Verwendung von nur wenig Schwefels., Essigs. oder anderer, nur schwach dissociierter SS., sehr wenig Oxys. — Bezüglich der experimentellen Einzelheiten verweist der Vf. auf seine Dissertation u. eine demnächst in LIEBIG's Ann. erscheinende Mittlg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2444—47. 24/10. [1/10.] Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.)

STELZNER.

Virgil L. Leighton, *Die Bildung von Hydraziden durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf organische Säuren in der Kälte.* Die Hydrazide entstehen, wenn

man Phenylhydrazin in der Kälte in einem Überschufs der wasserfreien S. l. und die Lsg. längere Zeit stehen läfst. Man nimmt mit W. auf und filtriert vom Hydrazid. Es wurden auf diesem Wege folgende schon bekannte Hydrazide dargestellt: *Formylphenylhydrazin* $C_6H_5N_2HCHO$, F. 144—145°, *Acetylphenylhydrazid*, F. 128°, *Propionylphenylhydrazid*, F. 157—158°. Die folgenden Hydrazide sind neu. *Isobutyrylphenylhydrazid*, $C_6H_5N_2H_2COC_3H_7$, rechtwinklige, zuweilen hexagonale gelbliche Täfelchen (aus h. A.) F. 142—143°, fast unl. in h. W., wl. in k. ll. in h. A. *Isohexylphenylhydrazid*, $C_6H_5N_2H_2COC_5H_{11}$, bildet aus h. Lg. dünne durchsichtige Krystalle, F. 144—145°, fast unl. in k. W., l. in A. fast unl. in k., ll. in h. Lg. *Heptylphenylhydrazid*, $C_6H_5N_2H_2COC_6H_{13}$, bildet aus A. dünne, durchsichtige Prismen, F. 103—104°, fast unl. in h. W., wl. in h., ll. in h. A. Läfst man Phenylhydrazin in Eg. auf Acetylendicarbonsäure einwirken, so entsteht *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure*, F. 240°, zers. sich bei 265—266°. Dieselbe Verb. entsteht auch, wenn man das Phenylhydrazin in wss. Lsg. in der Kälte mit überschüssiger Acetylendicarbons. behandelt. Ist dagegen Phenylhydrazin im Überschufs vorhanden, so entsteht ein anderes noch nicht näher charakterisiertes Prod. (Amer. Chem. J. **20**. 676—79. Oktober. Tufts College.) BODLÄNDER.

E. Knoevenagel u. **J. Goldsmith**, *Über stereoisomere Oxime u. Semicarbazone in der hydroaromatischen Reihe.* Vff. haben untersucht, ob in den von verschiedenen Forschern (vgl. WERNER, Inaug.-Dissert. Heidelberg **1894**; JACKSON, Inaug.-Dissert. Heidelberg **1896**; BIALON, Inaug.-Dissert. Heidelberg **1897**, u. RUSCHHAUPT, Inaug.-Dissert. Heidelberg **1897**) gewonnenen, verschieden schmelzenden Oximen des Methylphenylcyklohexenons von nebenstehender Konstitution



Oxime isomerer Ketone oder stereoisomere Oxime vorliegen. Das Resultat der Unters. war, dafs Stereoisomerie im Sinne der Theorie von HANTZSCH u. WERNER vorliegt. Beim Nacharbeiten der von den verschiedenen Autoren (l. c.) angewandten Verfahren zur Gewinnung der Oxime wurden stets Gemenge der zwei isomeren Oxime erhalten. Die Trennung der beiden Produkte erfolgte auf Grund der Thatsache, dafs das *α-Methylphenylcyklohexenonoxim* leichter l. ist in A., Lg. u. Ä., als das *β*-Oxim. Die Trennung wird am besten durch Auskochen mit Lg., welchem 5—10% A. beigemischt sind, bis der F. des ungel. Prod. 151° ist, erreicht. Das *α*-Methylphenylcyklohexenonoxim wird am besten nach dem Verf. von WERNER ($1^1/_2$-stündiges Kochen des Ketons mit Hydroxylaminchlorhydrat in 10%iger wss.-alkoh. Lsg.), das *β-Methylphenylcyklohexenonoxim* nach dem Verf. von RUSCHHAUPT (Einw. von freiem Hydroxylamin auf das Keton in Ggw. von A.) dargestellt. Das *α*-Oxim hat F. 115°; das *β*-Oxim krystallisiert aus Eg. in quadratischen Krystallen, 1 : 0,6706, F. 151°. Das *α*-Oxim läfst sich durch Lösen in w. Eg. und Verdunsten des Lösungsmittels bei nicht zu hoher Temperatur in das *β*-Oxim umlagern, während das *β*-Oxim durch Sublimation in das *α*-Oxim umgelagert wird. Aus beiden Oximen wird beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 dasselbe Keton regeneriert. Beim Reduzieren der Oxime mit Na und A. entsteht dasselbe Amin, schwer bewegliche Fl., Kp_{20}. 165°, von welchem es fraglich ist, ob es das Methyl-1-phenyl-3-amino-5-cyklohexan oder das Methyl-1-phenyl-3-amino-5-cyklohexen ist. Das Chlorhydrat der Base, eine weifse Krystallm., hat F. 235°, ist unl. in Chlf. und A., l. in Ä. u. Lg. — Pt-Doppelsalz, $(C_{13}H_{17}NHCl)_2 \cdot PtCl_4$. — Werden die Oxime mit P_2O_5 erhitzt, so entsteht eine lebhafte Rk. von nicht glattem Verlauf, wobei aus den beiden Oximen harzige Prodd. von verschiedenem Verhalten gegen Alkali entstehen, je nachdem *α*- oder *β*-Oxim angewandt worden war. — Das Methylphenylcyklohexenon giebt auch zwei verschiedene Semicarbazone, welche durch sd. A. getrennt werden können, F. 199—200° und

Kondensation der erwähnten Aldehyde mit primären aromatischen Aminen zunächst nur Diphenaminverbb. entstehen, welche durch Überschuſs an Aldehyd in SCHIFF'sche Basen übergehen. Unter der Annahme, daſs auch bei den nicht substituierten Diaminen B. von (noch nicht isolierten) Additionsprodd. stattfindet, interpretiert Vf. die B. der tertiären u. tertiär-sekundären SCHIFF'schen Basen in folgender Weise (A = aromat., R = aliphat. Radikal):

$$\text{I.}\quad \mathrm{ANH_2} + \mathrm{OCH{\cdot}R} = \mathrm{ANH{\cdot}C{\cdot}(OH){\cdot}HR}$$

$$\text{II.}\quad \mathrm{ANH{-}C(OH){\cdot}HR} + \mathrm{ANH_2} = \begin{matrix}\mathrm{ANH{\cdot}C{\cdot}HR}\\ |\\ \mathrm{ANH}\end{matrix} + \mathrm{H_2O}$$

$$\text{III.}\quad \begin{matrix}\mathrm{ANH{\cdot}CHR}\\ |\\ \mathrm{ANH}\end{matrix} + \mathrm{OCHR} = \begin{matrix}\mathrm{AN{=}CHR}\\ +\\ \mathrm{AN{=}CHR}\end{matrix} + \mathrm{H_2O}.$$

Rk. III. ist für die Diphenaminverbb. des Formaldehyds experimentell bewiesen. Zur Beurteilung der bisher nicht untersuchten Aldehyde bietet die Beobachtung von LIPP (LIEBIG's Ann. **211**. 344), daſs aliphat. Aldehyde, deren Radikal mit primärem Alkyl verbunden ist, mit wss. NH_3 Derivate vom Typus des Aldehydammoniaks, solche mit tertiärem Alkyl dagegen Hydramide liefern, einen Anhalt.

Experimenteller Teil. Zur Darst. der *Diphenaminverbindungen* des *Anilins*, *o-* und *p-Toluidins* mit Formaldehyd wird die gut gekühlte Lsg. der Base (10 g) in 1—1½ l W. mit der berechneten Menge (3,8 g, bezw. 3,3 g) Formaldehydlsg. (42%) versetzt. Das *Methylendiphenyldiimid*, Tafeln aus Ä. u. Lg., F. 65°, fällt stets mit etwas trimolekularem Methylenanilin aus, während die Verb. des o-Toluidins sofort rein ist, F. 52°. Das *Methylendi-p-toluidin* muſs unter Zusatz von A. dargestellt werden und enthält daher durch Zers. etwas tertiäre Base, F. 127—128°; je schneller die Abscheidung erfolgt, um so reiner ist das Diamin. Glänzende, rhombische Tafeln, F. 89° (EBERHARDT u. WELTER 86°). Die Verbb. des Formaldehyds sind beständiger als die des Acetaldehyds, sie bilden keine Salze, sind nicht zu acylieren und werden durch verd. HCN in primäre Amine und die entsprechenden Anilidonitrile zerlegt. Formaldehyd bewirkt, wie am *Methylendi-p-toluidin* festgestellt wurde, daſs neben der Anilverb. des Aldehyds zwei tertiäre Verbb. von verschiedenem Molekulargewicht (F. 127—128° u. 225—227°) entstehen, von denen die niedriger schm. wahrscheinlich trimolekular ist; Acet- u. Benzaldehyd wirken ebenso.

Äthyliden-p-nitrodiphenamin. Aus Acetaldehyd und 2 Mol. p-Nitranilin in äth. Lsg.; hellgelbe Nadeln, zl. in Bzl. und Chlf., swl. in A., unl. in Ä., F. 167°. Beim Erwärmen mit A. tritt Zers. ein; konz. HCl spaltet. Absol. HCN giebt ein *Nitril*, goldgelbe Nadeln aus A., F. 120°; höher erhitzt, wird HCN abgespalten. — *Äthyliden-p-chlordiphenamin.* Darst. in äth. Lsg. wie vorige Verb., ist leichter zersetzlich. Farblose Nadeln oder Lamellen aus Ä. und A., F. 64—65°; h. A. zers. HCN liefert ein Nitril, das sich quantitativ bildet bei Zusatz von Acetaldehyd zu äth. Lsg. von p-Chloranilin u. abs. HCN; dünne, rautenförmige Blättchen aus Ä. u. Lg., F. 114,5°; höher erhitzt, wird HCN abgespalten.

Monochloraldehyd (dargest. nach NATTERER, Monatshefte f. Chemie **3**. 446) giebt mit Anilin in äth. Lsg. auſser dem Chlorhydrat einer chlorfreien Base (F. 155°) kein greifbares Prod.; dagegen entsteht aus Aldehyd u. einer mit HCN versetzten Anilinlsg. ein Nitril, Tafeln aus h. A., F. 83—84°; spaltet, höher erhitzt, HCN ab. — *Monochloraldehyd* und *p-Chloranilin* wirken energisch aufeinander ein, schlieſslich scheidet sich das Chlorhydrat einer chlorhaltigen Base (Prismen aus h. A., F. 195°) ab; die Diphenaminverb. entsteht, wenn man die getrocknete äth. Lsg. der Komponenten mit ⅛ Vol. Lg. versetzt. Rhombische Krystalle, F. 78—79°. Nitrilbildung mit HCN findet nicht statt.

Dichloräthylidendiphenamin. Kann ohne Verdünnungsmittel aus Dichloraldehyd und Anilin dargestellt werden; weifses Krystallpulver aus Ä., F. 70—71°, ll. in Bzl. und Chlf., sl. in Ä. und A., unl. in Lg. Beim Kochen mit A. Zers. unter Isonitritbildung; reagiert nicht mit HCN.

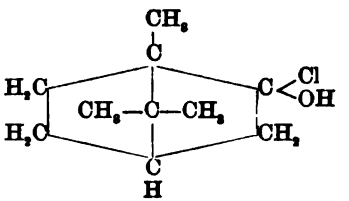
Trichloräthylidendiphenamin. Kann aus Chloral und Anilin ohne Lösungsmittel oder aus Anilin und Chloralhydrat in wss. Lsg. oder durch Schmelzen auf dem Wasserbade dargestellt werden. Prismen aus k. Ä. und wenig A., F. 107,5° (WALLACH, LIEBIG's Ann. **173**. 275, F. 100—101°). B. einer tertiären Verb. findet weder in essigs., noch alkal. Lsg. statt (vgl. GEIGY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 832; C. **94**. II. 503). Häufiges Umkrystallisieren u. längeres Liegen führen zu teilweiser Zers. Entgegen der Angabe von AMATO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 198) stellt Vf. fest, daſs das Diamin nicht basisch ist; trockene HCl fällt aus äth. Lsg. ein Chlorhydrat, F. 196°, welches ein Pt-Salz, F. 245°, giebt; diese Salze sind aber Anilinchlorhydrat u. dessen Platinat. Mit wss. Lsg. von Anilinchlorhydrat reagiert Chloral nicht; auch lieſs sich das Additionsprod. $Cl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ nicht in kryst. Form isolieren. Das Diamin wird durch HCN nicht verändert und läſst sich nicht acylieren. — *Trichloräthyliden-p-ditolamin.* Das Additionsprodukt $Cl_3CH(OH)NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ entsteht aus je 1 Mol. Chloral und p-Toluidin in äth. Lsg. oder durch Schmelzen im Wasserbade. Mkr. Blättchen aus Ä. und Lg., F. 75°. Hieraus entsteht das schon von WALLACH dargestellte *Trichloräthyliden-p-ditolamin* beim Stehen an der Luft, über H_2SO_4 im Exsikkator, beim Überschmelzen u. beim Erhitzen mit W.; Säulen aus Ä. und A., F. 115°. Ist nicht basisch, wird durch Umkryst. zers. (Isonitrilbildung), läſst sich nicht acylieren und reagiert nicht mit HCN. Chloralhydrat und p-Toluidinchlorhydrat in wss. Lsg. reagieren nicht miteinander. — *Trichloräthyliden-p-nitrodiphenamin.* Aus molekularen Mengen Chloral mit p-Nitranilin in äth. Lsg. bildet sich zunächst das Additionsprod., rhombische Krystalle aus k. Ä. und wenig A., F. 128°, sll. in Ä. und A., unl. in Lg. Ist beständiger als die entsprechende Verb. aus p-Toluidin; durch Umkryst. aus A. zers. es sich, beim Erhitzen über den F. entsteht das *Trichloräthyliden-p-nitrodiphenamin*, F. 218°, das auch beim Erhitzen (20 Min.) von Chloral u. p-Nitranilin unter Rückfluſs sich bildet. Hellgelbes Pulver, unl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln, l. in h. Nitrobzl. Ist nicht basisch und sehr beständig, konz. HCl spaltet erst beim Erwärmen; Kochen mit Acetanhydrid giebt *p-Nitroacetanilid*, F. 207°, Benzoylchlorid liefert *Benzoyl-p-nitranilin*, F. 199°. — *Trichloräthyliden-m-chlordiphenamin.* Entsteht sofort aus den Komponenten in äth. Lsg. Nadeln aus A., F. 89°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in Ä., swl. in k. A.; sehr beständig, flüchtig mit Wasserdampf, zerfällt beim Destillieren. Acetanhydrid giebt *Acetyl-m-chloranilin*, F. 72,5°. — *Trichloräthyliden-p-chlordiphenamin.* Wegen heftiger Rk. entsteht auch hier kein Additionsprod. 2 Mol. p-Chloranilin u. 1 Mol. Chloral reagieren unter starker Erwärmung u. B. von W. Das Reaktionsprod. krystallisiert aus h. A. in kurzen Prismen, F. 143°, swl. in k. A. u. Ä., l. in Chlf. u. Bzl. Ist sehr beständig, zerfällt aber beim Destillieren; reagiert nicht mit HCN u. liefert mit Acetanhydrid *p-Chloracetanilid*, F. 177°. — *Trichloräthyliden-1,2,4-dichlordiphenamin.* 1,2,4-Dichloranilin (nach O. N. WITT dargestellt) reagiert sehr energisch mit Chloral; das Kondensationsprod. ist swl. in k. A. u. Ä. Diamantglänzende Krystalle, F. 144°. Sehr beständig. Bei längerem Kochen mit KOH tritt Isonitrilgeruch auf; Acetanhydrid greift bei $^1/_2$-stünd. Erhitzen nicht an.

1,2,4,6-Trichloranilin, F. 77,5°; u. ebenso *s-Dichlornitranilin*, F. 189—190° (nach O. N. WITT dargestellt) reagieren nicht mehr mit Chloral. (LIEBIG's Ann. **302**. 334 bis 370. 8/10. [30/7.] München. Techn. Hochschule.) HELLE.

erstere erhalten wird, entstehen noch feste SS., F. 110—120°, u. fl. SS. — Die opt. Antipoden der beiden obigen SS. erhält man, wenn man von l-Fenchon (LIEBIG's Ann. **272**. 102; C. **92**. II. 827) ausgeht. Der aus diesem gewonnene *L-d-Fenchylalkohol*, $[\alpha]_D = +10{,}36°$, giebt mit PCl_5 u. Chinolin behandelt ein Fenchen, welches mit alkoh. H_2SO_4 behandelt und dann mit $KMnO_4$ oxydiert wurde. Es entstand die *L-d-Oxyfenchensäure*, F. 152—153°, $[\alpha]_D = +57{,}29°$. Das durch Mischen gleicher Mengen von D-l-Oxyfenchensäure und L-d-Oxyfenchensäure dargestellte racemische Gemisch wurde in undeutlichen Krystallen, F. 142—143°, gewonnen. — Das Gemisch der beiden Fenchene, wie es aus Fenchylchlorid gewonnen wird, giebt bei fraktionierter Oxydation mit $KMnO_4$ zuerst die S., F. 138°, während ein stärker linksdrehendes Fenchen unangegriffen bleibt, und erst bei weiterer Oxydation dann die S. F. 152—153° liefert. — Oxydiert man *Fenchylchlorid* mit $KMnO_4$, so entsteht auch Oxyfenchens., F. 152—153°. — Fenchylchlorid entsteht aus Fenchen durch Einw. von Eg., welcher mit HCl gesättigt ist. Spaltet man dann HCl wieder ab, so wird das Rechtsfenchen auch zum Teil in Linksfenchen verwandelt.

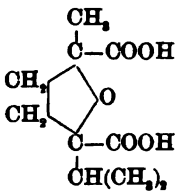
D-l- und D-d-Fenchocamphoron, $C_9H_{14}O$. Auch die D-d-Oxyfenchensäure, F. 135°, läfst sich wie die D-l-Oxyfenchens. (vgl. S. 206) in ein Fenchocamphoron umwandeln. Das aus D-l-Oxyfenchensäure gewonnene Keton (l. c.) ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +14{,}64°$ *(D-d-Fenchocamphoron)*. Das daraus entstehende Oxim ist wieder linksdrehend, $[\alpha]_D = -50{,}30°$ *(D-l-Fenchocamphoronoxim)*. — Das Semicarbazon aus D-d-Fenchocamphoron, ist stark linksdrehend: *D-l-Fenchocamphoronsemicarbazon*, F. 210—212°, $[\alpha]_D = -131{,}3°$, ll. in h. A. und in Eg., unl. in W. — Das durch Aufspaltung von D-d-Oxyfenchensäure, F. 138°, gewonnene *D-l-Fenchocamphoron*, $C_9H_{14}O$, F. 62—63°, Kp. 201—202°, $[\alpha]_D = -16°{,}69$, wl. in W., ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — Das Oxim desselben, das *D-d-Fenchocamphoronoxim*, hat F. 54—56°, $[\alpha]_D = +49{,}03°$, ist ll. in Lösungsmitteln, giebt beim Erwärmen mit Mineralss. ein Nitril. — Das Semicarbazon, das *D-d-Fenchocamphoronsemicarbazon*, krystallisiert aus A. in Prismen, F. 204—206°, $[\alpha]_D = +58{,}11°$. In einer Tabelle sind die FF. der zusammengehörigen Derivate des d-Fenchons zusammengestellt. — Vf. erörtert noch die Frage, welcher Art die Isomerien der Fenchenderivate sind, u. kommt zu dem Resultat, dafs die bisherigen Beobachtungen dahin deuten, dafs d- und l-Fenchen **physikalisch verschiedene Modifikationen** eines KW-stoffs mit einer Äthylenbindung sind. Es ergiebt sich daraus, dafs Äthylenbindungen bei stereoisomeren Verbb. bei der Einw. von $KMnO_4$ mit verschiedener Leichtigkeit reagieren sind. (LIEBIG's Ann. **302**. 371—87. 20/10. Göttingen. Univ.-Lab.) HESSE.

C. Istrati und **A. Zaharia**, *Über die Löslichkeit des Camphers*. Vff. beobachteten, dafs der Campher in W. und HCl l. ist. Bei Einw. von HCl entsteht wahrscheinlich eine Verb. von nebenstehender Formel. Beim Abkühlen und Filtrieren der durch Kochen von Campher mit HCl gewonnenen Lsg. erhält man eine gelbliche Fl., in welcher durch H_2O ein Nd. erzeugt wird, welcher sich bei Zusatz von viel W löst. Die obige Verb. wird also wahrscheinlich durch Einw. von W. in Campher u. HCl zers., und der Campher l. sich in dem überschüssigem W. auf. Eine direkt hergestellte Lsg. von Campher in W. hat D^{15}. 1,000 71, die k. gesättigte wss. Lsg. ergab im 22 cm-Rohr eine Ablenkung von $+0{,}4°$. Das durch Eindampfen der salzsauren Lsg. des Camphers erhaltene *Campherchlorhydrin* wird bei Einw. von W. leicht zers., der F. des Chlorhydrins ist 243°. Der Campher ist in k. HCl leichter l. als in h. HCl. Sättigt man HCl bei 0° mit Campher, so erhält man eine Lsg., von

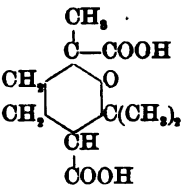


welcher 100 ccm 40,276 g Campher enthalten. Erwärmt man eine solche bei 0° gewonnene Lsg. durch Anfassen des Gefäßes mit der Hand, so wird die M. fest, während beim Abkühlen wieder eine klare Lsg. entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 557—59. [17/10.] Bukarest. Univ.-Lab.) HESSE.

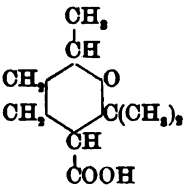
H. Rupe, *Über Cineolsäure.* Wenn man Cineols. mit W. auf 160° erhitzt, zers. sie sich unter B. zweier neuer SS. von der Formel $C_9H_{16}O_3$. Die erste derselben, die *Cineolensäure*, krystallisiert in Tafeln oder Prismen vom F. 83—84°. Kp_{12}. 127,5 bis 129,5°, Kp_{760}. 250°. Sie wird weder von Brom, noch von Permanganat angegriffen und enthält wahrscheinlich noch die geschlossene Cineolkette. Die zweite S. krystallisiert aus W., in dem sie viel leichter l. ist, als die isomere S., in kleinen Nadeln, F. 53—54°, Kp_{12}. 158—160°. Das Magnesiumsalz ist unl. in k. W. Dieselbe entsteht auch beim Erhitzen der Cineolens. mit W. auf 150°. Sie reagiert sofort mit Brom und Permanganat, enthält also nicht mehr den Cineolkern. Bei Dest. unter gewöhnlichem Druck wird 1 Mol. W. abgespalten, und eine neue flüssige S. $C_9H_{14}O_2$ entsteht. Wahrscheinlich war also eine OH-Gruppe in β-Stellung vorhanden. Vf. schlägt nach seinen Erfahrungen folgende Formeln vor:



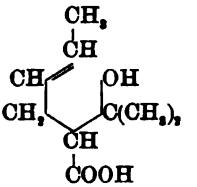
Cineolsäure (Formel von WALLACH).



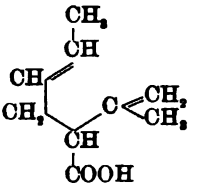
Cineolsäure (Formel von RUPE).



Cineolensäure.



Säure vom F. 53—54°.

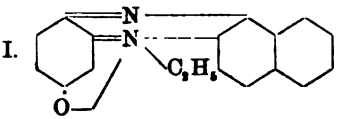


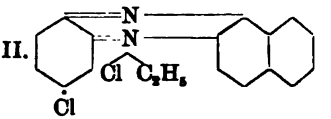
Säure $C_9H_{14}O_2$.

Die Formeln stimmen mit denen des Terpins, Terpineols etc. überein. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 388—90. Oktober. Basel.) POSNER.

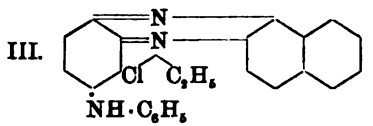
Otto Fischer und **Eduard Hepp**, *Über Isorosindone.* Die Fortführung der früheren Verss. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1827; **31**. 299; C. **97**. II. 768; **98**. I. 718) hat ergeben, daß die *ms*-Alkylisorosindone bei der Einw. von PCl_5 in Dichloride übergehen, welche sich ziemlich leicht, unter Abgabe von Chloralkyl, in gechlorte Naphtophenazine umwandeln lassen, also ein Verhalten zeigen, das der Überführung der N-Methylchinolone in α-Chlorchinoline durch PCl_5 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 609; C. **98**. I. 1127) völlig analog ist. — *ms-Äthylisorosindon* (I.) gewinnt man bequemer als nach dem früheren Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2759; C. **97**. I. 46) durch Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Nitrosophenol mit 2 Mol.-Gew. Äthyl-β-naphtylaminjodhydrat in A. auf 40—50°, wobei sich das Jodhydrat des Rosindons in braunroten Nadeln abscheidet. — Beim Erhitzen der freien Base mit 10 Tln. $POCl_3$ und 1 Tl. PCl_5 bis zur klaren gelben Lsg. erhält man *ms-Äthylchlornaphtophenazoniumchlorid* (II.), welches aus A. durch Ä. in braungelben Wärzchen abgeschieden wird, die in W. u. A. ll. sind, in letzterem mit schwach grünlichbrauner Fluoreszenz. — Pt-Salz, $(C_{18}H_{14}N_2Cl_2)_2 \cdot PtCl_4$, rötlichgelbe, mkr. Nadeln; swl. in W.,

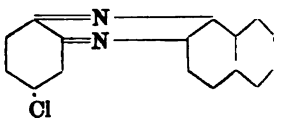
A. — Au-Salz, $C_{16}H_{14}N_2Cl_2 \cdot AuCl_3$, voluminöse, goldgelbe Nadeln; wl. — $HgCl_2$-Salz hellbronzeglänzende Blättchen aus verd. A.; swl. in W. — Nitrat, metallglänzende, braune Prismen. — Jodid, rötlichgelbe Nadeln. — Gegen Amine verhält sich das ms-Äthylnaphtophenazoniumchlorid genau wie das ms-Phenylderivat (Ber. Dtsch.





chem. Ges. **31**. 304; C. **98**. I. 718); mit Anilin liefert es z. B. ein dem zugehörigen Phenylderivat auch in der Nuance sehr ähnliches *ms-Äthylphenylisorosindulin* (III.). — *4-Chlorphenonaphtaxin* (IV.) ist erhältlich durch Erhitzen von II. auf 170—180° oder besser, indem ms-Äthylisorosindon mit $POCl_3$ + PCl_5 wie oben behandelt, das $POCl_3$ abdestilliert und nun das Reaktionsprod. so lange auf 180° erwärmt wird, bis die M. sich stark aufbläht. Das in ziemlich schlechter Ausbeute gewonnene Prod. krystallisiert aus wenig Bzl. in schwach gelblichen Nadeln vom F. 191°; ohne Fluoreszenz in A., Ä., Bzl. ll.; die kirschrote Lsg. in konz. Schwefels. wird beim

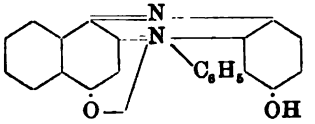


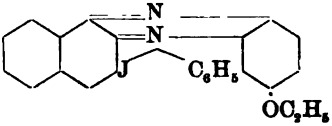


Verdünnen mit W. gelb unter Abscheidung der Base. — *ms-Methylisorosindon* $C_{16}H_9N_2O \cdot CH_3$, aus Methyl-β-naphtylamin (v. PECHMANN, HEINZE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1785; C. **97**. II. 485) und Nitrosophenol in alkoh. Lsg. wie I. dargestellt. Schwarze, metallglänzende, meist dendritisch vereinigte Krystalle aus der fuchsinroten Lsg. in Bzl.-Lg., F. 212—214°; Lsg. in konz. Schwefels. rotviolett, nach dem Verdünnen gelb. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{12}N_2O \cdot HCl$, fein krystallinisches braunviolett glänzendes Pulver aus verd. A. — Bromhydrat, $C_{17}H_{12}N_2O \cdot HBr$, graubraunes, krystallinisches Pulver. — Jodhydrat, bräunliches Krystallpulver aus verd. A. — Alle diese Salze werden von W. zerlegt. — *ms-Benzylisorosindon*, $C_{16}H_9N_2O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus dem Benzyl-$\beta$-naphtylamin von KOHLER (LIEBIG's Ann. **241** 99; C. **87**. 1349) u. Nitrosophenol bereitet; braunviolette Nädelchen aus der fuchsinroten Lsg. in 50%ig. A. oder Bzl.-Lg.; Lsg. in konz. Schwefels. blauviolett, F. 210°; geht bei der Einw. von $POCl_3$ + PCl_5 äufserst leicht in das 4-Chlorphenonaphtaxin (IV.) über, doch entsteht nebenher viel Harz. — *ms-β-Naphtylisorosindon*, $C_{16}H_9N_2O \cdot C_{10}H_7$, wurde aus Nitrosophenol u. β-Dinaphtylamin gewonnen; schwarze, metallglänzende Krystalle aus Pyridin; wl.; Lsg. in Pyridin oder A. rotviolett, in konz. Schwefels. tiefblauviolett, in konz. Salzsäure braun. — Chlorhydrat, $C_{26}H_{16}N_2O \cdot HCl$, braunes Pulver. — Bromhydrat, ockerfarbiges, krystallinisches Pulver. — Jodhydrat, grauschwarzes Pulver mit schwach grünlichem Schimmer. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2477—82. 24/10. [10/10.] Erlangen und Höchst a. M.) STELZNER.

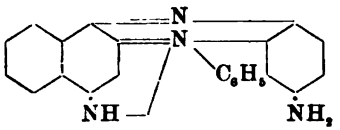
Otto Fischer und **Eduard Hepp**, *Über Oxyrosindone*. Durch Erhitzen der betreffenden Rosindulinsulfose. mit NaOH unter Druck sind bereits von den Vff. (LIEBIG's Ann. **286**. 217; C. **95**. II. 218) zwei isomere *Oxyrosindone* erhalten worden; ein drittes, als *Naphtosafranol* zu bezeichnendes Isomeres (I.) wurde als Spaltungsprod. des symm. Anilidophenylrosindulins (l. c.) und Bz^2-Amidophenylrosindulins (LIEBIG's Ann. **272**. 319; C. **93**. I. 475) von ihnen ebenfalls schon früher beobachtet. Die Äthyl- und Methyläther des Naphtosafranols existieren in zwei verschiedenen, wahrscheinlich physikalisch isomeren Formen; man kann sie durch Einw. von alkoh. Laugen auf Isorosindonjodalkylate (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 306; C. **98**. I. 715.

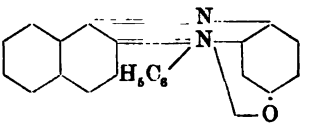
oder durch Behandeln von Naphtosafranol mit Jodalkyl und KOH in alkoh. Lsg. bei 100° unter Druck darstellen. — *Naphtosafranolmethyläther*, $C_{23}H_{16}N_2O_2$. Bronzeglänzende Blättchen (aus Bzl.-A.) vom F. 265° oder hochrote Nadeln bezw. Prismen (aus Pyridin) vom F. 308°; durch etwa zehnmaliges Umkrystallisieren aus Pyridin geht die erste Modifikation in die zweite über, welche in sd. Pyridin, Anisol oder ähnlichen Solvenzien ll., in A. oder Bzl. mit orangeroter Farbe jedoch wl. ist. —

I. 

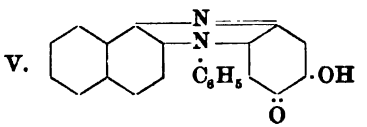
II. 

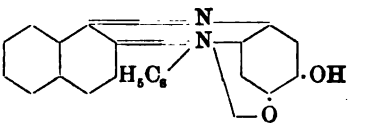
Naphtosafranoläthyläther, $C_{24}H_{18}N_2O_2$. Bronzeglänzende Blättchen (aus Bzl.) vom F. 265° oder hochrote, verfilzte Nadeln (aus Pyridin) vom F. 269°; auch hier geht die tiefer schmelzende Modifikation durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Pyridin in die höher schmelzende über. — *Isorosindonjodäthylat* (II.) wird wie die analoge Methylverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 306; C. **98**. I. 718) durch mehrstündiges

III. 

IV. 

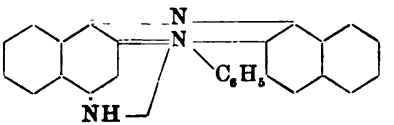
Erhitzen von Isorosindon mit C_2H_5J auf 100° gewonnen; metallisch glänzende Prismen; in verd. A. mit brauner Farbe l.; giebt bei der Einwirkung alkoh. NaOH den bronzeglänzenden Naphtosafranoläthyläther. — Kocht man das *Naphtophenosafranin* (III.) von KEHRMANN und SCHAPOSCHNIKOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1566; C. **97**. II. 352) anhaltend mit alkoh. KOH, so entsteht ebenfalls Naphtosafranol, welches bei der Alkylierung die obigen, bei 308° bezw. 269° schm. Äther ergab. — Die von den Vff. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2756; C. **97**. I. 46) durch Erhitzen von *Isorosindon* (IV.) mit stark konz. alkoh. Kali erhaltene und als ein Oxyisorosindon der Formel V., bezw. VI. aufgefaßte Substanz hat sich jetzt als identisch

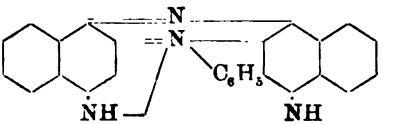
V. 

VI. 

mit dem Naphtosafranol (I.) erwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2482—85. 24/10. [10/10.] Erlangen und Höchst a/M.) STELZNER.

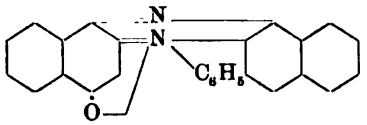
Otto Fischer und **Eduard Hepp**, *Synthese einiger Naphtinduline*. Die *Naphtinduline* bezeichnet man vorteilhaft als *Dinaphtoaposafranine*, wodurch ihre Beziehungen zu den Naphtosafraninen deutlicher hervortreten; demgemäfs wäre das einfachste *Naphtindulin* (I.) als Dinaphtoaposafranin, das *Naphtylrot* (II.) als Di-

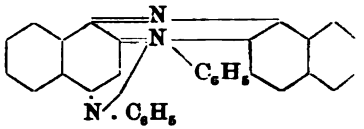
I. 

II. 

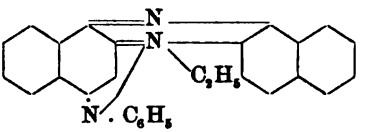
naphtosafranin, das *Rosonaphtindon* (III.) als Dinaphtoaposafranon anzusprechen. — Das *N-Phenylnaphtindulin (Dinaphtophenylaposafranin)* (IV.) ist bereits aus Benzolazo-α-dinaphtylamin, Nitroso-α-dinaphtylamin oder salzsaurem α-Amidoazonaphtalin

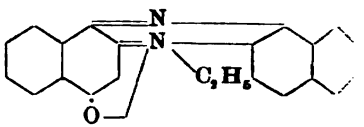
und Anilin erhalten worden (LIEBIG's Ann. **256**. 248; **262**. 240; C. **90**. I. 996; **91**. I. 800); man gewinnt diese und ähnliche Verbb. jedoch bequemer nach einem Verf., welches der Darst. der Phenylisorosinduline nachgebildet ist und in der Einw. von

III. 

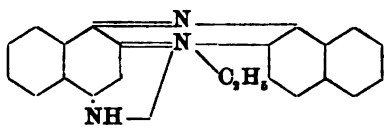
IV. 

Nitrosophenyl-α-naphtylamin auf Alkyl- bezw. Alphyl-β-naphtylamine besteht. — Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoh. NH_3 und Salmiak unter Druck geben die N-alphylierten Derivate unter Abspaltung des betreffenden aromatischen Amins in Naphtindulin über. — Dinaphtophenylaposafranin (IV.), nach der neuen Methode durch mehrstündiges Erwärmen von 14 g salzsaurem Nitrosophenyl-α-naphtylamin und 10 g Phenyl-β-naphtylamin in 400 ccm Eg. synthetisiert, kommt aus Bzl. oder Xylol in bronzeglänzenden, tief dunkelvioletten Blättchen vom F. 256°, aus Pyridin in mattgoldglänzenden, voluminösen Nadeln vom F. 268° heraus. — Chlorhydrat. Bronzeglänzende Kryställchen, in viel sd. W. mit violetter Farbe l. — Die Überführung von IV. in *Naphtindulin* (I.) liefs sich durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. der Phenylverb. mit 15—20 Mol.-Gew. alkoh. NH_3 auf 130—140° bewirken; die freie Base schied sich (vgl. LIEBIG's Ann. **272**. 332; C. **93**. I. 475) in grünglänzenden, fast schwarzen Spiefsen ab. — *ms-Äthyldinaphtophenylaposafranin* (V.) wurde aus salzsaurem Nitrosophenyl-α-naphtylamin und Äthyl-β-naphtylamin analog IV. dargestellt; fast schwarze, metallglänzende Prismen aus Pyridin; F. 25[illegible] bis 255°; swl. in A., leichter l. in Bzl.; Lsg. in konz. Schwefels. blau mit grünlichem Stich, in konz. Salzs. violett. — Chlorhydrat, $C_{28}H_{22}N_3Cl$. Grünschimmernde Nädelchen; wl. in k. W. — Beim 4—5-stünd. Erhitzen mit 10 Tln. konz. Salzs. auf 210° geht die Base unter Abspaltung von Anilin in *ms-Äthyldinaphtoaposafranon* (VI.)

V. 

VI. 

über, goldglänzende, in der Fl. lebhaft flimmernde Nadeln aus A. + W.; F. 247°; in A. zll. mit rosenroter Farbe u. feuerroter Fluoreszenz; die Lsg. in konz. Schwefels. ist dichroitisch, die blaue Fl. läfst rotes Licht durch; auf Zusatz von W. wird die Lsg. zunächst rot mit grüner Fluoreszenz und scheidet dann das Indon in rotgelben Flocken ab. — Chlorhydrat. Rote, konzentrisch gruppierte Krystalle; wl. in W.; wird durch sd. W. zerlegt; die rote alkoh. Lsg. wird auf Zusatz von konz. Salzs. gelb. — *ms-Äthyldinaphtoaposafranin* (VII.) wurde aus V. mittels alkoh. NH_3 und

VII. 

Salmiak bei 120—130° erhalten; l. sich in konz. Schwefels. rotstichig blau, auf Wasserzusatz gelbgrün, dann rot; die Salze l. sich leicht in W. und A. mit feurigroter Fluoreszenz, welche auf Zusatz von konz. Salzs. verschwindet, während die Lsg. rötlichgelb wird. — Chlorhydrat, $C_{22}H_{18}N_3Cl$. Grünlich schimmernde Prismen aus verd. A. — Nitrat. Konzentrisch gruppierte, rote Nadeln aus A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2485—89. 24/10. [10/10.] Erlangen und Höchst a/M.) STELZNER.

E. Wollny, *Untersuchungen über den Einfluſs der Behäufelungs- und der Kammkultur auf das Produktionsvermögen der Kulturpflanzen.* Die Behäufelungskultur ist nur auf bindigen, humosen, das W. gut zurückhaltenden Böden u. in einem feuchten Klima von günstiger Wirkung auf das Wachstum der Pflanzen; auf allen Bodenarten von geringer Wasserkapazität und in einem trockenen Klima drückt sie dagegen die Erträge der Nutzgewächse herab, weil den letzteren in dem Falle die zur normalen Entw. notwendigen Wassermengen nicht zur Verfügung stehen. Auf diesen Bodenarten ist die Eben- oder Flachkultur vorzuziehen. Einen günstigen Einfluſs übt die Behäufelung auf die Adventivwurzelb. u. die dadurch bedingte kräftigere Entw. des Wurzelgeflechtes aus. In dieser Beziehung treten indessen bei den verschiedenen Pflanzen nicht unwesentliche Unterschiede auf. Endlich darf der Vorteil der Behäufelung nicht unerwähnt bleiben, den dieselbe gewährt durch die damit verbundene Unkrautvertilgung, bezw. Lockerung der Ackererde. — Die Kammkultur besteht darin, daſs vor der Saat auf der Oberfläche des Ackerlandes Kämme mit breiter Krone aufgezogen und auf der Mittellinie letzterer die Samen oder Früchte der anzubauenden Pflanze entweder mit der Hand horstweise in gleichmäſsigen Abständen angelegt oder gedrillt werden. Haben die Pflanzen eine gewisse Entwickelungsstufe erreicht, so werden dieselben verzogen u. weiterhin flach behäufelt. Vergleichende Verss., welche vom Vf. mit Rüben auf einem tiefgründigen Boden (humoser Diluvialsand von 35 cm Mächtigkeit auf einem aus Glacialschotter bestehenden Untergrund) ausgeführt wurden, zeigten, daſs bei der Kamm- und Behäufelungskultur in feuchten u. nassen Jahren höhere Erträge als bei der Ebenkultur erzielt wurden, während sich bei vorwiegend trockener Witterung die Verhältnisse umgekehrt gestalteten. Ferner ergaben die Verss., daſs unter sonst günstigen Vegetationsbedingungen die Kammkultur der Behäufelungskultur entschieden vorzuziehen ist. Vf. führt diese Prävalenz des Kammbaues auf die mit demselben verbundene Vermehrung der den Pflanzen zur Verfügung gestellten lockeren Erdschicht als auch auf die länger andauernde Wirkung einer höheren Bodentemperatur zurück. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **41**. 165 bis 169. 19/10. München). HAEFCKE.

J. L. Beeson, *Salpeterstickstoff, gebildet durch Erbsen.* Ein Stück fruchtbares Ackerland wurde in sechs Teile geteilt. Ein Teil blieb vegetationslos, ein Teil wurde mit Erbsen, ein dritter mit Erbsen und Mais, ein vierter nur mit Mais, ein fünfter mit Baumwolle und ein sechster mit Sorghum bepflanzt. Es wurden Proben des Bodens der sechs Parzellen genommen und mit W. geschüttelt. Aus der Lsg. wurde der suspendierte Thon durch Chlornatrium gefällt, und der Salpeterstickstoff in der Lsg. wurde nach der Methode von TIEMANN und SCHULZE bestimmt. Ein Kilo des Bodens enthielt folgende Mengen Salpeterstickstoff in Milligrammen:

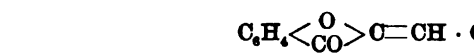
Ohne Vegetation	Erbsen, blühend	Erbsen, reif	Erbsen, seit 2 bis 3 Wochen abgestorben	Mais mit Erbsen, die seit 2 bis 3 Wochen abgestorben sind
1,01	3,333	8,670	10,510	7,503

Mais	Baumwolle	Sorghum
0,340	0,423	0,333.

Während die Pflanzen ohne Hülsenfrüchte dem Boden Salpeterstickstoff entzogen haben, vermehren die Erbsen den Salpeterstickstoff beträchtlich, u. diese Vermehrung bleibt noch bestehen, nachdem die Pflanzen selbst abgestorben sind, woraus hervorgeht, daſs die Mikroorganismen der Wurzel nicht mit der Pflanze absterben. Der Mais hat, wie aus der Differenz 10,510—7,503 hervorgeht, einen Teil des von den Mikroorganismen der Erbsen gebildeten Salpeterstickstoffs für sich verwendet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 793—95. Oktober. Georgia. Normal and Industrial College.) BODLÄNDER.

S. von Kostanecki, *Neue synthetische Versuche in der Flavongruppe.* Wie Vf. früher gezeigt hat, liefert das Dibromid des o-Oxybenzalacetophenons mit alkohol. Kalilauge Flavon:

Auf gleiche Weise stellt Vf. nun *2-Bromflavon* aus dem Dibromid des 5-Brom-2-oxybenzalacetophenons dar. Bei den Verss. aus dem Dibromid des 2-Oxypiperonalacetophenons das 3,4-Dioxyflavon zu gewinnen, entstand *Piperonalcumaranon*:



Ebenso lieferten die Dibromide des 2-Oxyanisalacetophenons und des Monomethylesters des Piperonalresacetophenons analoge Verbb. an Stelle von Flavonderivaten. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 403—4. Oktober. Bern.) Posner.

Karl Dieterich, *Über Halogeneiweifskörper, speziell Eigone.* In der von Harnack kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1938; C. **98**. II. 890) veröffentlichten Arbeit: Über das Verhalten des Schwefels im aschefreien Albumin etc. findet sich auf S. 1941, gelegentlich der kritischen Besprechung der bisher bekannt gewordenen Jodsubstitutionsprodd. des Eiweifses, folgender, auf die *Eigone* der Helfenberger Fabrik bezüglicher Passus: Solche Verbb. werden bereits auch technisch hergestellt; dazu gehören indes die Helfenberg'schen „Eigon"-Präparate nicht, obschon sie es zu sein behaupten. Nach meinen eigenen Unterss. enthalten sie weitaus den gröfsten Teil ihres Jods in lockerer Bindung als Jodwasserstoff, resp. Jodalkali und höchstens einen geringen Bruchteil in fester intramolekularer Bindung. — Der Vf. polemisiert nun gegen diese abfällige Beurteilung seiner Präparate unter dem Hinweis, dafs die Eigone allerdings bei der Dialyse, durch welche sie tiefergreifend zers. werden, Jod abgeben, nicht aber bei anderen chemischen Eingriffen, z. B. dem stundenlangen Kochen mit offizineller Lauge. — Ferner wendet sich der Vf. gegen die von Vaubel auf der Düsseldorfer Naturforscherversammlung gemachten Einwände bezw. seine Methode der J-Bestimmung in Eiweifskörpern, indem er betont, dafs sein Verfahren speziell für die Eigone ausgearbeitet wurde, und dafs es als das einzige, welches richtige Werte ergiebt, bei diesen Verbb. immer anzuwenden sei. (Pharm. Ztg. **41**. 724. 8/10. Helfenberg.) Stelzner.

Amé Pictet und **P. Crépieux**, *Über die Reduktion des Nikotyrins.* (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **6**. 393—95. — C. **98**. II. 787.) Posner.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Schattenstroh, *Über das Verhalten der gebräuchlichen Parfümierungsmittel des Wassergases gegenüber der Bodenabsorption.* Als eine der zahlreichen empfohlenen Sicherheitsvorrichtungen gegen Vergiftungen durch das ca. 40% CO enthaltende Wassergas gehört das Riechendmachen des letzteren. Als Mittel hierfür ist das Merkaptan und das Carbylamin angewendet worden. Das nicht seltene Vorkommen von Vergiftungen mit Leuchtgas infolge von Rohrbrüchen in den Strafsen u. Eindringen des Gases durch den Boden in bewohnte Räume (C. **83**. 716; Arch. Hyg. **1**. 210; C. **83**. 811) hat den Vf. veranlafst, obiger Frage näher zu treten. Das Merkaptan durchströmte bei den diesbezügl. Verss. die Bodenschichten unabsorbiert u. liefs sich durch seinen charakteristischen Geruch sofort erkennen, dagegen wurde das Carbylamin auch nach stundenlangem Durchleiten des Gases vollständig im Boden zurückgehalten. (Zu diesen Verss. dienten aus Grob-, Mittel-, Feinkies, Grob-, Mittel- und Feinsand

bestehende Bodenschichten.) Schon eine Bodenschicht von 1 m Länge vermochte die vollständige Absorption des Carbylamins zu bewirken. Aus hygienischen Rücksichten ist daher das letztere nicht im stande, das Merkaptan zu ersetzen. Ein von einer Wiener Firma zur Parfümierung von Wassergas angewendetes Carbylaminpräparat verhielt sich gleich dem aus Chlf., Amin, KHO im Laboratorium dargestellten. (Hygien. Rdsch. **8**. 817—19. Wien. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

Balland, *Über die Zusammensetzung und den Nährwert der einheimischen Bohnen.* Um den Nährwert französicher Bohnen, welche für den Armeebedarf benutzt werden sollen, festzustellen, und mit dem Nährwert ausländischer Bohnen zu vergleichen, hat Vf. eine Anzahl Proben, welche im Jahre 1897 in den Departements: Aube, Charente, Côte d'Or, Dordogne, Haute-Garonne, Gers, Loir-et-Cher, Lot-et-Charonne, Meuse, Nord, Pas-de-Calais, Hautes-Pyrenées, Saône-et-Loire, Tarn, Vendée u. Vienne gesammelt worden waren, analysiert. Das Resultat der Unterss. war, dafs die in Frankreich geernteten Bohnen denselben Nährwert wie die früher von der Armee benutzten ausländischen Bohnen besitzen. Als Grenzen der Zus. ergaben sich folgende Zahlen:

	Minimum		Maximum	
	normaler Zustand	trockener Zustand	normaler Zustand	trockener Zustand
Wasser	9,00	0,00	14,40	0,00
N-haltige Substanzen . .	17,02	19,61	22,70	25,80
Fette	1,10	1,26	1,90	2,16
Zucker und Stärke . . .	52,22	61,00	62,56	71,52
Cellulose	2,15	2,50	6,65	7,57
Asche	2,25	2,61	6,65	7,77

Das mittlere Gewicht von 100 Körnern schwankte zwischen 23,80 und 98,70 g, das Entschälen ergab 6,2—9,2 g Hülle und 93,8—90,8 g Kern. Die Zahlen sind wenig verschieden von den früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 120; C. **97**. II. 499) veröffentlichten Resultaten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 532—34. [10/10.*] HESSE.

W. Fresenius u. **J. Mayrhofer**, *Der Stärkesirup bei Zubereitung von Nahrungs- und Genufsmitteln.* Die Vff. fassen ihre Ansicht über die Verwendung des Stärkesirups wie folgt zusammen: 1. Der Anwendung des Stärkesirups bei Herstellung von Nahrungs- u. Genufsmitteln stehen hygienische Bedenken nicht entgegen. — 2. Eine Beanstandung eines Nahrungs- u. Genufsmittels wegen eines Gehalts an Stärkesirup ist nur mit besonderer Begründung berechtigt, wie zum Beispiel bei Wein, Bier, etc. der gesetzlichen Bestimmungen wegen. — 3. Bei vielen Prodd. läfst sich die Verwendung von Stärkesirup gar nicht umgehen, z. B. bei den sogen. Caramellen, Fondants, Pralinés. (Pharm. Centr.-H. **39**. 763. 20/10.) v. SODEN.

Bernhard Fischer, *Fälschungen in Deutschland.* (Jahresbericht des Chem. Unters.-Amts der Stadt Breslau für die Zeit vom 1/4. 96. bis 31/3. 97.) *Bier- und Bierdruckapparate.* Breslau hat eine lokale Verordnung über den Verkehr mit Bierdruckapp. erhalten. — *Branntwein.* Eine Mischung von Kümmel mit Rum wurde wegen Schmutzgehalts beanstandet. „Feiner, alter Kognak" war ein reines Kunstprod. — *Fleisch, Wurst.* Fleisch mit $>0{,}1\%$ SO_2 und Wurst, auch Speck wurden wegen Verderbnis beanstandet. In Zukunft soll der höchste zulässige Gehalt von SO_2 auf $0{,}06\%$, entspr. 1,2 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ pro Pfd. Fleisch herabgesetzt werden. Neuerdings wird auch gehacktes Pferdefleisch mit Na_2SO_3 konserviert. Pferdefleisch,

das, vielleicht wegen fäuliger Zers., die Glykogenrk. nicht mehr lieferte, wurde durch Analyse des Fettes als solches erkannt. Mit W. und Stärke verfälschtes Roßhackfleisch wurde nicht beobachtet. — *Brot, Mehl.* Graubrot zeigte höchstens 42%, Schwarzbrot höchstens 45,5% W., wie in früheren Jahren. — *Butter.* Die für städtischen Bedarf gelieferte Butter darf nicht >3% NaCl u. nicht >12% W. enthalten. Solche läßt sich leicht im regelmäßigem Betriebe darst., wenn man zunächst nur die ungesalzene Butter wäscht, dann gut ausknetet und, als letzte Operation erst salzt. Mit dem Butterrefraktometer von Zeiss hat Vf. nicht so gute Erfolge erzielt, wie andere Analytiker. Als Orientierungsprobe dient ihm das Reichert-Meissl'sche Verf. in der Modifikation von Leffmann-Beam, das mit Wollny's Verf. gut übereinstimmende Werte liefert. (Forts. folgt.) (Rev. intern. falsific. **11**. 145—50. Sept. bis Okt. Breslau.) Hefelmann.

A. Petermann, *Fälschungen in Belgien. Erschöpfter und gefärbter Kaffee.* Gegen die Färbung des Kaffees mit einer Fe-haltigen Farbe war nichts einzuwenden, da das Gesetz eine solche Schönung innerhalb gewisser Grenzen gestattet, wohl aber war der Kaffee zu beanstanden, weil derselbe nur 12,5% in W. l. Stoffe lieferte gegenüber 22—28% bei reinem Kaffee. (Rev. intern. falsific. **11**. 150. Sept. bis Okt. Gembloux.) Hefelmann.

A. Lam, *Fälschungen in Holland.* (Schluß von **98**. I. 1148). *Mehl.* Buchweizenmehl war mit Maismehl u. Kartoffelmehl, Weizenmehl mit Kartoffelmehl verfälscht. Kindermehl bestand nur aus Reismehl. — *Hefe* enthielt viel Kartoffel- u. Maisstärke. — *Backpulver* zeigte einen Gehalt von 5,11% Al_2O_3, entspr. 50% Alaun. — *Brot* war mit 20—191 mg Alaun pro 100 g versetzt. Der N-Gehalt der sogen. Wasserbrote betrug 0,36—1,54%, derjenige der sogen. Milchbrote 0,78—1,20%, woraus hervorgeht, daß bei letzteren nur wenig Milch zur Verwendung kommt. — *Gewürze.* Weißer Pfeffer war mit Reisschalen, Kartoffel- und Maismehl verfälscht, ebenso schwarzer Pfeffer, der außerdem durch erdige Teile stark verunreinigt war. Zimmt war stark sandhaltig, ebenso Gewürznelken und Mischgewürz. Muskatnuspulver war verschimmelt u. enthielt ranziges Fett. Safran war mit Kalendulablüten vermischt und durch Erythrosin geschönt oder außerdem mit Gips und Baryt beschwert. — *Thee* war teilweise erschöpft. — In mit Zucker gerösteten *Kaffee*proben war Rohrzucker nachzuweisen. — *Puderkakao* war zuweilen durch Ocker gefärbt, durch Ranzigkeit verdorben oder stark mit Alkali aufgeschlossen. — *Milchzucker* enthielt 0,02% ZnO. — *Dampfäpfel* ergaben Spuren von Zn. — *Konserven.* Bohnenkonserven, die in Buttersäuregärung übergegangen waren, enthielten auf 100 g feste Stoffe 49 mg SnO_2, außerdem Spuren Cu u. Pb. — Ein *Milchpulver* war offenbar aus Zentrifugenmagermilch bereitet und enthielt nur 0,44% Fett, so daß die nach Vorschrift daraus hergestellte Milch nur 0,07% Fett zeigte. — *Essig* hatte häufiger nur 1,8—2,5% Essigs., ferner Essigälchen oder war durch Verd. aus Holzessig dargestellt. — Lakritzensaft war verschimmelt u. Cu-haltig. — *Kochsalz*: mit 2,13% Na_2SO_4 verunreinigt. — *Gewürzbrot* enthielt 312—487 mg Alaun in 100 g. (Rev. intern. falsific. **11**. 151—55. Sept. bis Okt. Rotterdam. Städt. Lab.) Hefelmann.

G. Ambühl, *Fälschungen in der Schweiz. Milch* zeigte die üblichen Zusätze u. Verunreinigungen durch Schmutz. — *Butter* war mit Margarine verfälscht, durch Ranzigkeit und Schimmel verdorben, am Licht zers. und durch W. gestreckt. — *Schmalz.* Amerikanisches Schmalz enthielt Baumwollsamenöl. — *Olivenöl* u. *Sesamöl* waren mit Baumwollsamenöl verfälscht. — *Käse.* Als Romadour war gewöhnlicher Limburger Käse verkauft worden. — *Brot.* Die sogen. Brotkrankheit, die sich durch Feucht- u. Fettigwerden der Krume manifestiert, trat einige Male auf. Gegen diese bakterielle Infektion hilft nur gründliche Desinfektion der Bäckereien mit h. Lauge. *Fleisch*, das phosphoreszierte, wurde öfters beobachtet. Amerikanisches Schweine-

fleisch u. verdorbener Schinken gleicher Herkunft wurden wegen B_2O_3-Gehalts beanstandet. — *Wurst* war verdorben, auch häufig mit grofsen Mengen Mehl versetzt. — *Honig*: mit Rohrzuckersirup gestreckt. — *Grüne Gemüse* aus Italien: verdorben. — *Getrocknete Früchte*. Äpfelschnitten waren stark Zn-haltig, Feigen zu stark getrocknet und mit Milben durchsetzt. — *Weine* waren verd. oder gallisiert, falsch deklariert, essigstichig, verdorben, gegipst, mit Salicyls. konserviert, H_2S-haltig, Trockenbeerweine, minderwertig oder reine Kunstweine (Medizinalsüfsweine). Falsche Deklaration war besonders bei Tessiner Weinen u. Malagaweinen zu bemängeln. — *Biere* zeigten zu hohen Essigs.-Gehalt, Trübungen und zu schwache Vorgärung (35,4%). Ein in völliger Essigs.-Gärung begriffenes Bier ergab binnen 24 Stdn. eine Zunahme des Essigs.-Gehaltes um 0,48%. — *Limonade*. Gute Handelsware soll 6—7% Extrakt und 0,15% S., als Weins. berechnet, zeigen. — *Küchengeschirre*. Verzinnungen zeigten bis 35% Pb. — *Tartatan* war mit Schweinfurter Grün gefärbt u. gab beim Zerreifsen grüne Staubwolken. — *Futtermehle* aus Ungarn u. Galizien waren stark mit Tilletia Caries verunreinigt u. wirkten giftig auf das Vieh. — Als *Knochenöl* für Maschinen wurden ranzige und Mineralöl enthaltende Prodd. verkauft. — *Toiletteseife* war mit Stärke verfälscht, *Parfumerien* stark verd. u. falsch deklariert. (Rev. intern. falsific. **11**. 155—57. Sept. bis Okt. St. Gallen. Kantonslab.) HEFELMANN.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Florence, *Darstellung mikroskopischer Krystalle in Lötrohrperlen (Mit 4 Tafeln und 12 Figuren)*. Krystalle, welche in der Borax-, bez. Phosphorsalzperle entstehen, wurden bereits von ROSE und später von WUNDER untersucht und beschrieben, doch wurde dieser Weg zur Diagnostik der Metalloxyde zunächst nicht weiter ausgebaut. Da diese trockene Methode mit jedem einigermafsen brauchbaren Lötrohrkasten durchführbar ist, und sich der Untersuchende bei ihr von den vielen, nicht leicht rein erhaltbaren flüssigen Reagenzien befreit sieht, so kam zunächst H. E. BAUER in Jaguary (São Paulo) auf den Gedanken, sie weiter auszubauen und namentlich für die Erkennung der in den Edelerden enthaltenen, technisch hochwichtigen Inkandescenzoxyde zu verwenden. BAUER's Tod verhinderte den Abschlufs der Unterss., welche vom Vf. weiter ausgedehnt und samt BAUER's Resultaten jetzt veröffentlicht werden. An dieser Stelle können blofs der Gang der Unters. skizziert und die untersuchten Oxyde aufgezählt werden, während wegen der Details und der von E. HUSSAK herrührenden krystallographischen Angaben auf das Original verwiesen werden mufs. Der F. des Perlenmateriales wird erniedrigt und damit die Anwendbarkeit der Methode ausgedehnt durch Verwendung von Kalium-Natrium-Biborat an Stelle des Borax und durch Zusatz von Bleioxyd. Zur Verwendung gelangen kreisrunde, ca. 3 mm Durchmesser erreichende Schlingen von 0,25 mm starkem Platindraht. Man nimmt von dem Perlenmaterial so viel in die Schlinge, dafs eine fast kugelrunde Perle entsteht, und setzt so viel Bleioxyd zu, dafs nach dem Erkalten der Perle keine Trübung entsteht. Die Kaliumnatriumboratperle mit Bleioxyd ist in der Hitze blutrot und wird beim Erkalten grünlichgelb, schliefslich smaragdgrün. Die Phosphorsalzperle ist heifs und kalt farblos. Beim Auflösen des Bleioxyds wende man eine möglichst reine Oxydationsflamme an, weil die Reduktionsflamme das Bleioxyd reduziert, und das Blei die Schlinge abschmilzt. Zur Unters. der Perle u. Mkr. drückt man dieselbe zwischen 2 Objektträgern glatt, die so entstehende Scheibe hat einen Durchmesser von 6—8 mm. Zur Herstellung des Kaliumnatriumborates löst man 2 gleiche Teile reiner Bors. in möglichst wenig h. W., neutralisiert den einen mit Natrium-, den anderen mit Kaliumcarbonat, vereinigt beide Fll. und dampft sie über dem Wasserbade ein. Die für die Krystallb. geeignete Temperatur und die Menge der aufzulösenden Substanz sind in jedem Falle auszuprobieren. Die fertigen Perlen kann

man mit Deckglas und Kanadabalsam präparieren, auch ist es wegen entstehender Undurchsichtigkeit oder Reichlichkeit der Ausscheidungen oft praktisch, die Kryställchen durch Auflösen der Perle in mit Salpeters. schwach angesäuertem W. zu isolieren. Bei 260 Gewichtsteilen Bleioxyd auf 100 des Doppelborates erstarrt die Perle zu einem klaren Glas, während 100 Gewichtsteile Phosphorsalz nur 80 Bleioxyd aufnehmen. Beschrieben und genauer untersucht wurden die Ausscheidungen von: Calciumoxyd, Bariumoxyd, Strontiumoxyd, Magnesiumoxyd, Thonerde, Chromoxyd, Beryllerde, Thorerde, Zirkonerde, Yttererde, Erbiumoxyd, Ceroxyd, Lanthan- und Didymoxyd, Titans., Tantal- und Niobs., Zinkoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxyd, Uranoxyd, Kadmiumoxyd, Zinkoxyd, Antimons. An 24 Beispielen von natürlichen Mineralien weist Vf. schliefslich nach, dafs die Krystallrkk. der Körper in den Lötrohrperlen in der That dem Mineralanalytiker von praktischem Nutzen sein können. (Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 102—46. São Paulo.) HAZARD.

W. E. Hidden und **J. H. Pratt**, *Zirkonzwillinge aus Nordcarolina.* In der Meredeth Freeman Zircon-Mine, Henderson County, Nordcarolina, wurden kreuzförmige Zirkonzwillinge gefunden, an denen sich die Pyramidenflächen (111), (553), (221), (331) sowie (774) als Zwillingsebenen konstatieren liefsen, während bis jetzt nur (101) als solche bekannt war. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **6**. 323—26.) HAZARD.

R. Brauns, *Diopsid (Salit) als Verwitterungsprodukt in Paläopikrit von Medenbach bei Herborn. (Mit 2 Tafeln und 2 Figuren.)* Unter den von Olivin herzuleitenden Neubb. sind Mineralien der Pyroxengruppe bis jetzt selten beobachtet worden. Vf. fand Salit mit wenig Serpentin u. Kalkspat auf Klüften des Paläopikrits und in mikroskopisch kleinen Kryställchen in dem Gestein selbst. Das Mineral ist derb, licht- oder gelblichgrau, an der Oberfläche matt, scheinbar erdig und bildet verworren faserige, tremolitähnliche Aggregate. D. 3,31. Deutliche prismatische Spaltbarkeit, starke Doppelbrechung, Aufschäumen vor dem Lötrohr. NOACK's Analysenbefund ist unten angegeben und führt auf die Formel $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$. Der Paleopikrit bietet bis auf den relativen Plagioklasreichtum nichts Besonderes, es haben sich in ihm Olivin, Feldspat, Augit nach einander ausgeschieden, daneben sind Ilmenit u. Magneteisen primäre Gemengteile. Die Begrenzung der Mineralindividuen läfst darauf schliefsen, dafs in dem Gestein zersetzte Glassubstanz vorhanden ist. In dem aus der Zers. hervorgegangenen Serpentin des Gesteines findet sich nun auch Salit in farblosen, spiefsigen, schwertförmigen, lanzettlichen bis rhombischen Formen. Dafs dieser Salit sekundärer Natur ist, ergiebt sich daraus, dafs er nur im Serpentin, nie im frischen Olivin auftritt. Er ist, ebenso wie der Serpentin, Tremolit, Granat und andere im Paläopikrit auftretende Neubb., durch die Einw. wss. Lsgg. auf die Mineralien des Gesteins entstanden u. mag sein Hauptmaterial dem Olivin, daneben aber auch z. Tl. dem Plagioklas entnommen haben.

SiO_2	FeO	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	Summe
55,56	3,65	Sp.	—	24,51	15,58	99,30

(N. Jahrb. f. Mineral **1898**. II. 79—88.) HAZARD.

H. Gemböck, *Über den Andalusit vom Montavon in Vorarlberg.* Die untersuchten Säulen waren ziemlich reich an leider schlecht spiegelnden Flächen, ihre Farbe war teils rötlich, teils licht- bis dunkelgrün, aber auch blau und schwarz. Härte 3—7 je nach dem Grad der Umwandlung, welche Nakrit, Muscovit u. Chlorit liefert. Mit Glimmer und Cyanit ist das in den Quarzlinsen des Glimmerschiefers konkordant der Schieferung auftretende Mineral primär verwachsen. Als Begleiter sind zu nennen: Cordierit-Pinit, Magnetit, Buchholzit, Epidot und Bergkrystall. Granat findet sich nur als zufälliger, nicht als wesentlicher Bestandteil in dem Gesteine. Als neue Andalusitfundorte sind das Ötz-, Pitz- u. Stubaithal aufzuführen. (N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 89—98. Innsbruck.) HAZARD.

E. Hussak, *Über eine merkwürdige Umwandlung und sekundäre Zwillingsbildung des Brookits vom Rio Cipó, Minas Geraes, Brasilien. (Mit einer Tafel.)* Vf. fand in den diamantführenden Sanden des Rio Cipó bei Diamantina zahlreiche Brookite, dieselben waren zumeist durchsichtig, von dunkelbrauner Farbe und einschlufsfrei, daneben aber liefs sich eine von aufsen nach innen fortschreitende wolkige Trübung konstatieren, die sich bis zu vollständig getrübten, hell lederbraunen, undurchsichtigen Individuen verfolgen liefs. Dünnschliffe der letzteren liefsen bei gekreuzten Nikols eine auffallende Zwillingslamellierung, die mit der Trübung zusammenhängt, u. starke Doppelbrechung erkennen. Dafs hier keine Hydratisierung vorliegt, beweist der gefundene Wassergehalt von 1,05%, es ist aber auch an keine Paramorphose in Rutil zu denken, da sich die D. (frisch 4,194, getrübt 4,200) kaum ändert, doch gestattet sich Vf. nicht, eine Vermutung über die wahre Natur der Umwandlung zu äufsern. (N. Jahrb. f. Mineral **1898**. II. 99—101.) HAZARD.

O. Majorana, *Über die Darstellung von Diamant.* MOISSAN führte amorphen Kohlenstoff durch Einw. von starkem Druck u. hoher Temperatur in Diamant über. Um diese Umwandlung direkter zu bewerkstelligen konstruierte Vf. einen App., in dem 2 g amorpher Kohlenstoff (das zu elektrischen Bogenlampen benutzte Material) durch den elektrischen Strom stark erhitzt und dann durch explosible Stoffe einem Druck von bis zu 5000 Atmosphären ausgesetzt werden konnten. Die auf ca. 4000° C. erhitzte und dem hohen Druck unterworfene Kohle war kompakter, ihre D. stieg in einem Falle von 1,52 auf 2,28, aus dem nach Behandlung mit SS. verbleibenden Rückstand wurden durch Methylenjodid die schwersten Teilchen isoliert. Dieselben waren meist opak, einzelne waren auch durchsichtig, isotrop, polierten Korund, zeigten Andeutung von Würfelform, lösten sich nicht in SS., kurz sie verhielten sich wie Diamant. Luftzutritt beim Erhitzen schien der Diamantb. günstig zu sein. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **6**. 141—47. 1897; N. Jahrb. f. Mineral **1898**. II. 188—89. Ref. BAUER.) HAZARD.

Hj. Sjögren, *Über die Krystallform und chemische Zusammensetzung des Boulangerit.* Vom Stegort in der Salagrube stammende, feinstrahlige bis faserige und filzige, in grofskrystallinischem Kalkspat eingewachsene MM. von Boulangerit ergaben beim Auflösen des Kalkspates nadelförmige Säulchen, die in der Prismenzone deutliche Flächen erkennen liefsen, und bei denen Endflächen ebenfalls angedeutet waren. Die Messungen führten auf das rhombische System und auf Isomorphie mit dem Diaphorit, 0,5527 : 1 : 0,7478 (gegen 0,4919 : 1 : 0,7346 beim Diaphorit). R. MAUZELIUS erhielt $D^{16,5}$. 6,185 und die unter I. angegebene Zus., während unter II. die von der Formel $Pb^6Sb^4S^{11}$ geforderten Werte angegeben sind.

Pb	Ag	Zn	Sb	S	Unl. (Silikat)	Summe
55,22	Sp.	0,06	25,54	18,91	0,23	99,96
55,5	—	—	25,6	18,9	—	100,00

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **19**. 153; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 191—92. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

J. Fromme, *Quellsatzsäure als färbender Bestandteil eines Kalkspates aus dem Radauthale.* Ein als Kluftausfüllung in vollständig verwittertem Gabbro des Radauthales im Harz auftretender Kalkspat von kastanienbrauner, bis wein- oder honiggelber Farbe wird durch Quellsatz s. u. zwar durch deren Calciumsalz gefärbt. Über dem Gestein befindet sich eine Humusschicht mit Buchenbestand. Die atmosphärischen Ndd. treten beim Durchrieseln der Humusdecke mit Huminstoffen, darunter Quellsatzs. in Verb. u. dann den Weg durch das Gestein an. Dieses unterliegt an den berieselten Stellen einer fortwährenden Zers. und giebt hierbei reichlich Kalk ab. Trifft nun quellsatzsaures Ammon mit einer Lsg. von Calciumdicarbonat zusammen,

so findet eine Umsetzung zu Ammoniumdicarbonat und quellsatzsaurem Calcium statt, das bei der Krystallisation von Kalkspat aufgenommen wird und diesen färbt. (10. Jahresbericht des Vereins für Naturwissenschaft zu Braunschweig **1897**. 104—13; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 195. Ref. BRAUNS.) HAZARD.

G. T. Prior, *Chemische Zusammensetzung des Zirkelits.* Im Anschluſs an eine frühere Mitteilung (vergl. C. **97**. I. 1107) wird eine erneute genaue Analyse gegeben. D^{17}. 4,741.

ZrO_2	TiO_2	ThO_2	Ce_2O_3	Y_2O_3 (?)	UO_2
52,89	14,95	7,31	2,52	0,21	1,40

FeO	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
7,72	10,79	0,22	1,02	99,03.

Dieser Zus. entspricht die Formel $RO \cdot 2(ZrTiTh)O_2$. (Min. Magaz. London **11**. 180—83. London 1897; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 196. Ref. BUSZ.) HAZARD.

F. Becke, *Über Zonenstruktur bei Feldspaten.* Von Ausnahmsfällen abgesehen, wird bei den Plagioklasen von Erstarrungsgesteinen ein anorthitreicherer Kern von plagioklasreicheren Hüllen umgeben, welche Regel zu den von JOLY bestimmten Schmelzpunkten der Feldspate in Beziehung steht. Die stetige Zonenfolge tritt namentlich in den äuſsersten Schichten der Plagioklase deutlich auf, geht aber selten über ein Glied Ab_5An bis Ab_6An hinaus, weil im Magmarest durch Auskrystallisieren der Plagioklase nicht nur Na, sondern auch K sich anreichert, wodurch zum Schluſs die Sättigung für Anorthoklasmischungen erreicht wird. — In krystallinen Schiefern findet sich in weiter Verbreitung eine Zonenstruktur, die von der eben beschriebenen total verschieden ist. Die Zonen sind nicht scharf abgesetzt, zeigen nie deutliche Krystallformen an, mehrfacher Wechsel fehlt. Der Unterschied zwischen Kern und Hülle ist gewöhnlich klein. Aus den optischen Erscheinungen ist aber zu entnehmen, daſs die Hülle anorthitreicher ist, als der Kern (Zentralgneiſs der Zillerthaler Hauptkette: Kern $Ab_{95}An_5$, Hülle $Ab_{87}An_{13}$; Granitgneiſs von Aufhofen bei Bruneck: Kern: $Ab_{80}An_{20}$, Hülle $Ab_{70}An_{30}$). Die Erscheinung ist in krystallinen Schiefern, namentlich in solchen mit ausgeprägter Krystallisationsschieferung sehr häufige. Gesteine, deren Feldspate diese Zonenstruktur zeigen, müssen dieselbe auf andere Weise erhalten haben, als die Erstarrungsgesteine, in ihnen kann auch der Grad des Idiomorphismus der Gemengteile nicht durch Altersunterschiede bedingt sein. (Sitzungsber. d. deutsch. naturw.-med. Ver. „Lotos“ in Prag **1897**. Nr. 3; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 197—98. Ref. BECKE.) HAZARD.

L. Duparc und **F. Pearce**, *Die Anwendung von Schnitten in bestimmten Zonen zur Bestimmung der Feldspate.* Die Vff. haben die Lage der Auslöschungsrichtungen studiert, welche bei Plagioklasdoppelzwillingen (1,1′ und 2,2′ nach dem Albitgesetz, 1, 2 und 1′, 2′ nach dem Karlsbader Gesetz verbunden) in Schnitten zweier Zonen auftreten, deren Zonenaxen parallel (010) und senkrecht zu c, ferner parallel der c-Axe verlaufen. Die den MICHEL-LÉVY'schen Stereogrammen entnommenen Auslöschungsschiefen werden in Kurven zur Darst. gebracht, aus denen sich ergiebt, daſs eine Unterscheidung gewisser Gruppen von Plagioklasen mit Hilfe jener Zonen möglich ist. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **3**. 1—8; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 198—99. Ref. BECKE; 235—36. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

J. P. O'Reilly, *Über die Glimmer des Three Rock Mountain, Co. Dublin.* Der Glimmer des untersuchten Granits besitzt Perlmutterglanz und zeigt in gröſseren Stücken eine zonare Struktur, die durch Einlagerungen bronzefarbener oder brauner Flecken bedingt ist. Das farblose und braune Material wurde voneinander getrennt, für ersteres erhielt ROBERTSON die unter 1. angegebene Zus. Die dunklen Teile

wurden mit HCl behandelt, wobei sich die farbige Substanz löste, u. weifser Glimmer zurückblieb, es ergab sich in HCl unl. Rückstand 45,14%, Eisenoxyd mit Spuren von Mn 45,14%, Kupferoxydul 9,78%. Andere Bestimmungen lieferten 22,5% Cu_2O, 13,7% Alkalien und 25,35% Fe_2O, so dafs also Cu und Fe in den dunklen Flecken in wechselnden Verhältnissen vorkommen. Die reichliche Cu_2O-Menge im Glimmer ist auffallend und dürfte Beimengungen der dunklen Substanz, die vielleicht als Tenorit oder Melaconit anzusprechen ist, zuzuschreiben sein. Unter 2. ist anhangsweise die Zus. des ebenfalls kupferhaltigen Glimmers von Glencullen, Co. Wicklow, den DARLING analysierte, angegeben:

	SiO_2	Cu_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO
1.	39,414	3,654	33,738	1,418	1,244	1,344	0,955
2.	42,99	0,10	34,44	—	0,06	0,77	0,54

	Li_2O	Na_2O	K_2O	FeO	Glühverlust, bezw. H_2O	Summe
1.	0,642	2,675	9,430	—	4,710	99,224
2.	—	Sp.	13,27	2,69	5,05	99,91.

(Min. Magaz. London **11**. 199—210. London 1897; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 199—200. Ref. BUSZ.) HAZARD.

Hj. Sjögren, *Über den Retzian und seine Zusammensetzung.* Die frühere Mitteilung (N. Jahrb. f. Mineral. **1896**. II. 35) wird in einigen Punkten ergänzt. Die Analyse hatte 10,3% unbestimmt gelassen, die sich nun als seltene Erden, wahrscheinlich Ytererden, ergeben. Bei dem eingeschlagenen Gang der Analyse kann auch noch das gefundene MnO und CaO seltene Erden enthalten. Die Analyse, die zur Aufstellung einer Formel nicht verwendbar ist, würde nunmehr lauten:

As_2O_5	Seltene Erden*)	PbO	FeO	MgO	CaO	MnO	SiO_2	H_2O	Unl.	Summe
24,4	10,3	0,2	1,7	2,7	19,2	30,2	0,5	8,4	4,3	101,9.

*) Molekulargewicht etwa 250.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **19**. 106; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 209—10. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

G. H. Elridge, *Die Uintait-(Gilsonit)-lager von Utah.* BLAKE bezeichnete als Uintait eine Asphaltart aus den Uintabergen in Utah, die sich vom Albertit und Grahamit durch braunen oder rötlichbraunen Strich, Härte 2—2½ und D. 1,065 bis 1,070 unterscheidet, sich in warmem Terpentinöl leicht, in A. aber nur zum Teil l. DAY fand 54,46 flüchtige Bestandteile, 43,43 Rückstand, 0,10 Asche. Die Elementarbestandteile sind:

C	H	S	O + N	Asche
88,30	9,96	1,32	0,32	0,10

Nach DAY liegt ein Gemenge von KW-stoffen der Paraffinreihe und wahrscheinlich auch der Naphtenreihe vor. Die M. erfüllt in den Tertiärschichten der zentralen Teile des Uintabeckens Spalten, die durch das Niederbiegen der in der grofsen Synklinalfalte jenes Beckens eingeschlossenen Gesteine entstanden sind. In der den Gilsonitdistrikt umgebenden Gegend kommen Elaterit, Wurtzilit, Ozokerit und ähnliche Mineralien vor. Die Uintaitgänge variieren zwischen 1 Zoll u. 18 Fufs Mächtigkeit. In manchen Fällen imprägniert das kohlige Material die Nachbargesteine bis auf 6—24 Zoll vom Salband aus. Es wird angenommen, dafs die M. von unten her in die Klüfte eingedrungen ist. (Annual Report of the U. S. Geological Survey **17**. 909—49. 1896; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 211—12. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

A. Gmehling, *Über die Goldlagerstätten von Coolgardie (Westaustralien).* Das Gold findet sich weniger reichlich, als vielfach angenommen, auf Gängen, in den

sogen. Cementen und in Alluvionen. Die Gänge sind Quarzgänge, welche im Granit, Diorit und den alten Sedimentschichten ganz unregelmäfsig streichen, sich vielfach verdrücken, zerschlagen, wieder anschwellen u. gar keinen Zusammenhang zwischen Erzführung und sonstigem Verhalten erkennen lassen. Die Goldführung ist so unregelmäfsig, dafs keinerlei Wertbeurteilung möglich ist. Die Cemente sind Konglomerate und Sandsteine, die 50 Acres einnehmen und flötzartig in bis zu 6 m Mächtigkeit meist dem Granit auflagern. Der Goldgehalt ist ganz ungleich, doch dürfte die Hälfte der Cementmassen, in denen Vf. Zersetzungsprodd. von Dioriten sieht, den Abbau lohnen lassen. Goldführende Alluvionen sind bei unregelmäfsiger Verbreitung häufig und zuweilen eine ausgiebige Goldquelle. Die Goldproduktion leidet schwer unter Wassermangel. (Österr. Z. Berg-Hütt. **1897**. Nr. 31; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 263—64. Ref. KATZER.) HAZARD.

P. J. Holmquist, *Synthetische Studien über die Perowskit- und Pyrochlormineralien.* Vf. hat bei seinen synthetischen Verss. eine Reihe gut krystallisierter Substanzen dargestellt, welche teils sowohl in krystallographischer wie in chemischer Hinsicht den natürlichen Perowskit- und Pyrochlormineralien sehr nahe stehen, teils einfache Kalk- und Natronsalze sind, die in der Natur nicht vorkommen, aber durch ihre optischen Anomalien den natürlichen Perowskit- und Dysanalytmineralien ähneln. — $NaNbO_3$ wurde durch Zusammenschmelzen von Niobs., Soda und Fluornatrium erhalten und bildet in W. u. SS. unl., reguläre Würfel mit anomaler Doppelbrechung. — $Na_2O \cdot 3TiO_2$ bildet rhombische Nadeln, die bei heller Rotglut schmelzen und durch sd. konz. H_2SO_4 zers. werden. — $CaTiO_3$ (Perowskit) wurde in Würfeln und Oktaedern mit denselben optischen Anomalien wie das natürliche Mineral erhalten, und zwar durch Fällen einer glutflüssigen Lsg. von Calciumcarbonat in Alkalicarbonat mit einer Titansäure-Alkalischmelzung. In derselben Weise wurden Ca-Salze von Niob- und Tantals., z. B. $2CaO \cdot Ta_2O_5$ erhalten. — Reines Kalkpyrochlor, $NaCaNbO_6F$, wurde durch Schmelzen von Kalk, Niobs. u. Fluornatrium erhalten. Farblose Oktaeder bis zu 5 mm Kantenlänge, D. 4,196—4,341. Brechungsindex 2,148—2,150 (Na-Licht). Bei Verwendung unreiner Niobs. wurden braune Oktaeder mit den physikalischen Eigenschaften des natürlichen Pyrochlors erhalten; dieselben war viel komplizierter zusammengesetzt als das Kalkpyrochlor. Durch Ersetzen eines Teiles des Kalkes durch Ceroxyd wurde ein Koppit-ähnliches, gut krystallisiertes Pyrochlor erhalten, durch Zusatz von Uranoxyd ein Hatchettolitartiges. (Bull. of the geol. Inst. of Upsala **3**. No. 5. 88 Seiten; Z. anorg. Ch. **18**. 84—85. 8/10. Ref. W. PALMAER.) MEYER.

B. Hasselberg, *Zur chemischen Konstitution des Rutils.* Vf. hat bei Unters. von Rutil von zwölf verschiedenen Fundorten Europas u. Amerikas spektroskopisch in 11 Fällen Vanadium nachgewiesen, in mehreren daneben Chrom. A. E. NORDENSKJÖLD hat das Resultat durch chemische Analysen bestätigt. (Bihang till Vet. Akad. Handl. **23**. Abt. 1. No. 3. 8 Seiten. Stockholm 1897; Z. anorg. Ch. **18**. 85. 8/10. Ref. W. PALMAER.) MEYER.

B. Hasselberg, *Über das Vorkommen des Vanadins in den skandinavischen Rutilarten.* Vf. hat spektroskopisch die Anwesenheit von Vanadium in einem norwegischen u. einem schwedischen Rutil nachgewiesen; letzterer enthielt auch Chrom. (Bihang till Vet. Akad. Handl. **22**. Abt. 1. No. 7. 7 Seiten. Stockholm 1897; Z. anorg. Ch. **18**. 85. 8/10. Ref. W. PALMAER.) MEYER.

H. W. Turner, *Beiträge zur Geologie der Sierra Nevada. Mariposit* war der Name, welchen SILLIMAN dem für die Goldquarze des Mutterganges in den Grafschaften Tuolumne und Mariposa in Kalifornien höchst charakteristischen, grünen, glimmerartigen Minerale gegeben hatte. In der Josephine Mine, nahe Beau Valley,

finden sich sowohl weiſse, als grüne Stücke, die in Dünnschliffen beide nicht pleochroitisch sind u. nahezu weiſs erscheinen. Sie geben glänzende Polarisationsfarben u. löschen nahezu oder genau parallel den sie zusammensetzenden Fasern aus. Die grüne Varietät hat die Zus. 1, die weiſse 2. Beide Analysen führen auf keine definitive Formel, weisen aber auf eine pinitähnliche Zus. hin. Das grüne Mineral hat $D^{29,5}$. 2,817, das weiſse $D^{28,5}$. 2,787.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	$(LiNa)_2O$	H_2O [1])
1.	55,35	0,18	25,62	0,18	0,63	0,92	0,07	3,25	9,29	0,12	4,52
2.	56,79		25,29	—	1,59	—	0,07	3,29	8,92	0,17 [2])	4,72.

[1]) Kein W. entweicht unter 300°. — [2]) Mit etwas K_2O.

(Annual Report U. S. Geological Survey **17**. 678—79. 1896. Washington; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 200. Ref. Bayley.) Hazard.

T. G. Bonney, *Über den Ofenstein nahe bei Zinal, Canton Valais.* Oberhalb Zinal, nahe dem Fuſspfad nach der Arpitetta-Alp, ist ein kleiner Steinbruch, in dem Ofenstein unter grünem Schiefer und schieferigem, durch Streckung abgeändertem Serpentin bloſsgelegt ist. Nach der mikroskopischen und chemischen Unters. ist der Ofenstein ein Gemenge von ungefähr gleichen Teilen Talk, Tremolit und Chlorit u. bestätigt, daſs Talkschiefer als Endprod. dynamischer Metamorphose von Serpentin, in zweiter Reihe von Peridotit auftreten kann. Daneben ergiebt die Unters., daſs der mehrfach in alpinem Serpentin nachgewiesene Nickelgehalt auf die Anwesenheit von Genthit und verwandten Mineralien zurückzuführen ist. Von den sehr verbreiteten grünen Schiefern sind der Ofenstein und der Serpentin so verschieden, daſs ihnen nicht einerlei Ursprung zugeschrieben werden darf. (Geological Magazine **1897**. 110—16; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 247—48. Ref. Behrens.) Hazard.

A. Wichmann, *Petrographische Studien über den Indischen Archipel.* Auf der Insel Banua Wuhu tritt Hornblendeandesitbimsstein auf. Derselbe ist fast schneeweiſs, mit Einsprenglingen von grüner Hornblende, durch Sprünge u. Glaseinschlüsse trübe erscheinendem Plagioklas, sehr wenig Augit und Erz, während die Grundmasse ein farbloses Glas ist. Die *Hornblende* wurde gleich dem Glas beim Glühen braun, doch blieb diese Dunkelfärbung beim Glühen im Wasserstoffstrome aus, beruht also auf dem Übergange des Ferrosilikates in das Ferrisilikat. Es ist also die Braunfärbung ebenso wie die Opacitbildung nicht auf bloſse Wärmewirkung (Küch) zurückzuführen, gegen welche Annahme schon das Vorkommen grüner Hornblende ohne Opacitrand in Bimssteinen, wie in körnig-krystallinen Auswürflingen des Indischen Archipels spricht. Aus dem Umstande, daſs durch Glühen die Amphibole ihre Eigenschaften verändern (siehe Tabelle unten), die Pyroxene aber unverändert bleiben, daſs trotz des Glühens das Gewicht der Amphibole nicht zunimmt, sondern sogar (Verlust an W. und F) abnimmt, daſs ferner geglühte Hornblende auch durch Erhitzen im Wasserstoffstrome das Eisenoxyd nicht wieder in Eisenoxydul zurückverwandelt, wohl aber diese Rückbildung spontan bei der Auskrystallisation des Pyroxens aus geschmolzener Hornblende eintritt, und daſs schlieſslich die Analysen des Uralits fast immer einen beträchtlichen Wassergehalt aufweisen, der dem Pyroxen fremd ist, schlieſst Vf., daſs die Substanzen der Pyroxene u. Amphibole nicht heteromorph sind. Wenn daher schon aus diesen Gründen die Annahme zurückzuweisen ist, daſs die Augitmagnetiträndor um die Hornblenden sich „am starren Krystall nach Art einer paramorphen Umlagerung“ gebildet haben, so spricht noch mehr gegen sie der Umstand, daſs sich die gleichen Ränder auch um Biotit finden, wo sie unbedingt auf eine teilweise Auflösung des Minerals durch das Magma und nachfolgende Auskrystallisation von Augit und Magnetit zurückzuführen sind. — In der

folgenden Tabelle ist unter 1. allemal das Verhalten vor, unter 2. das nach dem Glühen angegeben.

		a	b	c	Auslöschungswinkel
Grüne Hornblende (Banua Wuhu)	1.	Grasgrün	Bräunlichgrün	Dunkelgrün	14—18°
	2.	Gelbbraun	Dunkel kastanienbraun	Braunschwarz	Höchstens 10°
Anthophyllit (Hermannschlag)	1.	Farblos	Farblos	Weingelb	0°
	2.	Lichtbraun	Lichtbraun	Dunkelbraun	0°
Glaukophan (Syra) . .	1.	Farblos	Violett	Dunkelblau	4°
	2.	Lichtgelblichbraun	Braun	Braun	0°
Gedrit (Gèdres, Hautes Pyrénées)	1.	Lichtbräunlich	Lichtbräunlich	Lichtgrünlich	0°
	2.	Dunkelbraun bis schwarz	Dunkelbraun bis schwarz	Braun	0°
Richterit (Pajsberg) . .	1.	Lichtgelb	Dunkelgelb	Dunkelgelb	16—18°
	2.	Lichtsepiabraun	Sepiabraun	Sepiabraun	10°

(Natuurk. Tijdschr. voor Ned. Indië. **57**. 196—220. Batavia 1897; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 252—53. Ref. MILCH.) HAZARD.

K. Dalmer, *Die Erzlager von Schwarzenberg im Erzgebirge.* Das erzführende Gestein ist ein Pyroxen-Amphibolgestein, welches teils für sich allein in den Glimmerschiefer konkordant eingeschaltet ist, teils mit Kalkstein- oder Dolomitlagern innig vergesellschaftet erscheint. Die Erzarten sind Zinkblende, in derben Putzen oder fein eingesprengt, Kiese (vorwiegend Kupferkies, ferner Schwefelkies, Magnetkies, Arsenkies), meist mit der Blende vergesellschaftet, aber zuweilen auch stark vorwiegend; silberhaltiger Bleiglanz, mit Blende und Kiesen zusammen auftretend; oxydische Eisenerze (Magneteisen, Roteisenstein, Eisenglanz), Zinnstein. Seltenere Erze sind Molybdänglanz, Wolfram, Polybasit, Glaserz, Rotgiltigerz, gediegen Silber und Greenockit. VON COTTA brachte die Erzb. mit der Eruption der von ihm als eruptiv angesehenen Salitamphibolgesteine in Zusammenhang; H. MÜLLER und VON BEUST erklärten sie als spätere Imprägnation von Gangspalten aus; SCHALCH und STELZNER hielten sie für eine ursprünglich archäische, mit dem Glimmerschiefer gleichzeitige B. Vf. ist der Ansicht, dafs mineralische Konstitution und Erzführung der Lager auf pneumatolytische Vorgänge, und zwar eine metamorphische Beeinflussung seitens der Granitmm. zurückzuführen sind, die sich grofsenteils von Spalten aus vollzogen haben dürfte. Das erzführende Gestein deutet Vf. als kontaktmetamorphisch umgewandelten Kalkstein oder Dolomit, in manchen Fällen vielleicht auch Amphibolit, er fafst demnach die Schwarzenberger Erzlager im allgemeinen auf als metamorphosierte und mit Erz imprägnierte Kalk- z. Tl. vielleicht Amphibolitlager. Hauptbeweise sind dem Vf. das vielfach konstatierte Auftreten des Zinnsteins im Zusammenhang mit Eruptionen saurer Massengesteine, welches dessen pneumatolytische Entstehung darthut, ferner das Fehlen analoger BB. im Glimmerschiefer des Erzgebirges fern von Granitstöcken, dahingegen das Auftreten solcher in jüngeren Gesteinen der Phyllitformation, des Cambriums, des Silurs, des Lias, ja des Eocän, aber auch — weniger deutlich auf Granit hinweisend — in alten Gneifsen (Kupferhübel). Den Namen „Lager" möchte Vf. durch Lagerimprägnationen der kiesigen

alaun swl., der Eisencäsiumalaun fast unl. Vom Kobalt wurden der *Kobaltirubidiumalaun*, $RbCo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, und der *Kobalticäsiumalaun*, $CsCo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, dargestellt. Die Darst. gelang leichter als die der Kalium- und Ammoniumverbb. Die Alaune bilden kleine tiefblaue Oktaeder, zuweilen mit Würfelflächen, die an trockner Luft beständig sind, an feuchter Luft aber unter Abscheidung von Kobaltosulfat zersetzt werden. Vom W. werden sie unter Sauerstoffentwickelung zersetzt. In verdd. Salzs. u. Schwefels. lösen sie sich mit blauer Farbe. Aus Lagg. von Kaliumchromat und Schwefels. erhielt der Vf. an der Kathode keinen Chromalaun, sondern nur Kaliumsulfat. Aus Lagg. von Ammoniumchromat dagegen entstand Ammoniumchromalaun. Manganalaune konnten die Vff. an der Anode nicht darstellen. Auch gelang es nicht, aus Lagg. von Cäsiumrutheniumnitrosochlorid, die mit Schwefels. gekocht worden waren, durch Elektrolyse einen Rutheniumalaun oder überhaupt eine Verb. des dreiwertigen Rutheniums dazustellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 759—65. Oktober. Washington and Lee Univ.) BODLÄNDER.

G. Baugé, *Über ein neues Chromoxydhydrat.* Werden die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 474; C. **96**. I. 793; C. r. d. l'Acad. des sciences **125**; C. **98**. I. 311; C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1566; C. **98**. II. 263) beschriebenen Chromcarbonate mit sd. W. unter Luftabschluſs behandelt, so bildet sich eine ziegelrote Verb., welche wahrscheinlich $4H_2O$ enthält. Beim Trocknen verliert sie noch W., und es entsteht das *Chromoxydhydrat*, $2Cr_2O_4 \cdot 3H_2O$, ein rotbraunes Pulver, D. 3,49, welches beim Erhitzen im Vakuum, in einem Wasserdampfstrom, in HCl oder einem nicht einwirkenden Gase auf 250° unter Abspaltung von Wasserstoff Chromsesquioxyd giebt. Chlor wirkt bei Dunkelrotglut unter Entw. von Wasserdampf, Chromylchlorid und HCl ein. Das Chromoxydhydrat ist an trockener Luft ziemlich beständig, in Ggw. von W. findet schnelle Oxydation statt. Die Verb. wirkt energisch reduzierend. Verd. H_2SO_4 wird bei 40° reduziert, die Reduktion kann, wenn genügend Oxyd vorhanden ist, bis zur B. von H_2S gehen. Bei der Behandlung des Chromoxydhydrats mit HCl entsteht ein Gemenge von Chromchlorür und -chlorid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 551—53. [17/10.*] École supér. de Pharm. Lab. v. MOISSAN.) HESSE.

Robert Meldrum, *Wirkung von Wasser und Salzlösungen auf metallisches Eisen.* Zum Zweck der Entscheidung der Frage, ob die Oxydation von metallischem Eisen in W., welches vom chemischen oder biologischen Standpunkte rein ist, stattfindet, und ob die Regel, daſs Eisen durch alkal. Lagg. nicht angegriffen werde, zutrifft, wurde eine Reihe von Verss. angestellt, deren Ergebnis sich dahin zusammenfassen läſst, daſs die Oxydation bei Abwesenheit von Bakterien u. anderen lebenden Organismen, sowie von NH_3 und CO_2 stattfindet. Freier O und N bewirken eine rasche Oxydation. Der Einfluſs alkal. Lagg. ist nicht gleich; es scheint, als ob alkal. Kaliumsalze in stärkerem Maſse Fe angreifen, als alkal. Natriumsalze. Der Ref. erinnert an die von anderen Gesichtspunkten unternommene Unters. von IHLE: Über die sogen. Autoxydation der Metalle (Z. physik. Ch. **22**. 114; C. **97**. I. 531). (Chem. News **78**. 202—3. 23/10.) BÖTTGER.

L. A. Hallopeau, *Einwirkung von Metallsulfaten auf Kaliumparawolframat.* Läſst man Lagg. molekularer Mengen von Kaliumparawolframat u. Magnesiumsulfat aufeinander einwirken, so scheidet sich beim Konzentrieren das *Kaliummagnesiumparawolframat*, $12WO_3 \cdot 5(^5/_2K_2O + {}^1/_2MgO) + 24H_2O$, Prismen oder hexagonale Tafeln, unl. in kaltem W., l. in h. W., aus. — Ein *Kaliummanganparawolframat*, $12WO_3 \cdot 3K_2O \cdot 2MnO + 16H_2O$, wird in entsprechender Weise mit Mangansulfat gewonnen, weiſsgelber Nd. von rhombischen Prismen, unl. in W., wirken energisch auf polarisiertes Licht. — Bei Einw. von Zinksulfatlsg. auf Kaliumparawolframatlsg. entsteht ein in W. l. Doppelsalz, welches aber mit Kaliumparawolframat verunreinigt ist. — Mit Kadmiumsulfat und mit anderen Sulfaten werden amorphe, unl. Ndd.

müssen, wie jenes, welches zur künstlichen Erzeugung verwendet wurde. (Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1897; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 267. Ref. KATZER.) HAZARD.

Giacomo Bertoni, *Neue chemische Untersuchungen über den Mineralgehalt des Wassers der Thermen von Masino.* 100 000 Tle. des W. enthalten:

Natriumsulfat	29,3932	Aluminiumoxyd (+ Eisenoxyd)	0,2400
Magnesiumsulfat	0,2580	Kolloidale Kieselsäure	9,1880
Calciumsulfat	9,6490	Stickstoff, 794 ccm	= 0,9933
Chlorkalium	0,6020	Sauerstoff, 268 ccm	= 0,3831
Chlornatrium	3,2167	Borate	deutliche Spuren
Ätznatron	3,1630	Fluoride	bemerkenswerte Spuren.

Vf. macht auf die Ggw. von *Ätznatron* im Thermalw. besonders aufmerksam. (Boll. Chim. Farm. **37**. 551—53. 15/9. [März.] Livorno. Lab. d. Chim. gen. e Tecnica della R. Accad. Navale.) FROMM.

Eyvind Bödtker, *Untersuchung des Schwefelwassers von Sandefjord.* Die vorliegende Arbeit, welche nach Vf. als eine unmittelbare Fortsetzung der gleichen Unterss. von A. u. H. STRECKER (LIEBIG's Ann. **95**. 177) angesehen werden soll, führte zu folgenden Resultaten. Das aus der Quelle mittels einer Druckpumpe gesammelte, klare, gelblich gefärbte, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Schwefelwasser wurde nach kurzem Stehen von ausgeschiedenem Schwefel milchig getrübt, nach längerem Stehen infolge weitergehender Oxydation wieder klar. Die Rk. des W. war zunächst neutral, später nach Aufbewahren in verschlossenen Flaschen schwach alkalisch, und hatten sich dann schwarze Flocken von Schwefeleisen abgeschieden. Die Temperatur der Quelle (10,3°) war am 19. Juli 1893 wie jene von STRECKER Ende Juni 1853 beobachtete, der Gehalt derselben an festen Substanzen, selbst innerhalb kurzer Zeiträume, wohl infolge der wechselnden Regenmenge, ein schwankender, jedoch ist die Übereinstimmung der vom Vf. gefundenen Zahlen mit den von STRECKER erhaltenen hinsichtlich der relativen Mengenverhältnisse der verschiedenen festen Bestandteile eine recht gute. Auffallende Differenzen zeigen nur die Gase, indem die Kohlensäuremenge um etwa 33% und die Schwefelwasserstoffmenge gar um etwa 60% zugenommen hat. Die Zunahme an Schwefelwasserstoff erklärt sich dadurch, daſs die tieferen Bodenschichten der Stadt Sandefjord von dem Meerwasser durchdrungen waren, und die Sulfate des W. durch die bei der Verwesung der Seepflanzen entstandenen organischen Substanzen zu Sulfiden reduziert wurden, welch letztere dann durch die Einw. der Kiesels. oder der Kohlens. (STRECKER) unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff, zers. wurden. Hinsichtlich der Kohlens. rührt die gröſste Menge unzweifelhaft direkt von der Verwesung organischer Körper her. Die gefundenen Bakterien riefen bei Kaninchen keine pathologischen Symptome hervor.

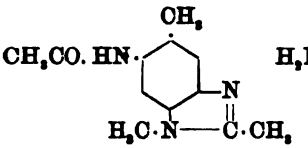
Die Unters. der Gytje, des eigentümlichen Seeschlammes, der sich in einzelnen eingeschlossenen Meerbusen bildet, wo ausmündende Flüsse keine Strömungen hervorbringen, und der flache Meeresboden gegen Aufrührung durch Wellenschläge geschützt ist, ergab auffälliger Weise die vollständige Abwesenheit gebundener Kohlensäure, wohl eine Folge der zersetzenden Wirkung der vorhandenen, zum Teil gallertartigen Kiesels. Die Menge der organischen Substanz hat seit der Unters. durch STRECKER um etwa 33% zugenommen — eine unmittelbare Folge der während der verlaufenen 50 Jahre fortgeschrittenen Anhäufung verwesender Seepflanzen. Diese Gytje ist nach STRECKER als die erste Phase in der Umwandlungsmetamorphose des Seewassers in Schwefelwasser zu betrachten. Der Salzgehalt des Wassers im Fjord wurde vom Vf. zu 2,46—2,76% gefunden, ist also zweimal so groſs, als nach STRECKER im Jahre 1854. (LIEBIG's Ann. **302**. 43—51. [12/7.] Christiania. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Schluſs der Redaktion: den 7. November 1898.

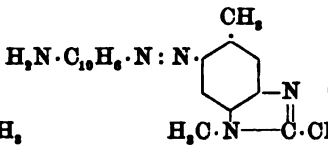
Hochgelbes krystallinisches Pulver aus Eg.; F. 265° unter Aufschäumen; wl. — Die diazotierte Base kuppelt mit β-Naphtylamin zum Farbstoff *N-α-2-Trimethylbenzimidazol-3-azo-β-naphtylamin* (II.); gelbrote Prismen aus A.; F. 254—257° unter Zers.; ll. in Eg., h. Essigester; wl. in k. A., Aceton, Ä.

Löst man 70 g Dimethyl-p-toluidin, $(CH_3)^1 \cdot C_6H_4 \cdot [N(CH_3)_2]^4$, in 500 ccm Schwefels. (1 Vol. S. + 3 Vol. W.), füllt zum Liter auf und giebt bei 15—17° 1½ L. 30%ig. Salpeters. hinzu, so scheidet sich *m-Dinitrodimethyl-p-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1 \cdot (NO_2)_2^{3,5} \cdot [N(CH_3)_2]^4$, ab; dicke, feuerrote Nadeln aus Lg., bezw. vierkantige, aneinander gelagerte Prismen aus Eg.; F. 95°; in k. A. h. Lg. wl., sonst ll.; wird von rauchender Salpeters. in das *Di-m-dinitrotolylmethylnitramin*, $(CH_3) \cdot (NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$, von VAN ROMBURGH (Rec. trav. chim. Pays-Bas **3**. 404; C. **85**. 385) u. GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1488) übergeführt; läfst sich mittels alkoh. Schwefelammonium zu einer Nitroamidoverb. reduzieren, die nicht krystallisierte, deren Chlorhydrat (Nadeln) von W. zerlegt wurde, und die durch Einw. von Eg. + Essigsäureanhydrid sich in *m-Acetylamino-m'-nitrodimethyl-p-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1 \cdot (NO_2)^5 \cdot (NH \cdot COCH_3)^5 \cdot [N(CH_3)_2]^4$, überführbar war; hellgelbe Nadeln oder Prismen aus CS_2

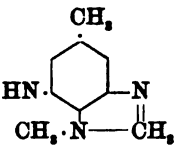
I.



II.



III.



vom F. 97°, die in organischen Solvenzien, mit Ausnahme von k. Lg. und CS_2, sll. sind. — *m-Diaminodimethyl-p-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1 \cdot (NH_2)_2^{3,5} \cdot [N(CH_3)_2]^4$, bildet sich bei der Reduktion der Dinitroverb. mit Sn + HCl neben chlorhaltigen Prodd.; schräg zugespitzte, gestreifte Prismen aus Lg.; F. 54,5—56,5°; Kp_{22}. 189°. — Chlorhydrat, $C_9H_{16}N_2 \cdot 2HCl$. Nadeln aus Salzs.; F. 221—225°. — Pikrat, $C_9H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Dicke schwefelgelbe Nadeln aus wenig Methylalkohol; F. 142—143°; wl. in Ä., Lg., k. W., sonst ll. — Diacetylverb., $C_{13}H_{19}N_3O_2$. Zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Essigester; F. 151—152°; ll. in Aceton, Alkoholen, $CHCl_3$, h. Bzl., W.; wl. in Ä., Lg. — *N-α-2-Trimethyl-4-acetylaminobenzimidazol* (III.) wurde durch 4-stündiges Erhitzen des m-Diaminodimethyl-p-toluidins mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhalten: Nadeln mit ½ Mol. $CH_3 \cdot OH$ aus Methylalkohol; F. 199—201°; ll. in Eg., h. Aceton, Alkoholen; mäfsig l. in $CHCl_3$, Bzl., h. Essigester; unl. in Ä., Lg. — Pikrat, $C_{13}H_{19}N_3O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Schwefelgelbe, vielfach zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Eg.; F. 158—159,5°; mäfsig l. in h. Aceton, A.; wl. in Essigester. — Das durch Verseifung der Acetylverb. gewonnene *N-α-2-Trimethyl-4-aminobenzimidazol*, $C_{10}H_{13}N_3$, scheidet sich aus Methylalkohol ebenfalls mit ½ Mol. $CH_3 \cdot OH$ ab; Nadeln aus W.; F. 129 bis 130°; ll. in Aceton, Methylalkohol; zl. in h. W. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}N_3 \cdot 2HCl$. Rechteckige Platten aus Salzs., die bei 285° noch nicht schm. — Pikrat, $C_{10}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. F. 224—225°. — Das wie das Isomere II. gewonnene *N-α-2-Trimethylbenzimidazol-4-azo-β-napthylamin*, $C_{20}H_{19}N_5$, bildet granatrote Prismen mit grünem Oberflächenschimmer; F. 258—259°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2514—23. 24/10. [25/7*.] Berlin.) STELZNER.

Th. Zincke und **E. Petermann**, *Über Ketochloride und o-Diketone des Phenylaximidobenzols und des Phenylpseudoaximidobenzols*. Ähnlich wie das *Aximidobenzol* (J. pr. Chem. [2] **57**. 319; C. **98**. I. 1298) verhalten sich seine Derivate, das *Phenylaximidobenzol* (I.) u. sein Isomeres, das *Phenylpseudoaximidobenzol* (II.). Allerdings übt das vorhandene Phenyl wie andererseits die Verschiedenheit der Konstitution des Stickstoffringes einen modifizierenden Einfluſs aus. Vff. gingen bei ihren Verss. von

von bestimmter Temperatur getaucht, so ergab die Zeit, die verstrich, bis das Thermometer im Inneren der Kugel eine bestimmte Temperaturerhöhung anzeigte, ein Maſs für die Wärmeleitung der Gase. Die Kurven für die Wärmeleitung von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Helium und Wasserstoff bei verschiedenen Drucken bis herab auf Bruchteile von 1 Millionstel Atmosphären werden mitgeteilt. Sie verlaufen nahezu geradlinig mit einer geringen Ausbuchtung nach der Koordinate der Leitfähigkeiten. Als zur Erzielung eines sehr hohen Vakuums das Glasgefäſs erhitzt und dann abgekühlt wurde, ergab sich, daſs beim Erhitzen des stark evakuierten Gefäſses eine beständige, sich allmählich abschwächende, aber niemals aufhörende Gasentwickelung erfolgte. Bei der Abkühlung wurde das Gas schnell aber unvollständig absorbiert. Es findet also durch Erhitzung und Abkühlung eine teilweise Trennung mehrerer Gasbestandteile statt. Die Menge des beim Abkühlen absorbierten Gases überwiegt aber bei weitem die des zurückbleibenden. Um von letzterem groſse Mengen zu erhalten, wurde pulverisiertes Bleiglas und Natronglas im Vakuum erhitzt und abgekühlt.

Bei Unters. der Wärmeleitung des so erhaltenen Gases, ergab sich, daſs bei 36 Millionstel Atmosphäre die Leitung doppelt so groſs ist als die der Luft und etwa ebenso gut wie die des Wasserstoffes. Bei 3,8 Millionstel Atmosphäre leitet das Gas siebenmal so schnell als Wasserstoff, bei 1,6 Millionstel 14 mal und bei 0,96 Millionstel 20 mal so schnell, bei 0,38 Millionstel Atmosphäre 27 mal so schnell. Es liegt also ein neues Gas von enormer Wärmeleitung vor, die um so stärker hervortritt, je mehr das Gas von der beigemengten Luft befreit ist. Das Gas ist wahrscheinlich im Glase und nicht nur an seiner Oberfläche enthalten. Bringt man das im Vakuum nahezu erschöpfte Glas an die Luft, so nimmt es neue Mengen des Gases aus der Atmosphäre auf. Das Gas ist also ein Bestandteil der Atmosphäre. Durch Diffusion, durch poröses Porzellan bei geringem Drucke gelang es, ein Gas zu erhalten, welches sehr starke Wärmeleitung, selbst bei höheren Drucken zeigte. Das Gas konnte nicht vollständig von W. befreit werden, weil auch Phosphorpentoxyd das Ätherion absorbiert. Würde man die Verdünnung, die wegen der Ggw. von W. nur bis 6 Millionstel Atmosphären gesteigert werden konnte, noch weiter steigern können, so könnte man durch bloſse Diffusion ein Gas erhalten, welches 42 mal so gut die Wärme leitet, als Wasserstoff und 100 mal so gut als Luft.

S. die Bemerkung von Crookes: „Über das vermeintliche neue Gas Ätherion“ in Nr. 26. (Chem. News **78**. 197—98. 21/10.) Bodländer.

Arthur A. Noyes und David Schwartz, *Die Löslichkeit der Salze schwacher Säuren in stärkeren Säuren.* Für die Löslichkeit eines binären Elektrolyten in der Lösung eines anderen mit verschiedenen Ionen werden auf Grund des Gesetzes der Massenwirkung die allgemeinen Formeln abgeleitet. Da diese sehr verwickelt sind, wird eine Vereinfachung derselben gegeben, wobei die Leitfähigkeit der Lösungen als bekannt vorausgesetzt wird. Die Formeln werden an der experimentell bestimmten Löslichkeit von Silberbenzoat in Lösungen von Salpeters. und Chloressigs. geprüft. Die bei 25° gesättigte Lösung des *Silberbenzoats* in reinem W. enthält im Liter 0,01144 mg-Moleküle. Die Löslichkeit bei Gegenwart wechselnder Mengen Salpeters. u. Chloressigs. stimmt mit der theoretisch berechneten nahe überein. In beiden Fällen nimmt die Löslichkeit bei Ggw. der S. zu. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 742—51; Oktober, Massachusetts-Inst. of Techn.) Bodländer.

Arthur A. Noyes und Edward S. Chapin, *Die Löslichkeit von Säuren in Salzen anderer Säuren.* Es wurde die Löslichkeit von *Benzoësäure* in Wasser und in Lösungen von Natriumacetat und von Natriumformat untersucht. Ein Liter der reinen wss. Lsg. enthält bei 25° 0,02793 mg-Moleküle. Bei Ggw. der fremden Salze steigt die Löslichkeit. Die gefundenen Zahlen stehen mit den aus dem Gesetz

der Massenwirkung berechneten in guter Übereinstimmung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 751—56. Oktober, Massachusetts-Inst. of Techn.) BODLÄNDER.

Arthur A. Noyes und David Schwartz, *Die Löslichkeit von zweiionigen Salzen schwacher Säuren in stärkeren Säuren.* (Z. physik. Ch. **27**. 279—84. 28/10. Boston. — C. **98**. II. 1074.) BODLÄNDER.

Arthur A. Noyes, *Die Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung zweiionigen Elektrolyten mit lauter verschiedenen Ionen.* Es werden die Formeln für die Löslichkeitsbeeinflussung entwickelt. Sie sind ziemlich kompliziert, lassen sich aber erheblich vereinfachen, wenn man eine oder mehrere der in der Mischung vorhandenen Substanzen als vollständig dissociiert ansehen kann. Die einfacheren Formeln liefern bei verd. Lagg. Resultate, die in grofser Annäherung genau sind, was durch einige experimentelle Beispiele erläutert wird. (Z. physik. Ch. **27**. 267—78. 28/10. Boston.) BODLÄNDER.

C. Hoitsema, *Wässerige Lösungen von zwei Salzen mit einem gleichnamigen Ion.* Zweiter Teil (vgl. Z. physik. Chem. **24**. 577; C. **98**. I. 304). Es wurde die Löslichkeit von Salicylsäure bei Ggw. wechselnder Mengen Natriumsalicylat in der Lsg., ferner die Löslichkeit der Molekülverb. aus 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Salz und endlich die Löslichkeit des Natriumsalicylats bei Ggw. wechselnder Mengen der S. bestimmt. Analoge Best. wurden an Hippursäure, deren Kaliumsalz und dem Doppelsalz, $C_9H_9NO_3 \cdot C_9H_8NO_3K \cdot H_2O$, ausgeführt. Die Kurven haben ähnliche Form. Die Löslichkeit der S. wird durch das Salz erst herabgedrückt und bei gröfseren Mengen erhöht. Es sind bei 20,1° in einem Liter der reinen wss. Lsg. enthalten von Salicyls. 0,0132 g-Mol., von Natriumsalicylat 4,15 g-Mol., von Hippurs. 0,0182 g-Mol., von Kaliumhippurat 3,56 g-Mol. Die Doppelsalze können nur in Ggw. eines Überschusses der Alkalisalze in W. ohne Zerfall gel. werden. (Z. physik. Ch. **27**. 312—18. 28/10. Breda. Militärakademie.) BODLÄNDER.

Emil Bose, *Studien über Zersetzungsspannungen.* Auf Grund der Versuche von GLASER (Z. f. Elektrochemie **4**. 373—97; C. **98**. I. 873. 74) hat NERNST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1547; C. **97**. II. 323) den Nachweis geführt, dafs jeder in einer Lsg. vorhandenen Ionengattung eine bestimmte Zersetzungsspannung entspricht, und dafs namentlich das W. zwei Zersetzungspunkte zeigt, die den $\overline{O}$- u. den $\overline{OH}$-Ionen entsprechen. Im Anschlufs hieran hat der Vf. die Beschaffenheit der Zersetzungskurven verschiedener Lagg. untersucht. Es erwies sich als zweckmäfsig, die Spannung nicht sprungweise zu ändern, sondern kontinuierlich. Es wird ein App. beschrieben, bei dem kontinuierlich die Spannung gesteigert wird, in dem sich ein Schleifkontakt über einen Draht bewegt, durch den die Pole der Batterie kurzgeschlossen sind. Der Draht ist spiralig auf einem gleichmäfsig rotierenden Cylinder aufgerollt. Die Versuche mit diesem App. ergaben, dafs die Kurven keine ganz scharfen Knickpunkte zeigen, sondern sich in der Nähe des Zersetzungspunktes abrundeten. Es wird gezeigt, dafs diese Abrundung durch Konzentrationsverschiebungen an den Elektroden verursacht wird. Je kleiner der Strom ist, um so schärfer werden die Knickpunkte, so dafs im idealen Falle beim Zersetzungspunkt ein wirklicher Schnittpunkt zweier geradliniger Kurven zu beobachten wäre. Durch solche Konzentrationsverschiebungen ist wahrscheinlich auch die auffallende, wiederholt beobachtete Erscheinung zu erklären, dafs der Strom, der bis zum Zersetzungspunkte beständig mit der Spannung ansteigt, kurz vor dem Zersetzungspunkte etwas zurückgeht. Sehr scharfe Zersetzungspunkte erhält man, wenn sich durch die Elektrolyse feste Stoffe abscheiden. Dagegen ergiebt die Abscheidung l. Stoffe, besonders aber von Gasen, unscharfe, abgerundete Zersetzungspunkte.

Gewisse Erscheinungen bei der Elektrolyse von Kupfersalzen deuten darauf, dafs

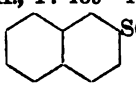
hierbei neben den Cupri- auch Cuproionen aus Cuprisalzlsgg. zur Abscheidung gelangen. Die Veränderung der ihnen entsprechenden Zersetzungspunkte mit der Konzentration läfst darauf schliefsen, dafs die Cuproionen nicht die Form Cu^{+}, sondern Cu^{+}-Cu^{+} besitzen. Bei der Elektrolyse von Merkurosalzen erhält man Zersetzungspunkte, die um 0,28 Volt niedriger liegen, als aus den elektromotorischen Kräften zu folgern wäre. Das läfst sich dadurch erklären, dafs hierbei die Merkuroionen an der Anode depolarisierend wirken, indem sie in Merkuriionen übergehen.

In manchen Fällen lassen sich Zersetzungspunkte solcher Ionen, die höher liegen als die Zersetzungspunkte der hauptsächlich in der Lsg. vorhandenen Ionen, durch eine Differenzmethode bestimmen. So kann man den Zersetzungspunkt von Zinkionen in einer Lsg., die für Wasserstoffionen normal ist, nach dieser Methode bestimmen. Durch Versuche über die Wasserzersetz. in sauren und alkal. Lsgg. wurde die Existenz der den O- und den OH-Ionen entsprechenden Zersetzungspunkte 1,08 und 1,67 Volt bestätigt. Versuche mit Silbersalzen bei verschiedenen Temperaturen ergaben, dafs die einer Konzentrationsverschiedenheit von 1:10 entsprechende Erhöhung des Zersetzungspunktes der absoluten Temperatur proportional ist und für 0° den theoretischen Wert 0,0540, für 20° den Wert 0,0580 besitzt. An mehreren SS. wurden die anodischen Zersetzungspunkte bestimmt. Die Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Name der Säure	Kons.	1. Zers.-Punkt	2. Zers.-Punkt	3. Zers.-Punkt
Schwefelsäure	2,3	1,67	1,94	—
Salpetersäure	2,3	1,66	1,88	—
Phosphorsäure	7	1,67	1,96	2,18
Monochloressigsäure . .	6	1,67	1,98	—
Dichloressigsäure . . .	2,2	1,67	2,23	—
(Trichloressigsäure) . . .	3	(1,53)	(2,26)	—
Ameisensäure	3,5	1,69	1,88	—
Essigsäure	3,5	1,67	2,05	—
Propionsäure	3,5	1,68	2,20	—
Buttersäure	3,5	1,67	2,35	—
Valeriansäure	3,5	1,67	—	—
Bernsteinsäure	gesättigt	1,66	2,03	2,5
Äpfelsäure	1,0	1,67	1,9	2,25—2,3
Weinsäure	1,2	1,66	1,85	2,2
Citronensäure	1,9	1,64	1,94	2,16
Milchsäure	2,8	1,65	2,15	—
Benzoësäure	gesättigt	1,67	2,0	—
p-Amidobenzoësäure . .	„	1,68	2,0	—
Salicylsäure	„	1,66	2,0	—
Phtalsäure	„	1,68	1,97	2,6

Der Zersetzungspunkt von 1,67 für die OH-Ionen wird bei der Trichloressigs. infolge von kathodischer Depolarisation herabgedrückt. Auch bei der Pikrins. und bei der Chroms. findet eine Herabsetzung, und zwar auf 1,5 und 0,5 statt. Anodische Polarisation tritt bei der Pyrogalluss. ein, deren Zersetzungspunkt infolge dessen nur 0,6 Volt ist. Oxals. zeigt Zersetzungspunkte bei 1, 1,67 und 2,15 Volt. Bei 1 Volt werden wahrscheinlich C_2O_4-Ionen entladen, die dabei sofort in zwei Moleküle Kohlens. zerfallen, bei 2,15 Volt gelangen vielleicht die Ionen C_2O_4H zur Abscheidung. Auffällig ist ein starkes Absinken des Stromes zwischen 1,3 und 1,7 Volt. Der Vf. führt dies auf einen Ionenmangel in der Nähe der kleinen Elektrode zurück. Für diese und andere bei der Bestimmung der Zersetzungsspannungen beobachtete Er-

Experimenteller Teil. *Benzolsulfonhydrazid*, $C_6H_5SO_2NHNH_2$. Aus A. farblose Krystalle, swl. in W., Ä., Bzl., Chlf., F. 104—106° unter Gasentw. — Benzolsulfonamid u. Hydrazinhydrat. — Benzolsulfonsäuremethylester u. Hydrazinhydrat. — Benzolsulfonhydrazid u. Jod. — Verhalten des Benzolsulfonhydrazids beim Erhitzen für sich. — Salzsaures Benzolsulfonhydrazid, $C_6H_5SO_2NHNH_2HCl$, feine Nadeln, F. 150—152°. Ein analysenreines Platinchlorürdoppelsalz, $(C_6H_5SO_2NHNH_2HCl)_2PtCl_2$, liefs sich nicht gewinnen. Natriumsalz, $C_6H_5SO_2NNaNH_2$, glänzende Schuppen, beim Erhitzen sich zersetzend. — *Benzalbenzolsulfonhydrazin*, $C_6H_5SO_2NHN:CHC_6H_5$, farblose Nadeln, ll. in A. und Ä., swl. in sd. W., F. 110—112°. *Acetonbenzolsulfonhydrazin*, $C_6H_5SO_2NHN:C(CH_3)_2$, entsteht, wenn gepulvertes Benzolsulfonhydrazid mit wenig Aceton übergossen wird. Glänzende Blättchen, unl. in W., F. 143—145°. *Acetylbenzolsulfonhydrazin*, $C_6H_5SO_2NHNHCOCH_3$, bildet sich beim Übergiefsen von Benzolsulfonhydrazid mit Essigsäureanhydrid. Glänzende Nadeln, swl. in W., sll. in Eg., F. 183—184°. *Dibenzolsulfonhydrazin*, $C_6H_5SO_2NHNHSO_2C_6H_5$, glänzende Nadeln, swl. in W. und A., F. 228°; zeigt reduzierende Eigenschaften. *Benzolsulfonazid*, $C_6H_5SO_2N_3$, Öl mit schwach süfslichem Geruch, ll. in A., Ä., Chlf., bleibt beim Kochen mit W., A. oder Brom unverändert. — Reduktion des Benzolsulfonazids führte zu dem schon bekannten *Benzolsulfonamid*, $C_6H_5SO_2NH_2$, F. 152—153°. — Verss. zur Nitrierung des Benzolsulfonhydrazids verliefen resultatlos. *Benzolsulfonsaures Diammonium*, $C_6H_5SO_3N_2H_5$, wurde durch Zusammenmischen molekularer Mengen von Hydrazinhydrat und Benzolsulfons. in alkoh. Lsg. dargestellt: Feine Nadelbüschel, sll. in W. u. verd. A., stark hygroskopisch, F. 175°. *Zweimalbenzolsulfonsaures Diammonium*, $(C_6H_5SO_3H)_2N_2H_4$, wurde einmal aus Benzolsulfonsäuremethylester und Hydrazinhydrat, dann auch durch Neutralisieren von benzolsulfonsaurem Diamin mittels eines zweiten Mol. Benzolsulfos. dargestellt. Glänzende, weifse Blättchen, sll. in W., bei 275° noch nicht geschm. *Zweifachbenzolsulfinsaures Diammonium*, $(C_6H_5SO_2H)_2N_2H_4$. Bei Reduktionsverss. mit Benzolsulfonhydrazid wurde etwas *Benzolsulfinsäure* erhalten, beim Eindampfen ihrer Lsg. krystallisierte ihr *Diammoniumsalz*. glänzende Blättchen, ll. in W., swl. in Ä., F. 139—141°, aus.

β-Naphtylsulfonhydrazid,  . Eine Lsg. von 10 g β-Naphtylsulfochlorid in wenig A. wird unter Schütteln rasch zu einer Lsg. von 4,6 g Hydrazinhydrat in A. gegeben. Farblose Nadeln, wl. in W., Ä., Bzl., F. 137—139°, mit reduzierenden Eigenschaften. Der Körper verhält sich beim Erhitzen für sich und gegen Jod ganz wie Benzolsulfonhydrazid. Salzsaures β-Naphtylsulfonhydrazid, $C_{10}H_7SO_2NHNH_2HCl$, feine Nadeln, ll. in h. absoluten A., mit W. dissociierend, F. 148—150°. Natriumsalz, $C_{10}H_7SO_2NNaNH_2$: a. Feinpulveriger, gelblicher Nd., bei 275° noch nicht geschm. — b. Glänzende Blättchen, bei ca. 90° unter Zers. schm., $C_{10}H_7SO_2 \cdot NNaNH_2C_2H_5OH$, leicht verwitternd u. in das pulverige Salz übergehend. *Benzal-β-naphtylsulfonhydrazin*, $C_{10}H_7SO_2NHN:CHC_6H_5$, farblose Nadeln, swl. in W., F. 150—152°. *Aceton-β-naphtylsulfonhydrazin*, $C_{10}H_7SO_2NHN:C(CH_3)_2$, glänzende Schuppen, swl. in W., ll. in Aceton, F. 156—158°. *Acetyl-β-naphtylsulfonhydrazin*, $C_{10}H_7SO_2NHNHCOCH_3$, glänzende, farblose Nadeln, swl. in W. u. A., F. 208 bis 209°. *Di-β-naphtylsulfonhydrazin*, $C_{10}H_7SO_2NHNHSO_2C_{10}H_7$, feine Nadeln, bei 180° sich bräunend, bei ca. 215° schmelzend. *Di-β-naphtylsulfonhydrazinnatrium*, $C_{10}H_7SO_2NNaNaNSO_2C_{10}H_7$, schwach gelbliches Pulver, F. über 275°. *β-Naphtylsulfonazid*, $C_{10}H_7SO_2N_3$, weifse Blättchen, ll. in A., Ä., Chlf., Lg., CS_2, F. 44—46°, beständig gegen A. u. W.; nur bei anhaltendem Kochen des Azids mit mäfsig verd. SS. oder Alkalien tritt Spaltung in Stickstoffalkali u. β-Naphtylsulfonsäuresalz ein. Reduktion mit Zinkstaub und Eg. führte zu dem schon bekannten *Amid der*

Im ersteren Fall ist $\frac{c^2}{c_1}$ konstant, im letzteren $\frac{c}{c_1}$, wo c die Konzentration des Merkuronitrats, c_1 die des Merkurinitrats bezeichnet. Konstanz ergiebt sich nur für den zweiten Ausdruck, und daraus folgt, daſs nur die zweite Rk. verläuft, daſs also die Formel des Merkuronitrats $Hg_2(NO_3)_2$ ist. Dieser Schluſs läſst sich auch durch Messung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten von Merkuronitrat prüfen. Bei einer Konzentrationsverschiedenheit von 1 : 10 an beiden Elektroden muſs nach der logarithmischen Formel von NERNST die elektromotorische Kraft 0,058 sein, wenn die Merkuroionen nur eine Ladung haben, dagegen 0,029, wenn sie die Formel $Hg^{\cdot} - Hg^{\cdot}$ besitzen, also zwei Ladungen haben. Die beobachteten elektromotorischen Kräfte steigen regelmäſsig von 0,0265—0,0305, wenn die Konzentration der konzentrierteren Lsg. von $^1/_5$ auf $^1/_{1000}$ Normal steigt. Dadurch wird es wahrscheinlich, daſs bei äuſserster Verdünnung die Doppelionen $Hg^{\cdot} - Hg^{\cdot}$ zum Teil in Ionen Hg zerfallen. Bei den untersuchten Konzentrationen hat aber die weit überwiegende Menge der Merkuroionen die Formel $Hg^{\cdot} - Hg^{\cdot}$. Zu demselben Resultate führte auch die Bestimmung der Änderung der molekularen Leitfähigkeit bei der Verdünnung. Während sie beim Silbernitrat zwischen $^1/_5$ und $^1/_{250}$ Normal um 27% zunimmt, nimmt sie beim Bleinitrat um 33% zu, beim Merkuronitrat um 34%. Es sind also die Merkuroionen, ebenso wie die Bleiionen zweiwertig. Auch in der molekularen Gefrierpunktserniedrigung stimmt nach CANZONERI Merkuronitrat mit Bleinitrat u. Calciumnitrat überein. Da sich die elektromotorische Kraft von Metall gegen Lsg. beim Silber bei der Verdünnung in einem anderen Verhältnis ändert, als beim Quecksilber, folgt, daſs das Quecksilber, welches bei gröſserer Konzentration der Lsg. unedler ist, als das Silber, bei geringerer Konzentration edler wird. Die elektromotorische Kraft der Kette $Ag \mid AgNO_3 \mid HgNO_3 \mid Hg$ kehrt zwischen $^1/_5$ und $^1/_{10}$ Normal das Vorzeichen um. Die Zahlen stehen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ mit den theoretischen im Einklang.

Die Zusammensetzung des festen Amalgams, welches sich beim Eintragen von Silber in Quecksilber bildet, läſst sich direkt kaum ermitteln. Dagegen konnte die Zus. nach zwei Methoden indirekt bestimmt werden. Bringt man nach einer von MÜLLER-ERZBACH für Hydrate angegebenen Methode nebeneinander zwei Gefäſse mit reinem Quecksilber und mit dem festen Amalgam in ein Vakuum, so verdunstet aus beiden Quecksilber. Die Geschwindigkeit der Verdunstung aus dem reinen Quecksilber ist gröſser, als aus dem Amalgam. Letztere wird so lange konstant bleiben, als noch flüssiges Amalgam dem festen anhaftet. Dann verdunstet Quecksilber aus dem festen Amalgam, und zwar mit geringerer Geschwindigkeit, bis entweder ein niedrigeres Amalgam oder reines Silber zurückbleibt. Die Kurve der Verdunstungsgeschwindigkeiten zeigte an der Stelle einen Knick, wo das Amalgam die Formel Ag_2Hg_4 besaſs, und einen zweiten bei der Zus. $AgHg$. Es scheint also, daſs diese beiden Quecksilberverbb. des Silbers existieren. Nach einer zweiten Methode wurde dasselbe Ergebnis erhalten. Man läſst im Vakuum Quecksilber von einem Gemisch von festem mit flüssigem Amalgam so lange zu reinem Silber destillieren, bis Gewichtskonstanz eintritt. Dann hat das Silber so viel Quecksilber aufgenommen, daſs die Zus. u. Dampfspannung des Prod. der des festen Amalgams gleich ist. Gewichtskonstanz trat ein, als das Verhältnis $Ag:Hg$ der Formel Ag_2Hg_4 entsprach. Dieselbe Verb. bildet sich auch, wenn man eine kleine Menge Quecksilber mit einer ziemlich konzentrierten Lsg. von Amalgam schüttelt. Aus der Veränderung der Konstanten $a : \sqrt{b}$ bei dem Gleichgewicht zwischen gesättigtem Amalgam und wss. Lsg. der Nitrate von Ag und Hg mit der Temperatur ergiebt sich nach der Formel von VAN'T HOFF die Bildungswärme eines Grammmolekülś Ag_2Hg_4 zu 7336 g-cal. — Die Zersetzungsspannung einer Lsg., die neben Silbernitrat Merkuronitrat enthält, ist niedriger, als die Zersetzungsspannung reiner Silber- oder

reiner Merkurolsg. gleicher Konzentration. Das bedeutet, daſs das Amalgam leichter aus der Lsg. herausgeht, als jedes der beiden Metalle, daſs es also edler ist, als jeder seiner Bestandteile. (Z. physik. Ch. **27**. 285—311. 28/10. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.) BODLÄNDER.

G. Tammann, *Über die Dampfspannung von krystallisierten Hydraten, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert.* Die Thatsache, daſs krystallisierte Hydrate existieren, deren Dampfspannung nicht sprungweise, sondern kontinuierlich sich mit der Zus. ändert, zwingt dazu, nur für solche homogene Stoffe das Gesetz der multiplen Proportionen für gültig zu erklären, bei denen sich der Partialdruck keiner der Komponenten des Stoffes bei der Verdampfung kontinuierlich ändert. Der Vf. hat die Dampfspannung einer Reihe von Zeolithen u. Gläsern bei konstanter Temperatur in ihrer Abhängigkeit von dem Wassergehalt untersucht. Die Bestimmung erfolgte durch Ermittelung des Gewichtsverlustes bei Aufbewahrung der Stoffe während bestimmter Zeit über Lsgg. von Schwefelsäure wechselnder Konzentration. Untersucht wurden Gmelinit von Flinders, Victoria, Phakolith von Richmond, Victoria, Chabasit von Nalsö Farör, Leonhardit von Schemnitz, Laumontit vom Plauen'schen Grunde, Phillipsit, Gismondin vom Monte Somma, Okenit von Grönland, Natrolith, Skolezit von Island, Pyrophyllit von Zermatt, Thomsonit von Kilpatrik in Schottland, Prehnit von New-Jersey, Pechstein von Meiſsen, von Garsebach und von Arran in Schottland, Halbopal von Ungarn und Hyalith von Waltsah in Böhmen.

In allen Fällen ändert sich der Dampfdruck kontinuierlich mit der Zus. Die Dampfspannung sinkt im Anfang der Entwässerung langsam, dann schneller und bei sehr kleinen Wassergehalten wieder langsamer. Wenn bei konstanter Temperatur der Dampfdruck kontinuierlich vom Wassergehalt abhängt, nimmt auch bei Temperaturerhöhung der Wassergehalt kontinuierlich ab. (Z. physik. Ch. **27**. 323—36. 28/10.) BODLÄNDER.

E. C. J. Mohr, *Gleichgewichtsstudien über das System Wasser, Salmiak, Eisenchlorid.* Die eigentümlichen Mischkrystalle von Salmiak mit Eisenchlorid sind hauptsächlicher Gegenstand der Untersuchung. Es wurden die Löslichkeitskurven mit den Bodenkörpern: Hydrat des Eisenchlorids, $FeCl_3 + 6H_2O$, Doppelsalz, $FeCl_3.2NH_4Cl.H_2O$, Mischkrystallen u. Salmiak bei 25°, 35° u. 45° aufgenommen. Bei 45° existiert das Hydrat $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ nicht mehr. Das Doppelsalz $FeCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$ erhält man am besten beim Abkühlen einer Lsg. von 110 g Salmiak, 390 g des Hydrates $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ und 100 g W. Die Mischkrystalle enthielten 1,01—4,43% $FeCl_3$ und auf 2 Moleküle $FeCl_3$ 3,3—11,8 Mol. W. Es ist wegen der Hygroskopizität der Krystalle und ihrer zahlreichen Wassereinschlüsse kaum möglich, aus dem Wassergehalt irgend welche Schlüsse auf die Natur der Beimengung zum Salmiak zu ziehen. Es ist von SCHROEDER VAN DER KOLK die Beobachtung gemacht worden, daſs bei Einengung einer Lsg. von Eisenchlorid isotrope Krystalle auftreten, die er für ein Hydrat des Eisenchlorids ansah, das in den Mischkrystallen mit Salmiak zusammen krystallisiere. Der Vf. stellte fest, daſs dieses reguläre Salz sich nur bildet, wenn die Lsg. Ammoniak aus der Atmosphäre aufnimmt. Es hat die Formel $NH_4Cl \cdot 2FeCl_3 \cdot 4H_2O$ und wird am besten erhalten, wenn man 100 g geschmolzenes Salz, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, mit einer konz. Lsg. von 2 g Salmiak vermischt u. der Lsg. bei einer Temperatur über 50° in einem Exsikkator W. entzieht. Es krystallisiert in Würfeln, die mit Oktaeder und Rhombendodekaeder kombiniert sind, und bald fast farblos, bald braungelb sind, zuweilen sogar einen Schichtenbau mit dunkleren und helleren Schichten zeigen. Die Krystalle sind isotrop. Der Vf. hält es für möglich, daſs auch hier Mischkrystalle vorliegen.

Ein anderes bisher unbekanntes Doppelsalz entsteht, wenn man eine Lsg., die aus 100 g geschmolzenem Hydrat, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, und 4 g Salmiak besteht, oberhalb 50° eintrocknet. Es entstehen olivenbraune Prismen, die einen Durchmesser von 2—3 mm und eine Länge von 8 cm erreichen u. unscharfe Endflächen zeigen. Die Krystallform ist wahrscheinlich rhombisch. Sie haben grünlich-braungelb-rotgelben Pleochroismus. An der Luft werden sie rot durch Umsetzung in das Doppelsalz $FeCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$. Die Krystalle sind wahrscheinlich wasserfrei und haben die Formel $FeCl_3 \cdot NH_4Cl$. Es wurden Isothermen für die Systeme Eisenchlorid, W. u. Salmiak aufgenommen, in denen auch die beiden neuen Hydrate Berücksichtigung fanden. Für das Doppelsalz $FeCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$ hat die Löslichkeitskurve besonders bei höheren Temperaturen eine solche Gestalt, daſs bei Einengung eines Teils der gesättigten Lsgg. zuerst Ausscheidung, nachher Wiederauflsg. des Doppelsalzes stattfindet. Die krystallographische Unters. der Mischkrystalle hat ebenso wie deren Löslichkeit und das Verteilungsverhältnis bisher keinen Aufschluſs über die Natur der Mischkrystalle gegeben. Ein wirkliches Gleichgewicht zwischen Krystall u. Lsg. scheint schwer erreichbar zu sein. Am wahrscheinlichsten ist es, daſs die Beimengung zum Salmiak das Salz $FeCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$ ist. (Z. physik. Chem. **27**. 193—221. 28/10. Amsterdam.) BODLÄNDER.

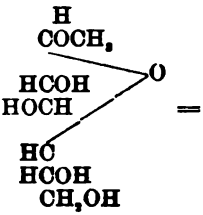
Organische Chemie.

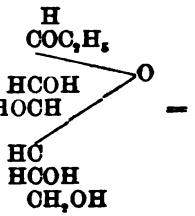
O. Tietze, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen.* 1. *Tolbenzanishydroxylamin*, Formel I., dargestellt (wie auch II. u. III.) von ROGNER (Inaugural-Dissertation Königsberg **1895**), krystallisiert aus Alkoholäther (1 : 4), F. 142°, monoklin, 0,429 024 : 1 : 0,441 216, ac = 81° 48′ 56″. Beobachtet: (110), (010), (001), ($\bar{1}11$), ($\bar{2}01$). Kleine, farblose Säulen nach dem Prisma oder Tafeln nach der Basis, beide Formen auch im Gleichgewicht. Spaltbarkeit nach (100). Starke negative Doppelbrechung. — 2. *Anistolbenzhydroxylamin*, Formel II., zwei krystallographisch wenig ähnliche Modifikationen: *α-Anistolbenzhydroxylamin*, F. 162°, monoklin, 2,157 13 : 1 : 0,907 071, ac = 87° 22′ 20″. Beobachtet: (110), (100), (001), ($\bar{1}11$), ($\bar{2}01$). Aus Ä. kleine bis mittelgroſse, farblose, nach der Basis tafelförmige Krystalle mit guter Spaltbarkeit nach der Basis und schwach angedeuteter nach dem Prisma. Aus A.-Ä. trübe, sehr leicht zerbrechliche, mit schlechten Flächen versehene Krystalle von mehr rhombischer Gestalt. Sehr starke positive Doppelbrechung. — *β-Anistolbenzhydroxylamin*, F. 132°, monoklin, 0,893 481 : 1 : 0,291 229, ac = 74° 24′ 6″. Beobachtet: (111), (110), (12·1·0). Bündel von nie $^1/_2$ mm starken, biegsamen, farblosen, nach (110) gut spaltbaren Nadeln. — 3. *Benzanistolhydroxylamin*, Formel III., zwei durch fraktioniertes Lösen und darauf folgende fraktionierte Krystallisation trennbare Modifikationen.

I. $C_7H_7C<^{NOCOC_6H_5}_{OCOC_7H_7O}$ II. $C_7H_7OC<^{NOCOC_7H_7}_{OCOC_6H_5}$ III. $C_6H_5C<^{NOCOC_7H_7O}_{OCOC_7H_7}$

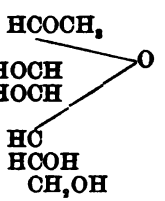
α-Benzanistolhydroxylamin, F. 120—121°, monoklin, 0,950 325 : 1 : 1,613 73, ac = 85° 39′ 2″. Beobachtet: ($\bar{1}11$), (111), (001), (010), (014), ($\bar{2}12$). Kleine bis mittelgroſse, nach dem seitlichen Pinakoid ausgezeichnet spaltbare Krystalle mit zum Teil gestreiften Flächen. Starke positive Doppelbrechung. — *β-Benzanistolhydroxylamin*, F. 127°, monoklin, 1,453 30 : 1 : 1,267 38, ac = 81° 38′ 13″. Beobachtet: (001), (100), (110), (120), ($\bar{1}01$). Feine, auf den Prismenflächen gestreifte, wasserklare Nadeln mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem seitlichen Pinakoid und schwächerer nach dem vorderen. Mittelstarke positive Doppelbrechung. — 4. *α-Methyl-d-glucosid*, IV., F. 165—166°, dargestellt (wie auch V. u. VI.) von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem.

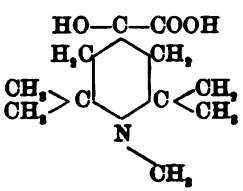
Ges. **26**. 2400; **28**. 1145; C. **93**. II. 585), rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch, 0,767 165 : 1 : 0,359 616. Beobachtet: (110), (101), (011), (010), (120). Sehr grofse, klare, durchsichtige, muschelig brechende Säulen nach dem Prisma. Schwache positive Doppelbrechung. — 5. *β-Methyl-d-glucosid*, Formel IV., F. 165—166°, quadratisch, a : c = 1 : 0,804 276. Meist nach der Basis tafelförmige u. danach spaltbare, wasserklare Krystalle. Mittelstarke negative Doppelbrechung. — 6. *α-Äthylglucosid*, Formel V., F. 113—114°, rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch, 0,850 690 : 1 : 0,593 816.

IV.  $= C_6H_{11}O_6CH_3$

V.  $= C_6H_{11}O_6C_2H_5$

Beobachtet: (110), (1$\bar{1}$1), (111), (001), (100). Kleine bis mittelgrofse, mehr oder minder säulenförmig gestreckte, farblose, durchsichtige, nach der Basis hauptsächlich spaltbare Krystalle. Schwache negative Doppelbrechung. — 7. *α-Methyl-d-mannosid* u. *α-Methyl-l-mannosid*, Formel VI., dargestellt von E. Fischer und L. Brensch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2401; **28**. 1145; **29**. 2927; C. **97**. II. 282), F. 190—191°. Der Verfasser stellt, zum Teil von Jorissen (Rec. trav. chim. Pays-Bas **1896**. 223) abweichend, folgendes fest: Rhombisch (die Ätzfiguren liefsen nicht auf Hemiëdrie schliefsen), d-Verb.: 0,927 491 : 1 : 0,936 77, l-Verb.: 0,927 470 : 1 : 0,938 342. Mittelgrofse, wasserklare, muschelig brechende, fettglänzende, häufig verzerrte Krystalle ohne Spaltbarkeit. Schwache positive Doppelbrechung. — 8. *Racemisches Methylmannosid*, Formel und Darsteller wie 7., F. 165—166°. Kleine, sehr dünne, wasserhelle Blättchen ohne krystallographische Begrenzung, welche von den Krystallen der aktiven Körper jedoch krystallographisch sicher verschieden sind und wesentlich stärkere Doppelbrechung besitzen. — 9. *Triacetonmannit*, $C_{15}H_{26}O_6$, F. 68—70°, dargestellt von E. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1167; C. **95**. II. 41), monoklin, hemimorph, 2,829 71 : 1 : 1,730 74, ac = 77° 12′ 52″. Beobachtet: (110), (001), ($\bar{1}$01), (101), (100). Stets mit einem Ende aufgewachsene, säulenförmige, mittelgrofse bis grofse, wasserklare, wenig glänzende, sich fettig anfühlende Krystalle mit basaler Spaltbarkeit. Schwache positive Doppelbrechung. — 10. *n-Methyltetramethyl-γ-oxy-piperidincarbonsäure*, Formel VII., Darsteller siehe Patentblatt **18**. 187,

VI.  $= C_6H_{11}O_6CH_3$

VII. 

rhombisch, 0,912 406 : 1 : 0,938 515. Beobachtet: (110), (111), (010). Pyramidal-prismatische, farblose, gut spiegelnde Krystalle mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem seitlichen Pinakoid und schwächerer nach der Basis. Mittelstarke negative Doppelbrechung. — 11. *Dibrommalonyldiäthylharnstoff*, $CO\langle\begin{smallmatrix}NC_2H_5-CO\\NC_2H_5-CO\end{smallmatrix}\rangle CBr_2$, dargestellt von Sembritzki (Inaugural-Dissertation Berlin **1897**), krystallisiert am besten aus PAe., F. 85—86°, monoklin, 1,028 40 : 1 : 2,335 14, ac = 85° 35′ 34″. Beobachtet: (001), (110), ($\bar{1}$01). Farblose, durch Zers. allmählich rot werdende, wür-

felähnliche oder nach der Vertikalaxe gestreckte Krystalle mit basaler Spaltbarkeit. Schwache positive Doppelbrechung. — 12. *Kaliummangancyanid*, $K_6Mn_2Cy_{12}$, zers. sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur, nach neuer Methode dargestellt von E. Lehmann (Inaugural-Dissertation Berlin **1898**), monoklin, 1,289 09 : 1 : 0,801 08, ac = 89° 52′ 42″. Beobachtet: (1̄11), (111), (110), (100), (011), (2̄11), (211), (122). Nach der Vertikalaxe meist säulenförmige und dabei nach dem vorderen Pinakoid etwas tafelförmig verbreiterte, scharlach- bis ziegelrote, glänzende Krystalle. Schwacher Pleochroismus und schwache positive Doppelbrechung. (N. Jahrb. f. Mineral. **12**. Beilageband. 1—51.) Hazard.

May, *Explosion von Acetylenkupfer*. Acetylenkupfer kann an der Luft auf 60°, unter Zuhilfenahme des Wasserbades selbst auf höhere Temperatur erhitzt werden, ohne daſs Explosion eintritt. Diese erfolgt jedoch immer, wenn man ein vorher einige Stunden an der Luft oder in O erwärmtes Acetylenkupfer einer Acetylenatmosphäre aussetzt. Durch diese vorhergegangene Sauerstoffeinw. hat wahrscheinlich eine Oxydation zu Diacetylenkupfer stattgefunden, welch letzteres dann nachher mit 1 oder 2 Mol. C_2H_2 unter Abspaltung von W. in Rk. tritt. Kurz vor der Explosion, die übrigens auf die Kupferverb. lokal begrenzt bleibt, ist nämlich das Auftreten von Wasserdämpfen beobachtet worden. (J. f. Gasbel. **41**. 683. 15/10. Verhandl. d. Jahresvers. d. Calciumcarbid- und Acetylengas-Vereins am 27. und 28/9. zu Frankfurt a/M.) Düsterbehn.

J. M. Eder und **E. Valenta**, *Spektralanalyse der Leuchtgasflamme*. Es wurde das sichtbare u. ultraviolette Spektrum der blauen Flamme des in Leuchtgas unter $^1/_2$—$^3/_4$ Atmosphären brennenden Sauerstoffs photographisch mit Benutzung eines groſsen Konkavgitters aufgenommen. Die beobachteten Linien liegen zwischen λ 6188 und λ 3628,3. Es wird gleichzeitig das scheinbare Aussehen des Spektrums bei kleiner Dispersion angegeben. Die Unters. bestätigt das frühere Ergebnis, daſs die Angaben von Hartley ungenau sind. (Denkschriften der Math.-Naturw. Kl. d. k. k. Ak. d. Wissensch. Wien **67**. 11 SS. Sep. von Vff.) Bodländer.

K. Elbs und **J. Newmann**, *Zur Kenntnis des Acetylentetrabromides und des Tribromäthylens*. Vff. haben das Verhalten des jetzt leichter zugänglichen Acetylentetrabromides näher studiert. Darst. des Acetylentetrabromides. Acetylen wird in kräftigem Strome zunächst durch zwei Waschflaschen, die mit HCl angesäuerte Quecksilberchloridlsg. enthalten, sodann in 2 groſse, mit je 500 g Brom und etwas W. beschickte Waschflaschen geleitet. Die Absorption des Acetylens durch Brom erfolgt sehr rasch, und bildet das Reaktionsprod. eine schwere ölige, nahezu farblose Fl., Kp_{15}. 124—126°. — Reduktion des Acetylentetrabromides. Als Reduktionsmittel benutzten Vff. zunächst Zinkstaub und Eg., dann Zinkstaub und alkoh. Natriumalkoholat. Neben wenig Äthylenbromid entstand dabei hauptsächlich Acetylendibromid und Tribromäthylen. Mit amalgamierten Aluminiumspänen verläuft die Reduktion so rasch und glatt, daſs sie zur Darst. von Acetylendibromid verwendet werden kann. — Austausch von Brom gegen Jod oder Essigsäurereste. Verss. in dieser Richtung verliefen ergebnislos. — Einw. von Aminen und Ammoniak. Anilin reagiert mit Acetylentetrabromid unter B. von *Tribromäthylen* $CHBr{=}CBr_2$, Kp. 163—165°, neben geringen Mengen von Fuchsin. Ein *Acetylentriphenyltriamin*, $C_{20}H_{19}N_3$, von dem Sabanejeff (Liebig's Ann. **178**. 125) spricht, erhielten Vff. nicht. Ähnlich wie Anilin wirken Dimethylanilin und alkoh. NH_3, und eignet sich letzteres sehr gut zur Darst. von Tribromäthylen. Zu diesem Zwecke leitet man in eine alkoh. Lsg. von Acetylentetrabromid gut getrocknetes Ammoniakgas. Unter Erwärmen der Fl. fallen dichte Flocken von Bromammonium aus, nach deren Absitzen man die Fl. filtriert und das Öl mittels W. ausfällt. — Umwandlung von Acetylentetrabromid in Hexabromäthan. Beim Erwärmen

von Tetrabromid, Brom und Aluminiumspänen im Einschmelzrohr auf 90—95° entsteht, allerdings unter starker Verharzung, Hexabromäthan. — Verhalten des Tribromäthylens. Brom reagiert leicht unter B. von *Pentabromäthan*, farblosen Prismen, F. 53°. Jod wirkt nur wenig auf Tribromäthylen ein, während Chlor das Substitutionsprodukt *Monochlortribromäthylen* $CClBr{=}CBr_2$, farblose Nadeln, F. 35°, liefert, das bereits von DENZEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 2208) aus Monochlortetrabromäthan erhalten worden. Beim Übergiefsen von Chlortribromäthylen mit Brom entsteht das auch von DENZEL schon erhaltene *Monochlorpentabromäthan*, C_2ClBr_5, F. 170°. *Trichlortribromäthan* zu gewinnen, gelang nicht. Zinkstaub reduziert eine h. Eisessiglsg. von Tribromäthylen im wesentlichen zu Acetylen, warme kons. H_2SO_4 erzeugt *Pentabromäthan*, F. 53—54°. Einw. von Chlor auf das bei der Schwefelsäurerk. entstehende Prod. lieferte *Monochlortribromäthylen*, F. 35°. Einw. von rauchender H_2SO_4 auf Tribromäthylen wirkt zerstörend, Sapetrigsäureanhydrid führt zum *Mononitrotribromäthylen*, blafsgelbes, schweres, stechend riechendes Öl, Kp_{21}. 108—110°, das Vff. in das kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 650; C. **98**. I. 1168) beschriebene *Pentabrommitroäthan* verwandelten. Chlorierung von Pentabromäthan bei 200—205° lieferte ebenfalls das *Monochlortribromäthylen*, während bei der Einw. von Antimonpentachlorid *Hexachloräthan*, farblose, krystallinische M., F. 186°, entstand. (J. pr. Chem. [2.] **58**. 245—54. 28/10. [August.] Gieſsen.) ROTH.

B. Bruhn, *Über die Konstitution und Entstehung der Naphthene.* Vf. bringt eine neue von der üblichen abweichende Auffassung von der Konstitution der (besonders im kaukasischen) Erdöl enthaltenen Naphthene, die, bei einer empirischen Zus. C_nH_{2n}, nach Unterss. besonders von BEILSTEIN, KURBATOW, MARKOWNIKOFF einem Ringsystem angehören. Während nun nach unseren heutigen Anschauungen der Zus. C_nH_n eines KW-stoffes am besten der Benzolring entspricht, thut bei der Zus. C_nH_{2n} der Fünfring den Valenzen des Kohlenstoffatoms bei völliger Symmetrie am wenigsten Zwang an. Dementsprechend sollte auch überall, wo primäre Gründe Gebilde von der Zus. C_nH_{2n} hervorgerufen, vor allem sich der Fünfring finden, wie ja in so grofser Menge und Mannigfaltigkeit in der Natur der Sechsring vorkommt. Vielleicht ist das der Fall bei dem der Kohle an Quantität nicht nachstehenden Erdöl und seinen Verwandten. Die Naphthene werden meist als hydrierte Benzolkörper aufgefafst, zumal man häufig aus ihnen Benzolderivate erhalten hat. Aber diese Übergänge lassen sich, wie Vf. an einzelnen Beispielen zeigt, auch unter Zugrundelegung eines Fünfringes erklären, wenn man dabei in Erwägung zieht, dafs einerseits der Fünfring durch die scharf wirkenden Mittel zur Wasserstoffabgabe gezwungen wird, andererseits aber ein Fünfring dem Gesetz der paaren Atomzahlen widerspricht, der Eintritt von Doppelbindungen keine symmetrische Struktur zulassen würde, und dafs ferner die Neigung zur B. des Sechsringes C_6H_6 wegen seiner geringen Raumerfüllung eine sehr grofse ist. Eine besondere Stütze für seine Ansicht, dafs in der ganzen kaukasischen Naphtha sich womöglich kein Gramm eines hexahydrierten Benzolkörpers findet, sieht Vf. in einer von MARKOWNIKOFF kürzlich konstruierten Kurve (LIEBIG's Ann. **301**. 154; C. **98**. II. 576), auf deren Abscisse die KpKp., auf deren Ordinate die DD. einiger Fraktionen des kaukasischen Benzins eingetragen sind. Bei Annahme eines Fünfringes heben sich alle von MARKOWNIKOFF beobachteten Ungenauigkeiten und Schwierigkeiten; die Maxima der Kurve würden dem Pentamethylen, Methylpentamethylen etc. entsprechen, die auf sie folgenden Minima denjenigen ihrer Isomeren, die zwei benachbarte Seitenketten enthalten, wie z. B. 1,2-Dimethylpentamethylen. Da zwischen dem Methylpentamethylen und dem Äthylpentamethylen kein solches Isomere möglich ist, bleibt hier die Senkung aus. Für das Hexamethylen ist in der Kurve gar kein Platz, damit fällt eigentlich die Hauptstütze der Sechsringtheorie überhaupt. Vf. bringt noch weitere Belege

dafür, daſs das vermeintliche Hexamethylen (Hexanaphthen) thatsächlich Methylpentamethylen ist, und gewinnt auch aus dem Verhalten der Naphthene, ihrem mangelnden Krystallisationsvermögen Anhaltspunkte für seine Auffassung. Unter den Petrolss. hält Vf. die von ASCHAN (s. MARKOWNIKOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1224; C. **97**. II. 196) zuerst dargestellte S. $C_7H_{12}O_2$ für die *Pentamethylenessigs.*, ohne Beweise dafür beibringen zu können.

Vf. geht alsdann an Hand der ENGLER'schen Theorie auf die Entstehung der Naphthene ein, indem er ihre B. der Öls. zuschreibt. Bei Zers. derselben unter den Einflüssen allerlei Art bilden sich, einfach durch Sprengung der doppelten Bindung, Ringschlüsse; nach der VON BAEYER'schen Spannungstheorie hat der Fünfring dabei die meisten Chancen zu entstehen. Es ist durchaus nicht einzusehen, warum hierbei unter gröſserer Spannung auch nur ein Molekül eines Vier-, Drei- oder Sechsringes sich bilden sollte. Vf. bespricht die verschiedenen Möglichkeiten, wie die Ringbildung im Molekül der Öls. stattfinden kann, indem entweder das Molekül ganz auseinander geht, die beiden getrennten Kohlenstoffatome mit dem 5. Kohlenstoffatom den Ring schlieſsen, oder aber die Ringbildung nur einmal eintritt, indem dann Körper der Fettreihe entstehen, die in sich einen Fünfring enthalten. Auch die B. der Petrolss., sowie gewisse Eigenschaften derselben erklärt Vf. mit Hilfe seiner Hypothese. (Chem.-Ztg. **22**. 900—902. 22/10.) ROTH.

C. Friedel u. **A. Gorgeu**. *Über die Zersetzung eines gesättigten, linearen Kohlenwasserstoffes durch Aluminiumchlorid.* Die zu den folgenden Unterss. dienenden gesättigten KW-stoffe, wurden in möglichst groſser Reinheit in folgender Weise dargestellt: *Methan* und *Äthan* durch Zersetzen von Quecksilbermethyl und -äthyl mit verd., luftfreier H_2SO_4 bei 70—80°, *Propan* u. *Butan* durch Einw. von Zinkfeile auf Isopropyl- u. sekundäres Butyljodid in Ggw. geringer Mengen HCl. Geringe Mengen von H, welche die Gase enthielten, wurden durch Lösen der Gase in wenig Amylalkohol entfernt. Dann wurde die Löslichkeit der Gase in *Amylalkohol* bestimmt. Letzterer enthält reichliche Mengen Luft gel., wodurch eine partielle Oxydation des Amylalkohols bewirkt wird. Der Amylalkohol wird durch Kochen von der Luft befreit und unter Luftabschluſs (Hg-Verschluſs) aufbewahrt. Die Best. der Löslichkeit der verschiedenen Gase in Amylalkohol ergab folgendes Resultat:

Bei 12,5° wird unter 750 mm Druck $^1/_{70}$ Vol. H gelöst.
Bei 12,5° wird unter 760 mm Druck $^1/_3$ Vol. Methan gelöst.
Bei 14° werden unter 750 mm Druck 3,3 Vol. Äthan gelöst.
Bei 16° werden unter 750 mm Druck 12,0 Vol. Propan gelöst.
Bei 23° werden unter 760 mm Druck 11,0 Vol. Propan gelöst.
Bei 13° werden unter 740 mm Druck 72,0 Vol. Butan gelöst.
Bei 22° werden unter 760 mm Druck 44,0 Vol. Butan gelöst.

Das *Hexan* wurde durch Behandeln von Mannit mit HJ und durch Einw. von Zink und HCl auf das in A. gel. Jodid dargestellt und durch Behandeln mit Brom vom ungesättigten KW-stoffen befreit. Das Hexan hat Kp. 68,6°. Vf. beschreibt eingehender einen Vers. (vgl. Original), aus welchem hervorgeht, daſs beim Erhitzen des Hexans mit $AlCl_3$ *Pentan* entsteht. Es wird im wesentlichen also bei dieser Rk. eine CH_2-Gruppe des Hexans durch H ersetzt. Das Pentan wird seinerseits zum Teil in Butan verwandelt. Letzteres liefert wahrscheinlich wieder Propan. — Auſserdem wurde bei der Einw. des $AlCl_3$ auf Hexan noch eine braune, zähfl. komplexe Fl. erhalten, aus welcher bestimmte Verbb. noch nicht isoliert werden konnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 590—94. [24/10.*].) HESSE.

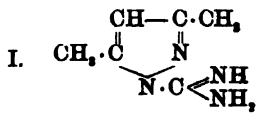
W. P. Jorissen, *Die Haltbarkeit von Oxalsäurelösungen.* Über die Ursache und die Bedingungen der Zers. von Oxalsäurelsgg. sind die Meinungen der Forscher ge-

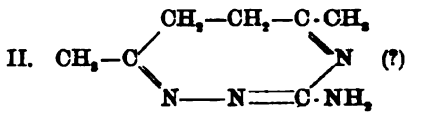
teilt. Die Versa. des Vf.'s zeigten folgendes: Oxalsäurelsgg. erleiden im Licht eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, im Dunkeln sind sie haltbar, zers. sich aber, wenn Schimmelpilze hineingeraten. Ist die Konzentration gröfser als 2—3%, so ist die Oxals. ein Gift für die Schimmelpilze. Verd. Lsgg. können konserviert werden durch Sterilisation oder durch Zufügung von 50 ccm H_2SO_4 pro Liter, Bors. ist fast unwirksam. In alkoh. Lsgg. nimmt der Titer von Oxalsäurelsgg. auch im Dunkeln ab, wahrscheinlich infolge von Esterbildung. Im Licht tritt gleichzeitig Acetaldehyd auf. Durch Zufügung von $MnSO_4$ wird die Oxydation wss. Lsgg. im Licht noch beschleunigt. (Maandbl. natuurw. **22**. 100—8. 15/10.) MUHLERT.

Th. Curtius, *Diazoacetonitril*, $N_2:CH\cdot CN$. *Methylenaminoacetonitril*, $CH_2:N\cdot CH_2\cdot CN$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 59; C. **94**. I. 413) liefert, wenn man es mit etwas mehr, als der 1. Mol.-Gew. HCl entsprechenden Menge alkoh. Normalsalzs. durch heftiges Schütteln schnell in Lsg. bringt, innerhalb 3 Stdn. in guter Ausbeute *salzs. Amidoacetonitril*, $ClH\cdot NH_2\cdot CH_2\cdot CN$, das aus A. durch Ä. gefällt wird, sich bei etwa 135° rötlich, bei 155° rotbraun färbt und bei 165° unter Schwärzung und Zers. schm. Läfst man das Salz mit gesättigter alkoh. Salzs. in Berührung, so addiert es A. und HCl und geht in das *Glycinimidoätherdichlorhydrat*, $ClH\cdot H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5):NH\cdot HCl$, über; flimmernde Blättchen, die sich bei etwa 165° gelbgrau färben und zwischen 170—188° unter Gasentw. zers.; in k. W. unter Erwärmung l.; sll. in A.; unl. in Ä.; zerfliefslich, doch in geringerem Mafse als salzs. Amidoacetonitril. — Während Glycinimidoätherdichlorhydrat bei vorsichtiger Behandlung mit $NaNO_2$ *Diazoessigester*, $N_2:CH\cdot COOC_2H_5$, in befriedigender Ausbeute ergiebt, reagiert das salzs. Amidoacetonitril mit Nitrit bei niedriger Temperatur sehr langsam unter B. von *Diazoacetonitril*, $N_2:CH\cdot CN$; das bei der Darst. des Diazoessigesters vorteilhafte Zufügen verd. Schwefels. (vgl. J. pr. Chem. [2] **38**. 401; C. **89**. I. 91) beschleunigt zwar auch hier die Rk., bewirkt aber gleichzeitig eine Verunreinigung des Prod. Das nur in schlechter Ausbeute erhältliche Diazoacetonitril ist eine orangegelbe, leicht bewegliche Fl., die bei 46,5° unter 14—15 mm Druck unzers. destilliert; riecht, frisch bereitet, angenehm acetonitrilartig; der Dampf reizt die Schleimhäute; in W. leichter l. als Diazoessigester; leicht flüchtig mit Ätherdämpfen; nur in wasserfreier äther. Lsg. gut haltbar; bräunt sich an der Luft bereits nach 3—4 Stdn. und verharzt schliefslich unter schwacher Entw. von HCN; verbrennt beim Anzünden mit grofser leuchtender Flamme; explodiert heftig bei der Berührung mit CuO; liefert ein explosives Hg-Salz; wird von SS. und J unter lebhafter N-Entw. zers.; giebt beim Erwärmen mit konz. NaOH eine tiefbraune Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2489—92. 24/10. [1/10.]. Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg.) STELZNER.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis des Amidoguanidins*. I. **Johannes Thiele** u. **Eduard Dralle**, *Kondensationsprodukte des Amidoguanidins mit Aldehyden und Ketonen der Fettreihe*. Amidoguanidin, $NH{=}C{<}^{NH-NH_2}_{NH_2}$, kondensiert sich mit Aldehyden und Ketonen verschieden. Mit Mono- und Trichloraldehyd entstehen normale, unbeständige Hydrazone; die Chloralverb. $Cl_3C\cdot CH{=}N\cdot NH\cdot C{<}^{NH}_{NH_2}$ geht leicht unter HCl-Verlust in *Amidoguanidinglyoxylsäure*, $HOOC\cdot CH{=}N\cdot NH\cdot C{<}^{NH}_{NH_2}$, diejenige des Monochloraldehyds in *Glyoxalbisamidoguanidin* über. Letztere Verb. entsteht auch sofort aus Dichloraldehyd. B. ringförmiger Verbb. (Triazine) konnte in keinem Falle beobachtet werden. α-Diketone und ähnliche Körper, wie Glyoxal, Diacetyl, Dioxyweins., geben Bisamidoguanidinverbb.; Hydrazone oder ringförmige Verbb. entstehen nicht. Acetylaceton als β-Diketon liefert ein unter Abspaltung

von Amidoguanidin leicht in *3,5-Dimethylpyrazol-1-carbonamidin* (I.) übergehendes Dihydrazon. Das aus dem γ-Diketon Acetonylaceton entstehende Dihydrazon geht gleichfalls unter Abspaltung von Amidoguanidin in eine ringförmige Verb. $C_7H_{12}N_4$ über, welche kein Pyrrolderivat, sondern vielleicht ein achtgliedriges Ringsystem ist (II.).





Acetaldehydamidoguanidinnitrat, $CH_3 \cdot CH{=}N \cdot NH \cdot C{<}^{NH}_{NH_2} \cdot HNO_3$. Durch Verdunsten einer Lsg. von Amidoguanidin und überschüssigem Acetaldehyd über H_2SO_4 gewonnen. Prismatische Säulen, F. 144°; sl. in k. W. u. A., ll. in der Hitze unter teilweiser Zers. Die Base ist sehr zers. — *Chloralamidoguanidinnitrat*, $Cl_3 \cdot C \cdot C{=}N{-}NH{-}C{<}^{NH}_{NH_2} \cdot HNO_3 + H_2O$. Aus gleichen Molekülen Amidoguanidinnitrat u. Chloralhydrat in konz. Lsg.; Prismen (aus W. von 40°), F. (lufttrocken) 113° (Zers.). Verliert beim Liegen, schneller beim Kochen HCl und giebt *Amidoguanidinglyoxylsäure;* Alkalien spalten in $CHCl_3$ und Amidoguanidin. Chlorhydrat, $C_3H_5N_4Cl_3 \cdot HCl + 2H_2O$, Tafeln (aus W. von 30°), F. 83—84°, Zers. bei 110°; all. in W. Verhält sich wie das Nitrat. — *Amidoguanidinglyoxylsäure*, $^{NH}_{NH_2}{>}C \cdot NH \cdot N{=}CH \cdot COOH + H_2O$. Gleiche Moleküle HCl-Amidoguanidin und Chloralhydrat werden in konz. wss. Lsg. eine Stunde unter Rückfluß gekocht, aus der sauren Lsg. fällt überschüssiges Na-Acetat die S., F. 150—157° (Zers.), aus. Fast unl. in A., Ä., Bzl., Chlf., swl. in h. W., l. in verd. Alkalien und Mineralss.; alkal. Lsgg. werden schon durch CO_2 zerlegt. Bei der Reduktion mit Zinn und HCl entsteht eine Base, $C_3H_6N_4O$ (Nitrat, F. 308°). Chlorhydrat, $C_3H_6N_4O_2 \cdot HCl + H_2O$. Nadeln, F. 197° (Zers.). Nitrat, $C_3H_6N_4O_2 \cdot HNO_3 + H_2O$, F. 182° (verpuffend). Sulfat, $(C_3H_6N_4O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen, F. 136—137° (Zers.). Ca-Salz, $C_3H_5N_4O_2ca + H_2O$. Farblose Blättchen. Zers. bei 115°. Ba-Salz, $C_3H_5N_4O_2ba + H_2O$. Prismen, Zers. bei 100°. Ag-Salz, $C_3H_5N_4O_2Ag + H_2O$. Aus dem Ca- oder Ba-Salz und $AgNO_3$. Verpufft; ist das einzige Salz, welches Bestimmung des Krystallwassers gestattet. Methylesterchlorhydrat, $(C_4H_8N_4O_2 \cdot HCl)_2 + H_2O$. B. mit HCl in methylalkoh. Lsg. Prismen, F. 106—108°, krystallwasserfrei 110°, bei 160° Zers. Methylester, $C_4H_8N_4O_2$. Aus dem Chlorhydrat u. alkoh. NH_3, F. 187 bis 188° (Zers.); ll. in h. W. und A.; kochendes W. verseift.

Einwirkung von Amidoguanidin auf Dichloraldehyd. *Glyoxalbisamidoguanidin*, $^{CH{=}N{-}NH \cdot C \cdot N_2H_3}_{CH{=}N{-}NH \cdot C \cdot N_2H_3} + H_2O$. Aus dem Nitrat (s. später) u. HNaO. Gelbliche Blättchen, sl. in kaltem W., F. 265—266° (Zers.). Giebt nicht die Pechmann'sche Osazonrk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2752; C. **88**. 1336). Salze meist sl. Nitrat, $C_4H_{10}N_8 \cdot 2HNO_3$, fällt durch HNO_3 aus einer Lsg. des Chlorhydrats (durch Kochen wss. Lsg. von HCl-Amidoguanidin mit überschüssigem Dichloraldehyd dargestellt). Blättchen aus h. W., F. 292° (Zers.). Glyoxalbisamidoguanidinsilbernitrat, $C_4H_{10}N_8 \cdot AgNO_3$. Aus Lsg. der Base mit $AgNO_3$, gelblicher Nd. Chlorhydrat, $C_4H_{10}N_8 \cdot 2HCl$. Aus der Base und konz. HCl. Nadeln, sl. in A., F. 277°. Platinat, goldgelbe Nadeln. Sulfat, $C_4H_{10}N_8 \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$, F. 280 bis 281°. Dichromat, $C_4H_{10}N_8 \cdot H_2Cr_2O_7$. Aus der Base u. überschüssiger Chroms.; mkr. rote Prismen, verpufft. Nitrit, $C_4H_{10}N_8 \cdot 2HNO_2$. Aus Chlorhydrat u. $NaNO_2$; mkr. Nadeln, F. 211°.

Monochloraldehydamidoguanidin, $Cl \cdot CH_2 - CH{=}N \cdot NH \cdot C{<}^{NH}_{NH_2}$. Das Nitrat, $C_3H_7N_4Cl \cdot HNO_3$, entsteht aus Amidoguanidinnitrat (137 Tle.) in konz. wss. Lsg. u. Monochloraldehyd (78,5 Tle.); weiße, salmiakartige Krystalle, F. 144° (Zers.), sl. in k. W., A. und Ä. Geht beim Erwärmen, schneller beim Kochen der wss. Lsg. in *Glyoxalbisamidoguanidinnitrat* (s. o.) über; die Rk. ist analog der Osazonbildung bei den Zuckerarten.

Diacetylbisamidoguanidin, $\begin{matrix} CH_3 - C{=}N \cdot NH \cdot C \cdot N_2H_3 \\ CH_3 - C{=}N \cdot NH \cdot C \cdot N_2H_3 \end{matrix}$. Das Chlorhydrat, $C_6H_{14}N_6 \cdot 2HCl + 2H_2O$, bildet sich aus 1 Mol. Diacetyl und 2 Mol. HCl-Amidoguanidin. Nadeln, F. 308°; swl. in k. W. Aus der wss. Lsg. fällt Na_2CO_3 ein Carbonat, Na-Acetat ein Acetat, $NaNO_2$ ein Nitrit, HNaO die Base *Diacetylbisamidoguanidin*, $C_6H_{14}N_6$; Rhomboëder (?) aus h. W., F. 248—249° (Zers.), fast unl. in k. W., unl. in A. und Ä.; giebt nicht die PECHMANN'sche Reaktion. Nitrat, $C_6H_{14}N_6 \cdot 2HNO_3$. Mikroskopische Krystalle; bei 240° Bräunung. Pt-Doppelsalz, $C_6H_{14}N_6 \cdot PtCl_6H_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — *Dioxyweinsäurebisamidoguanidin*, $\begin{matrix} HOOC - C{=}N \cdot NH \cdot C \cdot N_2H_3 \\ HOOC - C{=}N \cdot NH \cdot C \cdot N_2H_3 \end{matrix} + 2H_2O$. Gemisch freier Base u. Chlorhydrat entsteht aus (22,4 Tln.) HCl-Amidoguanidin u. einer w. Lsg. von (26 Tln.) dioxyweinsaurem Na — aus Nitroweins. u. überschüssigem Na-Acetat bereitet — in verd. HCl; Gemisch gel. in verd. NaOH und in h. verd. Essigs. gegossen. Lösl. in Alkalien und verd. HCl, unl. in HNO_3 und organischen Lösungsmitteln; bei 230° Bräunung. Chlorhydrat, $C_6H_{10}N_2O_4 \cdot 2HCl + 2H_2O$; wl. in k. W., unl. in A., F. 235° (Zers.). Ca-Salz, $C_6H_8N_2O_4Ca + 4H_2O$. Nädelchen, unl. in A. Ag-Salz, $C_6H_8N_2O_4Ag_2 + 2H_2O$, aus Ca-Salz und $AgNO_3$. Weißer Nd., verpufft. Acetylaceton und Amidoguanidin. *Acetylacetonbisamidoguanidinnitrat*:

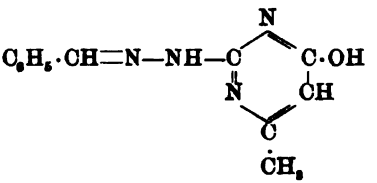
$$CH_3{=}\left[[C(CH_3){=}N{-}NH{-}C{<}^{NH}_{NH_2}\right]_2 \cdot 2HNO_3.$$

Entsteht aus 1 Mol. Acetylaceton und 2 Mol. Amidoguanidinnitrat in wss. Lsg. Kryst., F. 197—199°, sl. in k. W., unl. in A. und Ä. Geht bei längerem Kochen mit W. in das Nitrat des *3,5-Dimethylpyrazol-1-carbonamidins* (I.) über, weiße Nadeln aus h. absol. A., F. 168°. Base sll. in A. und W., schwer isolierbar. Zweistünd. Kochen mit konz. NaOH führt das Amidinnitrat in *3.5-Dimethylpyrazol*, F. 106 bis 107°, über, das bei der Oxydation Pyrazol-3,5-dicarbons., F. 288°, giebt.

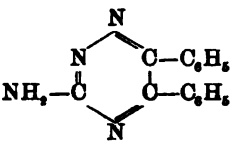
Acetonylaceton und Amidoguanidin. *Acetonylacetonbisamidoguanidin.* Das Nitrat, $C_8H_{18}N_8 \cdot 2HNO_3$, entsteht aus 2 Mol. Amidoguanidinnitrat u. 1 Mol. Acetonylaceton in konz. wss. Lsg. Mkr. Tafeln (aus W.), F. 239—240°; NaOH fällt die Base, Prismen (aus h. W.), F. 224—225°. Chlorhydrat, $C_8H_{18}N_8 \cdot 2HCl + 2H_2O$, sll. in k. W., F. 256—258°; aus der wss. Lsg. fällt Na_2CO_3 ein Carbonat, F. 199°. Pt-Doppelsalz, $C_8H_{18}N_8PtCl_6H_2 + 2H_2O$, gelbe, mikr. Nädelchen. *Verbindung* $C_7H_{12}N_4$ (II.). Chlorhydrat, $C_7H_{12}N_4 \cdot HCl$, bildet sich bei $2^1/_2$-stünd. Kochen gleicher Moleküle HCl-Amidoguanidin und Acetonylaceton in alkoh.-wss. Lsg. Gelbliche, blätterige Krystalle; ll. in W. und A., F. 244—245°. Nitrat, $C_7H_{12}N_4 \cdot HNO_3$. Wie Chlorhydrat aus Amidoguanidinnitrat u. Acetonylaceton dargestellt; weißes Pulver, F. 188°, l. in W. u. A., unl. in Ä., Bzl., Lg. Base $C_7H_{12}N_4$, aus Chlorhydrat und NaOH; gelbliche Blättchen (aus h. Bzl.), F. 151°. Giebt mit $FeCl_3$ Rotfärbung und zeigt Fichtenspanreaktion, ist aber auffallend beständig gegen verseifende Mittel und kann daher nicht ein Amidin des Amidodimethylpyrrols, $\begin{matrix} CH{=}C(CH_3) \\ CH{=}C(CH_3) \end{matrix}{>}N \cdot NH \cdot C{<}^{NH}_{NH_2}$, sein.

II. **Johannes Thiele** und **Richard Bihan**, *Kondensationsprodukte des Amidoguanidins mit aromatischen Aldehyden und Ketonen.* Das Kondensationsprod. aus Benzaldehyd ist bereits beschrieben (LIEBIG's Ann. **270**. 35; C. **92**. II. 402). Die aus p- u. o-Oxybenzaldehyd und den drei Nitrobenzaldehyden dargestellten Verbb. verhalten sich diesem gleich; durch SS. lassen sich die Aldehyde nur sehr unvollkommen abspalten. Die Nitrobenzaldehydverbb. sind im Gegensatz zu den entsprechenden Semicarbazonen (LIEBIG's Ann. **283**. 5; C. **95**. I. 338) starke Basen; die o- u. p-Verb. entstehen auch durch Nitrierung aus Benzalamidoguanidin. Gegen Acetessigester verhält sich Benzalamidoguanidin wie Guanidin (Gaz. chim. ital. **20**. 585; C. **90**. II. 950), es giebt ein Derivat des Methylguanicils (III.), nach PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2610; C. **89**. II. 975) *Benzalmethyloxypyrimidinhydrazin*, das durch SS. in Benzaldehyd, Hydrazin und Methyluracil zerfällt. Aromatische o-Diketone, wie Benzil (IV.) und Phenanthrenchinon (V.) geben im Gegensatz zu den aliphatischen ausschließlich ringförmige, als *Amidotriazine* (a) oder *Imidodihydrotriazine* (b) aufzufassende Verbb.:

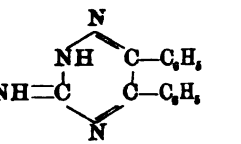
III.



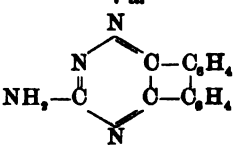
IVa.



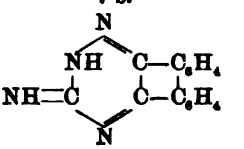
IVb.



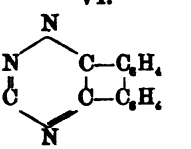
Va.



Vb.



VI.



Welche Formel ihnen zukommt, ist noch unentschieden; vorläufig werden sie als *Amidotriazine*, die der Phenanthrenchinonverb. zu Grunde liegende Muttersubstanz (VI.) als *Phenantriazin* bezeichnet. Die *Amidotriazine* sind kaum basisch u. indifferent gegen HNO_3.

Kondensation von Amidoguanidin mit aromatischen Aldehyden. Erfolgt vorteilhaft in saurer Lsg.; allgemein wird der Aldehyd (oder dessen alkoh. Lsg.) mit wss. Amidoguanidinsalzlsg. geschüttelt; auf Zusatz eines Tropfens Mineralsäure tritt sofort Kondensation ein. *o-Oxybenzalamidoguanidin*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}N \cdot NH \cdot C{<}^{NH}_{NH_2}$. Nitrat, aus Salicylaldehyd u. Amidoguanidinnitrat; Nadeln (aus h. W.), F. 209—210°. Die Base entsteht durch KOH und Fällen mit CO_2; atlasglänzende Blättchen (aus Chlf.), F. 102°, sl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. Chlorhydrat. Nadeln, F. 215—216°, ll. in W. Bei mehrtägigem Kochen der alkal. Lsg. des *o-Oxybenzalamidoguanidins* entsteht neben CO_2, NH_3 u. Hydrazin *o-Oxybenzalazin*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}N{-}N{=}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, F. 208—210°. — *p-Oxybenzalamidoguanidin*, $OH \cdot C_6H_4{-}CH{=}N \cdot NH \cdot C{<}^{NH}_{NH_2}$. Nitrat, $C_8H_{10}N_4O \cdot HNO_3$. Nadeln (aus W.), F. 216° (Zers.). Freie Base wie die o-Verb. dargestellt, $C_8H_{10}N_4O + H_2O$. Tafeln (aus W. oder A.), F. 204°. — *o-Nitrobenzalamidoguanidin*, $NO_2 \cdot C_6H_4{-}CH{=}N{-}NH{-}C{<}^{NH}_{NH_2}$. Nitrat, $C_8H_9N_5O_2 \cdot HNO_3$, gelbliche Nädelchen, F. 251° (Zers.). Base orangegelbe Nadeln, sl. in W. und A., F. 185°. — *m-Nitrobenzalamidoguani-*

din. Nitrat, $C_9H_9N_5O_2 \cdot HNO_3$, ll. in h. W., fast unl. in A., F. 247°. Base, $C_9H_9N_5O_2$, hellgelbe Nadeln, l. in h. A. und W., F. 210° (Zers.). — *p-Nitrobenzalamidoguanidin.* Nitrat. Nädelchen, F. 241° (Zers.), ll. in h. W. Base, $C_9H_8 \cdot N_5O_2 + H_2O$. Dunkelrote Blättchen oder Tafeln, zll. in W., F. 198°. WEDEKIND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 448; C. **97**. I. 648) giebt an F. 206° und sagt nichts von Krystallwasser.

Nitrierung von Benzalamidoguanidin. *Benzalamidoguanidinnitrat* (10 g) wird in stark gekühlte reine H_2SO_4 (50 g) eingetragen; beim Eingiefsen in Wasser scheidet sich ein Gemisch der Sulfate des *o-* und *p-Nitrobenzalamidoguanidins* ab, aus deren Lsg. in h. verd. NaOH zuerst die p-Verb., F. 198°, dann ein von m-Verb. freies Gemisch von p- und o-Verb. sich ausscheidet. Letztere konnte nicht rein erhalten, aber durch Oxydation der Mutterlauge mit $KMnO_4$ als o-Nitrobenzoësäure, F. 145—146°, nachgewiesen werden. *Diacetylderivat* des *Benzalamidoguanidins.* B beim Kochen von Benzalamidoguanidin mit überschüssigem Acetanhydrid. Warzen. (aus W.), F. 158—159°. — *Benzalmethyloxypyrimidinhydrazin* (III.). Äquivalente Mengen Benzalamidoguanidin und Acetessigester werden in alkoh. Lsg. unter Zusatz einiger Tropfen HNO_3 etwa 6 Stdn. gekocht, das durch W. Ausgeschiedene wird aus A. umkrystallisiert. In ein auf 140—160° erwärmtes Bad getaucht, schm. die Verb. in ihrem Krystallw. ($1H_2O$), wird fest und hat dann F. 233°. Durch Lösen in verd. Alkali und Fällen mit Essigs. als fast weifser Nd. erhalten, F. 237°. Beim Kochen mit HCl wird Benzaldehyd abgespalten, aus der erkaltenden Lsg. krystallisiert *Methyluracil* und in der Mutterlauge ist Hydrazinsulfat enthalten. Silbersalz, $C_{12}H_{11}N_4OAg$. Aus alkoh. Lsg. des Pyrimidins und $AgNO_3$. *Diphenylamidotriazin* (IV.). Gleiche Moleküle Benzil u. Amidoguanidinnitrat werden in alkoh. Lsg. unter Zusatz von wenig HNO_3 $^1/_2$—2 Tage (je nach Menge) gekocht u. das Triazin durch KOH gefällt. Hellgelbe Krusten (aus A.), F. 175°. Entsteht auch durch Schm. der Komponenten bei 140°; unl. in W., l. in A., Chlf. u. Essigäther. Die Salze werden schon durch W. zerlegt; HNO_2 verändert nicht. Beim Kochen mit starker KOH bildet sich *Diphenyloxytriazin* (LIEBIG's Ann. **283**. 27; C. **95**. I. 338), F. 218°; Kochen mit Acetanhydrid giebt eine Acetylverb., Nädelchen (aus A.), F. 151° (unscharf). — *Amidophenantriazin* (V.). Aus äquivalenten Mengen Phenanthrenchinon (gel. in h. absol. A.) und Amidoguanidinnitrat (konz. wss. Lsg.) unter Zusatz von wenig HNO_2. Wenn der durch NH_3 gefällte Nd. in SS. fast völlig l. ist, wird das Triazin durch NH_3 gefällt; hellgelbe Nädelchen (aus A.), F. 262°. HNO_2 wirkt nicht ein; die Salze sind leicht veränderlich.

III. **Johannes Thiele** und **Willy Barlow**, *Kondensationsprodukte von Amidoguanidin und Semicarbazid mit Chinonen.* Theoretischer Teil. Kondensationsprodd. von Chinonen mit Hydrazinen sind bisher wenig bekannt, da die Chinone leicht oxydierend wirken. Nach MAC PHERSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2414; C. **95**. II. 1079) verbinden sich manche asymm. sekundäre Hydrazine leicht mit Benzochinon und anderen Chinonen. Vff. fanden, dafs auch Amidoguanidin und Semicarbazid sich mit Chinonen kondensieren; die Amidoguanidinverbb. (VII.) und

VII. $\begin{matrix} HN \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!NH\!-\!N\!=\!C\!<\!\begin{matrix} CH\!=\!CH \\ CH\!=\!CH \end{matrix}\!\!>\!O$ oder $\begin{matrix} HN \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!N\!=\!N\cdot C_6H_4\cdot OH$

Semicarbazone (VIII.) scheinen auch in der tautomeren Form als Oxyazoverbb. zu reagieren. Amidoguanidinderivate. Die Kondensation der Chinone erfolgt leicht mit Amidoguanidinnitrat bei Ggw. einer Spur HNO_2; die intensiv gefärbten Nitrate geben gelbe bis rote Basen. Das einfache Amidoguanidinderivat des Benzochinons geht bei nochmaliger Behandlung in ein Bisamidoguanidinderivat über; das Mono- und Diderivat geben bei der Reduktion Dihydroverbindungen. Beide Rkk. sprechen für die Chinonformel (VII.).

Dagegen giebt die Monoverb. ein K-Salz und beim Kochen mit Alkali Phenol, das Diderivat Phenylhydrazin, Rkk., welche besser zur Oxyazoformel passen. *α-Naphtochinonamidoguanidin* giebt zwar keine Bisamidoguanidinverb., verhält sich aber sonst wie die Verb. aus Benzochinon; *β*-Naphtochinon giebt ein in Alkali unl. Monoderivat, bei der Spaltung durch Alkali aber ebenfalls *α*-Naphtol, daneben unter Abspaltung eines Mol. NH_3 eine *Verb.* $C_{11}H_7N_3O$, deren Konstitution nicht ermittelt ist.

VIII. $H_2N—CO—NH—N=C<\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}>O$ oder $H_2N\cdot CO\cdot N=N\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Chinonoxim liefert mit Amidoguanidinnitrat ein sehr zersetzliches Derivat; dagegen giebt Nitroso-*β*-naphtol das gut charakterisierte *Nitrosonaphtolamidoguanidinnitrat*, das beim Kochen mit W. unter Abspaltung von NH_4NO_3 in die weder basische, noch saure *Verb.* $C_{11}H_8N_4O$ übergeht. — Semicarbazone. Die Semicarbazone sind keine Basen und lösen sich leicht in Alkalien. Benzochinon giebt Mono- u. Disemicarbazon, die Monoverb. giebt bei der Spaltung Phenol, reagiert also als Oxyazokörper (VIII), verbindet sich aber noch mit Semicarbazid u. wird weit schwerer gespalten, als man nach der Oxyazoformel erwarten sollte. (Liebig's Ann. **271**. 130; C. **92**. II. 518; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2599; C. **95**. II. 1154). Das Disemicarbazon giebt bei der Spaltung Phenylhydrazin. *α*- und *β*-Naphtochinon liefern nur Monosemicarbazone und bei der Spaltung *α*-Naphtol; Chinonoxim und Nitroso-*β*-naphtol geben gut charakterisierte Semicarbazone.

Experimenteller Teil. I. Amidoguanidinderivate. *Chinonamidoguanidin*, $\begin{matrix}HN\\H_2N\end{matrix}>C—NH\cdot N=C_6H_4=O$. Nitrat, $C_7H_8N_4O\cdot HNO_3$, scheidet sich beim Kochen von Chinon (1 Mol., alkoh. Lsg.) mit konz. wss. Lsg. von Amidoguanidinnitrat (1 Mol.) und einige Tropfen HNO_3 ab. Orangegelbe Nadeln (aus W.), F. ca. 186° (vorher Zers.); unl. in Ä., wl. in A. NH_3 fällt die Base, l. in h. W., wl. in A. u. Ä. F. zwischen 212°—215° (bei 208° Zers.), zweistünd. Kochen mit Überschufs an KOH giebt Phenol. Chlorhydrat, rote sll. Krystalle. F. ca. 173°. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 232° (vorher Zers.). K-Salz, $C_7H_7N_4OK$. Beim Lösen der Base in verd. KOH bei Wasserbadtemperatur. Goldgelbe Blättchen. — *Dihydro-chinonamidoguanidin*, $\begin{matrix}HN\\H_2N\end{matrix}>C—NH—NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Chlorhydrat, $C_7H_{10}N_4O\cdot HCl$, entsteht bei der Reduktion der Base mit $SnCl_2$ oder Zink u. HCl, F. 208°. — *Chinonbisamidoguanidin*, $\begin{matrix}NH\\H_2N\end{matrix}>C—NH\cdot N=C_6H_4=N—NH—C<\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$. Dinitrat, $C_8H_{12}N_8\cdot 2HNO_3$. Gelbe Nadeln (aus W.), F. über 280°. NH_3 fällt die Base, kirschrote Nadeln, F. 250° (vorher Zers.); giebt beim Kochen mit verd. KOH Phenylhydrazin. Dichlorhydrat, $C_8H_{12}N_8\cdot 2HCl$, Nadeln, F. über 280°. Sulfat, F. über 280°. — *Dihydrochinonbisamidoguanidin*, $C_6H_4\left(NH\cdot NH—C<\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\right)_2$. Chlorhydrat, $C_8H_{14}N_8\cdot 2HCl$, entsteht wie die Monoamidoguanidinverb.; Kryst., unl. in A. und Ä., sll. in W.; F. ca. 223°. $FeCl_3$ oxydiert zum *Chinonbisamidoguanidin*. — *α-Naphtochinonamidoguanidin*, $\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}>C—NH\cdot N=C_{10}H_6=O$. Nitrat, $C_{11}H_{10}N_4O\cdot HNO_3$. Entsteht wie das Chinonderivat. Gelbe Nadeln, zwl. in W., unl. in A. und Ä., F. 253°. NH_3 fällt die Base, swl. in W., F. 233° (Zers. bei 222°); liefert beim Kochen mit KOH *α*-Naphtol. Chlorhydrat, $C_{11}H_{10}N_4O\cdot HCl$. Gelbe Nadeln, verliert leicht HCl. Zers. bei ca. 235°. Sulfat, gelber Nd., bei ca. 260° Zers. Pikrat, F. 272° (unscharf). — *α-Naphtochinonbisamidoguanidin*, $\begin{matrix}HN\\H_2N\end{matrix}>C—NH—N=C_{10}H_6=N—NH—C<\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$. Entsteht nicht aus der Monoverb., aber neben ihr aus 2 Mol. Amidoguanidinnitrat und 1 Mol. *α*-Naphtochinon; aus der wss. Lsg. des Gemisches fällt NH_3 zunächst die

Monoverb. Nitrat, $C_{12}H_{14}N_8 \cdot 2HNO_3$, gelbgrüne Nadeln, F. über 277°, wl. in W. Sulfat, $C_{12}H_{14}N_8 \cdot H_2SO_4 + H_2O$, swl. in W., hellgelbe Nadeln, F. ca. 260° (vorher Zers.). Base aus Sulfat und NH_3, orangegelbe Nadeln, sll. in W. u. A., leicht zersetzlich. Giebt bei der Spaltung mit Alkalien nicht Naphtylhydrazin, sondern Naphtalin. — *β-Naphtochinonamidoguanidin*, $\frac{HN}{H_2N}\!>\!C-NH-N=C_{10}H_6=O$. Nitrat, $C_{11}H_{10}N_4O \cdot HNO_3$. Darst. mit frisch bereitetem β-Naphtochinon wie bei der α-Verb. Orangegelbe Nadeln, Zers. bei ca.. 217°, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. Base zersetzt sich beim Umkrystall.; sublimiert bei 175—180° (Zers.), F. ca. 202°. Chlorhydrat, $C_{11}H_{10}N_4O \cdot HCl$. Aus Base und HCl in alkoh. Lsg., gefällt durch Ä. Orangegelbe Nadeln, Zers. bei ca. 278°. — *Dihydro-β-naphtochinonamidoguanidin.* $\frac{NH}{NH_2}\!>\!C-NH-NH-C_{10}H_6-OH$. Chlorhydrat, $C_{11}H_{12}N_4O \cdot HCl + H_2O$. Darst. wie bei den anderen Dihydroverbb.; fast farblose Nadeln, Zers. im Toluolbad. — Wird *β-Naphtochinonamidoguanidinnitrat*, (3 g gel. in 200 ccm W.) mit KOH (60 g) versetzt, so löst sich der entstehende Nd. unter Zers. auf; beim Kochen entweicht NH_3, und es scheidet sich ein gelber Nd. ab: $C_{11}H_{10}N_4O = C_{11}H_7N_3O + NH_3$. In Ä. geht α-Naphtol, der Nd. wird nicht gel.; dieser gel. in NH_3 u. gefällt mit H_2SO_4 giebt mit alkoh. NaOH das Na-Salz, $C_{11}N_3H_6ONa$, gelbgrüne, hygroskopische Nadeln. H_2SO_4 fällt daraus die *Verb.* $C_{11}H_7N_3O$, l. in A. mit roter Farbe u. grüner Fluoreszenz, ll. in Eg. u. Aceton, wl. in Ä., Lg., Bzl., unl. in W. Kryst. (aus A.). Aus alkoh. Lsg. fällt $AgNO_3$ das Ag-Salz, $C_{11}H_6N_3OAg$, orangeroter Nd., verpufft. — *Nitroso-β-naphtolamidoguanidin*, $\frac{NH}{NH_2}\!>\!C-NH-N=C_{10}H_6-NOH$. Nitrat, $C_{11}H_{11}N_5O \cdot HNO_3$. B. wie gewöhnlich; ohne HNO_3 keine Kondensation. Nicht krystallisierbar aus W. Gelber Nd., sll. in A., fällbar durch Ä.; F. ca. 145°. NH_3 fällt die wss. Lsg. nicht. Beim Kochen mit W. (1—2 Std.) fällt gelber Nd., $C_{11}H_{11}N_5O \cdot HNO_3 = NH_4NO_3 + C_{11}H_9N_4O$; gel. in HCl, gefällt mit W. Gelbe Kryst. (aus A.). F. über 240°. $AgNO_3$ giebt mit alkoh. Lsg. explosives Ag-Salz. Chlorhydrat, $C_{11}H_9N_4O \cdot HCl$, gelbe Nadeln, später kompakte rote Kryst., zers. durch W. wie das Nitrat. Durch Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl giebt *Verb.* $C_{11}H_9N_4O$ ein Chlorhydrat, $C_{11}H_{10}N_4 \cdot HCl$, F. 225° (Zers.). Base ist sehr oxydabel. $FeCl_3$ führt in *Verb.* $C_{11}H_8N_4$ über; F. 201°; Nadeln aus A., unl. in W., l. in Bzl. und Aceton. Salze sind leicht zersetzlich.

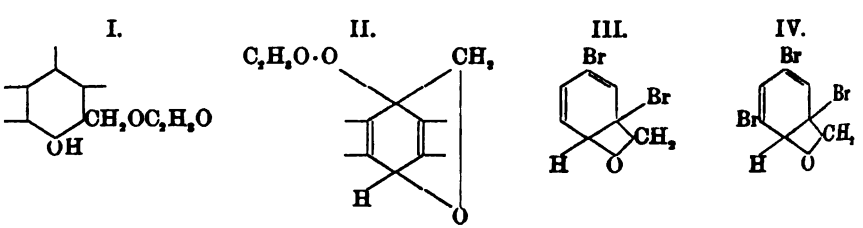
II. Semicarbazone. *Chinonmonosemicarbazon*, $NH_2 \cdot CO-NH-N=C_6H_4=O$. Entsteht neben dem Disemicarbazon aus berechneten Mengen HCl-Semicarbazid (wss. Lsg.) und Chinon (alkoh. Lsg.); l. in Aceton, A. u. W., unl. in Lg., F. 172°. L. in Alkalien, beim Kochen damit fast quant. Phenol liefernd. — *Chinondisemicarbazon*, $NH_2-CO-NH-N=C_6H_4=N-NH-CO-N_2H$. B. aus 2 Mol. HCl-Semicarbazon und 1 Mol. Chinon, sowie neben der Monoverb. (s. o.). Rotes Krystallpulver, unl. in W., A., Ä., Aceton, l. in Alkalien; F. ca. 243°. Beim Kochen mit Alkali entsteht Phenylhydrazin. *α-Naphtochinonmonosemicarbazon*, $NH_2-CO-NH-N=C_{10}H_6=O$. Grünlichgelbe Kryst. aus Eg., unl. in A. und W., F. 247° (vorher Zers.). Alkalien geben α-Naphtol; Disemicarbazon nicht darstellbar. — *β-Naphtochinonmonosemicarbazon*, goldgelbe Blättchen (aus A.) Zers. bei 184°. Eg. liefert unbeständiges Acetat; Alkalien geben glatt α-Naphtol. Disemicarbazon nicht darstellbar. — *Chinonoximsemicarbazon*, $NH_2-CO-NH-N=C_6H_4=NOH$. Aus frisch dargest. Chinon*oxim*; sobald B. des Kondensationsprod. beginnt, kühlt man mit Eis. Unl. in W., A. u. Ä., l. in Eg. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eg. und W.). Zers. bei etwa 238°. — *Nitroso-β-naphtolsemicarbazon*, $NH_2-CO-NH-N=C_{10}H_6=NOH$. Gelbe Nadeln, l. in A., unl. in W.; sehr beständig; F. 189°. Chlorhydrat unbeständig.

IV. **Johannes Thiele.** *Zur Darstellung des Amidoguanidins. Amidoguanidin-*

salzlösungen geben mit Na- oder K-Bicarbonat kryst. Nd. von *Amidoguanidinbicarbonat*, $CN_4H_8 \cdot H_2CO_3$, F. 172° (Zers.), der so unl. in W. ist, daſs das essigs. Filtrat mit $Cu(NO_3)_2$ kein Kupfersalz (LIEBIG's Ann. **270**. 27; C. **92**. II. 402) giebt. Alkalien, nicht aber NH_3, entziehen CO_2. Guanidinsalze werden dagegen nicht durch Bicarbonate gefällt. Man kann das durch Reduktion aus Nitroguanidin entstehende Amidoguanidin als Bicarbonat abscheiden; die aus 200 g Nitroguanidin erhaltenen, stets schwach essigs. zu erhaltenden Lagg. werden auf 0,5 l eingeengt und erkaltet mit konz. Bicarbonatlsg., der etwas NH_4Cl zugesetzt ist, gefällt. Die Darst. der Amidoguanidinsalze geschieht vorteilhaft aus dem Bicarbonat.

V. **Johannes Thiele**. *Über Guanidinsilber*. Vf. erwähnte schon, daſs sich Guanidin mit Silber verbindet (LIEBIG's Ann. **270**. 4; C. **92**. II. 402). Die Verb. entsteht, wenn gleiche Mol. Guanidinnitrat u. $AgNO_3$ mit Barythydrat gefällt werden; graugelbes Pulver, ll. in SS. u. NH_3. Zusammensetzung $CH_3N_3Ag_2 + H_2O$, resp. $CH_3N_3 + Ag_2O$. (LIEBIG's Ann. **302**. 275—334. 8/10. München. Chem. Lab. der Akad. d. Wiss.) HELLE.

K. Auwers und **G. Büttner**, *Über Bromierungsprodukte des Saligenins*. Durch Einw. von Brom auf das Saligenin entstehen je nach den Versuchsbedingungen drei verschiedene Arten von Umwandlungsprodd., nämlich: 1. in wässeriger Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur normale Substitutionsprodd. (Monobromsaligenin und Dibromsaligenin); — 2. in wässeriger Lsg. bei mäſsig erhöhter Temperatur, nämlich bei 20—30° ein Gemisch höher bromierter, in Alkalien teils l., teils unl. Substanzen, bei 50—60° ein gelbes, in Alkalien unl. Prod., das *Tribromphenolbrom*, $C_6H_2Br_4O$ (F. 131°; gelbe glänzende Blättchen aus Chlf., BENEDIKT, LIEBIG's Ann. **199**. 128). Der in Alkalien l. Teil des mittels überschüssigen Bromwassers bei 20—30° erhaltenen Gemisches besteht aus dem *Tribromphenol*, $C_6H_2Br_3^{1,2,4}(OH)^1$ (F. 93—94°; nach KÖRNER F. 95°; nach POST F. 92°, glänzende Nadeln aus Eg.; an der Luft rasch porzellanartig; auch aus Lg., stark verd. A.), welches mittels Eg. und Brom in das Tribromphenolbrom (F. 131°) übergeführt wird. Letzteres liefert umgekehrt beim Kochen mit Eg. neben mitunter Bromanil, $C_6O_2^{1,4}Br_4^{2,3,5,6}$ (F. 295°; goldgelbe Blättchen; SCHUNCK und MARCHLEWSKI, LIEBIG's Ann. **278**. 348; C. **94**. I. 1036) den alkalil. Körper (F. 93—94°). Bromanil bildet sich aus Tribromphenol in Eg. mittels groſsen Überschusses von Brom. — 3. In organischen Lösungsmitteln (Chlf., Ä., CS_2, Eg.) entstehen aus Saligenin mit Brom bei gewöhnlicher



Temp. alkaliunl., sehr reaktionsfähige Verbb., nach Vff. *Bromhydrate substituierter Anhydrosaligenine*, welche sich in ihrem chemischen Verhalten an die aus p-Oxyalkoholen und p-Methylphenolen gewonnenen Bromide im allgemeinen eng anschlieſsen. So verhalten sie sich analog gegenüber Alkoholen, Basen, Wasser, Anhydriden organischer SS., Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat etc. — Ein von den erwähnten Bromiden verschiedenes Verhalten zeigen sie in folgendem: 1. Von wss. Schwefelalkali wird das Bromhydrat des Dibromanhydrosaligenins nicht angegriffen. — 2. Die Piperidinderivate lassen sich nicht durch Erhitzen unter Abspaltung von Piperidin in Stilbenderivate umwandeln. — 3. Die den Bromiden entsprechenden Acetate können

nicht in Stilbenderivate verwandelt werden. — 4. Die Umsetzung der Bromide der Anhydrosaligenine mit Natriumacetat beziehungsweise fettsauren Salzen führt zu in wss. Alkalien unzersetzt l. Acetylverbb. etc., welche aus diesen Lsgg. durch SS. unverändert wieder ausgefällt werden. Letztere sind daher normale Monoacetylverbb. substituierter Saligenine von der Form (I.), während jene unl. aus den Bromhydraten des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols u. analoger Verbb. erhaltenen Acetate dem Schema (II.) entsprechen.

Im Gegensatz zu den alkaliunl. Acetaten, welche durch Alkohole in alkalil. Ä. von Phenolalkoholen umgewandelt werden, findet bei den Acetylverbb. der Saligeninderivate durch A. keine Veränderung statt, und werden dieselben durch andauernde Einw. von Alkalien oder h. W. verseift.

Verbindungen: 1. *Monobromsaligenin*, $C_6H_2Br^1(CH_2OH)^3(OH)^4$ (F. 107—109°; glänzende Blätter aus Bzl.; ll. in A., Ä., Essigester, h. W., etwas schwerer l. in Chlf., Bzl.; wl. in Lg., mäfsig l. in k. W.; mit $FeCl_3$ blau); B. neben etwas Dibromsaligenin aus Saligenin (10 g in 0,5 l W.) und Brom (13 g in 2 l W.) bei niedriger Temperatur (Wasserkühlung); ferner durch Kochen des Bromhydrats des Monobromanhydrosaligenins mit Aceton u. W. — 2. *Dibromsaligenin*, $C_6H_2Br_2^{1,5}(CH_2OH)^3(OH)^4$ F. 88 bis 89°; weifse Nadeln aus Lg.-Bzl.; ll. in den meisten organischen Mitteln; wss. Lsg. durch $FeCl_3$ violettblau); B. aus Saligenin (1 Mol., k. wss. Lsg.) u. Brom (2 Mol. als Bromw.) oder besser aus dem Bromhydrat des Dibromanhydrosaligenins durch Kochen mit Aceton u. W. — 3. *Bromhydrat des Monobromanhydrosaligenins* (III.), $C_7H_6Br_2O$ (F. 98°, Nadeln aus Bzl., Lg.; meist ll. in organischen Mitteln; schwerer l. in k. Eg., Lg., PAe.; unl. in Alkali; s. a. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 754; C. **97**. I. 918); B. aus Saligenin (4,5 g in 20 ccm k. Ä.) durch Zugabe (2—3 Minuten) von Brom (2 ccm in 8 ccm Chlf.), Bindung des ausgeschiedenen W. mittels Chlorcalcium, Ausziehen mit Ä. und schnelles Eindunsten des letzteren (gewöhnliche Temperatur, Gebläse); wird durch Zink und starke Salza. zu Monobrom-o-kresol, $C_6H_2Br^1(CH_3)^3(OH)^4$, reduziert und mittels sd. Aceton und W. in Monobromsaligenin (s. o.) übergeführt. — 4. *Monobrom-o-kresylanilin*, $C_6H_2Br^1(CH_2\cdot NHC_6H_5)^3(OH)^4$ (F. 114—115°, anscheinend rhomboedrische Krystalle aus verd. A.; ll. in Ä.; swl. in Bzl., A., Essigester; wl. in Lg.); B. aus k. benzolischen Lsgg. von Bromhydrat (1 Mol.), (F. 98°) u. Anilin (2 Mol.) neben Nd. von bromwasserstoffsaurem Anilin. — 5. *Monobrom-o-kresylpiperidin*, $C_6H_2Br^1(CH_2\cdot NC_5H_{10})^3(OH)^4$ (F. 63—64°; durchsichtige Krystalle aus A.; ll. in organischen Mitteln mit Ausnahme von A., PAe., Lg.); B. analog der des Anilinderivates. — 6. *Acetylverbindung des Monobrom-o-kresylbromids*, $C_6H_2Br^1(CH_2Br)^3(OC_2H_3O)^4$ (F. 63—64°; derbe, weifse Nadeln aus A.; meistens ll.); B. aus dem Bromhydrat des Monobromsaligenins (4 g) durch gelindes Sd. (2 Stdn.) mit Essigsäureanhydrid (8 ccm) u. Zusatz von W. nach dem Erkalten. — 7. *Monoacetylverbindung des Monobromsaligenins*, $C_6H_2Br^1(CH_2\cdot OC_2H_3O)^3(OH)^4$ (F. 100—101°; seidenglänzende Nadeln aus Lg.; wl. in Lg.; ll. in A. etc.; ll. in verd. wss. Alkali); B. durch Kochen (1—2 Minuten) der essigs. Lsg. des Bromhydrats mit Natriumacetat (etwas mehr als die äquimolekulare Menge). — 8. *Bromhydrat des Dibromanhydrosaligenins* (IV.), $C_7H_5Br_2O$ (F. 116—118°; glänzende Nadeln aus Eg.; ll. in Ä., Essigester; l. in Chlf., Bzl.; wl. in k. Eg., Lg.; unl. in wss. Alkali); B. am besten durch Behandeln einer Lsg. von Saligenin (4,5 g) in Ä. — Chlf. mit Brom (4 ccm) u. Verreiben des gelben Prod. mit k. W.; wird zu 3,5-Dibrom-o-kresol (F. 56—57°) reduziert u. durch Kochen mit Aceton u. W. in Dibromsaligenin (F. 88—89°) verwandelt. — 9. *Dibrom-o-kresylmethyläther*, $C_6H_2Br_2^{1,5}(CH_2OCH_3)^3(OH)^4$ (schwach gelbliches Öl; ll. in organischen Mitteln aufser PAe.); B. aus dem Bromid (F. 116—118°) mittels sd. Methylalkohol. — 10. *Dibrom-o-kresylanilin*, $C_6H_2Br_2^{1,5}(CH_2\cdot NHC_6H_5)^3(OH)^4$ (F. 98—99°; Nadelfächer aus A.; meistens ll.; swl. in k. A., h. Lg.); B. aus dem Bromhydrat (F. 116—118°), (1 Mol.) mittels Anilin (2 Mol.) in k. benzolischer Lsg. — 11. *Dibrom-o-kresylpiperidin*,

$C_6H_2Br_2^{1,5}(CH_2 \cdot NC_5H_{10})^3(OH)^4$ (F. 99—100°; durchsichtige, ausgebildete Krystalle aus A.; ll.); B. aus dem Bromhydrat (F. 116—118°) analog dem Anilinderivat. — 12. *Acetylverbindung des Dibrom-o-kresylbromids*, $C_6H_2Br_2^{1,5}(CH_2Br)^3(OC_2H_3O)^4$ (F. 120—121°; derbe, weifse Nadeln aus starkem A.; reichlich l. in w. A., w. Lg. in den übrigen organischen Mitteln schon in der Kälte); B. aus dem Bromhydrat (F. 116—118°) mittels Essigsäureanhydrid (Kochen); wird in essigsaurer Lsg. mit HBr bei Zimmertemperatur allmählich, bei 70° rasch in das Bromhydrat (F. 116—118°) zurückverwandelt; giebt mit Silberacetat in Bzl.-Lsg. die *Diacetylverbindung des Dibromsaligenins*, $C_6H_2Br_2^{1,5}(CH_2 \cdot OC_2H_3O)^3(OC_2H_3O)^4$ (F. 70—71°, Nadeln aus Lg.; im allgemeinen ll.), ferner mittels Piperidin unter Abspaltung des Acetyls Dibrom-o-kresylpiperidin (F. 99—100°; s. o.). — 13. *Monoacetylverbindung des Dibromsaligenins*, $C_6H_2Br_2^{1,5}(CH_2 \cdot OC_2H_3O)^3(OH)^4$ (F. 110—112°; flache, glasglänzende Krystalle aus A.; wl. in A., Lg.; sonst meistens ll.; ll. in verd. wss. Natronlauge und hierdurch allmählich, durch 50%ig. Natronlauge schon in wenigen Minuten glatt zu Dibromsaligenin verseift); B. aus dem Bromid (F. 116—118°) mittels Natriumacetat in essigs. Lsg.; giebt beim Kochen (ca. 1 Stde.) mit Essigsäureanhydrid die Diacetylverb. (F. 70—71°; s. o.), aus deren essigsauren Lsg. mittels HBr das Bromhydrat des Dibromanhydrosaligenins zurückgebildet wird. (Liebig's Ann. **302**. 131—52.) Wachter.

W. P. Jorissen, *Über die Bildung von Benzoylsuperoxyd nach der Methode von E. Erlenmeyer jun.* Die B. des Benzoylsuperoxyds aus Benzaldehyd durch Oxydation vermittels des Sauerstoffs der Luft bei Ggw. von Essigsäureanhydrid findet nach Vf. nicht, wie Erlenmeyer glaubte, nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sand, sondern auch ohne diesen statt. Vf. giebt dafür folgende Gleichungen:

$$2C_6H_5COH + 2O_2 = 2C_6H_5COOH + 2O \text{ (aktiv)},$$
$$2(CH_3CO)_2O + 2O \text{ (aktiv)} = 2(CH_3CO)_2O_2,$$
$$(CH_3CO)_2O_2 + 2C_6H_5CO_2H = (C_6H_5CO)_2O_2 + 2CH_3CO_2H.$$

Die B. von Benzoylacetylsuperoxyd, wie Nef angiebt (Liebig's Ann. **298**. 280; C. **98**. I. 314) konnte Vf. nicht beobachten. (Maandbl. natuurw. **22**. 109—12. 15/10.) Muhlert.

R. Stoermer, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf sekundäre aromatische Amine.* Die eingehende Unters. der Einw. von aus As_2O_3 und roher Salpeters. entwickelter „salpetriger S." ergab, dafs bei der Rk. mit sekundären aromatischen Basen bei längerer Dauer des Versuches stets Nitro- oder sogar Dinitroderivate der zunächst gebildeten Nitrosoverb. entstehen; einkernige, heterocyklische, sekundäre Amine, z. B. Piperidin, geben ausschliefslich das Nitrosoprod.; von den mehrkernigen Aminen liefern nur diejenigen Nitronitrosoverbb., welche einen Benzolring enthalten und ausgesprochene Basen sind, wie ar-Tetrahydrochinolin, Hydromethylindol u. s. w. auch erfolgt bei diesen Körpern die B. der Nitronitrosokörper — im Gegensatz zu den aromatischen Aminen — oft schon im Verlauf weniger Minuten. — Die Entstehung der Nitroprodd., welche auf die Anwesenheit von N_2O_4 in der salpetrigen S. zurückzuführen ist, erfolgt bei Ggw. der verschiedenartigsten Lösungsmittel, am schnellsten unter Anwendung von A. oder W.; Ä. ist zu vermeiden, da er leicht zur B. von Oxals. Anlafs giebt. — Im allgemeinen tritt bei den sekundären Aminen die NO_2-Gruppe in p-Stellung, und, wenn diese besetzt ist, in o-Stellung zum N; bei den Basen vom Typus des Tetrahydrochinolins entstehen meist Isomere neben einander. — Die Abspaltung der NO-Gruppe gelingt am besten mit rauchender Salzs., bei Nitronitrosoverbb. oft auch durch Erhitzen mit A.; verd. Salpeters. wirkt, wenn in der p-Stellung eine Nitrogruppe (oder ein Chloratom) steht, leicht und glatt in der Weise ein, dafs die NO-Gruppe zu NO_2 oxydiert wird und dann vom N fort in die o-Stellung wandert (vgl. Bamberger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1252; C. **97**.

II. 103). I. *Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf sekundäre Amine der Benzolreihe* (gemeinsam mit **P. Hoffmann**). *p-Nitronitrosomethylanilin*, $(NO_2)^4 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$, bildet sich beim Einleiten von N_2O_3 in die stark gekühlte, am besten alkoh. Lsg. des Methylanilins; lange Nadeln aus ziemlich viel A.; gelbliche Rhomboëder aus Eg.; F. (korr.) 100—101°; kocht man mit rauch. Salzs., so entsteht *p-Nitromethylanilin*, $C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$, vom F. 152°, bei Anwendung überschüssiger, aus 1 Tl. konz. S. und 2 Tln. W. gemischter Salpeters. *o,p-Dinitromethylanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4} \cdot NH \cdot CH_3$ [kanariengelbe Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer aus Eg.; F. (korr.) 176—177°]. — *Acetyl-p-nitromethylanilin*, $C_6H_4(NO_2)^4 \cdot N(CH_3) \cdot COCH_3$, ist durch 14stündiges Erhitzen von p-Nitromethylanilin mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid auf 175° erhältlich; graukrystallinisches Pulver aus A.; F. 152—153°; N_2O_3 ersetzt die $CH_3 \cdot CO$-Gruppe durch NO; sd. 13,9%ig. Salpeters. spaltet das Acetyl ab, ohne nitrierend zu wirken; eine Oxydation von NO zu NO_2 konnte nicht erzielt werden; verd. alkoh. Salzs. führt beim Kochen, konz. S. auch bei 4 wöchigem Stehen in p-Nitromethylanilin über; k. konz. und sd. verd. Schwefels. sind ohne Einw. — *o, p-Dinitronitrosomethylanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4} \cdot N(NO) \cdot CH_3$, aus obigem Dinitromethylanilin in alkoh. Lsg. gewonnen, kommt aus A. in flachen, schwach gelben Nadeln vom F. 85—86° heraus; die Nitrosogruppe wird sehr leicht durch h. Eg., alkoh. Salzs. oder verd. Salpeters. herausgelöst. — *p-Nitronitrosoäthylanilin*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$, wurde wie die Methylverb. erhalten; strohgelbe Nadeln aus A.; F. 119—120°; Kochen mit verd. Salpeters. ergab *o,p-Dinitroäthylanilin*, $(NO_2)_2^{2,4} \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot C_2H_5$, in blafsgelben Kryställchen vom F. 113—114°, dessen *Nitrosoverb.*, $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$, goldgelbe Blättchen vom F. 51,5—52,5° bildet.

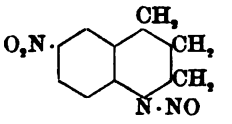
Durch Methylierung der betreffenden Chloraniline u. Reinigung über die Nitrosoverb. wurden dargestellt: *o-Chlormethylanilin*, $Cl^2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. Schwach bräunliche Fl.; Kp_{764}. 215—216° (korr.); $D^{11,5}$. 1,1735. — *Nitrosoverb.*, $Cl^2 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. Öl; D^{15}. 1,266. — *m-Chlormethylanilin*, $Cl^3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$, wird, neben *m-Chlorbenzolazo-o-chlor-p-dimethylanilin*, $Cl^3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(Cl)^2 \cdot N(CH_3)_2^4$ (Orangegelbe, in A. l. Nadeln vom F. 84—85°) und einer in dunkelroten Säulen krystallisierenden, bei 92—93° schm. Substanz, als Öl vom Kp_{764}. 234,5—235,5° (korr.) erhalten; $D^{11,5}$. 1,174. — *Nitrosoverb.* $Cl^3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. Bräunliche Blättchen; F. 34—35°. — *m-Chloräthylanilin*, $Cl^3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Bräunliche Fl.; D^{19}. 1,12; Kp_{760}. 243—244° (korr.). — *Nitrosoverb.*, $Cl^3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. Öl; D^{20}. 1,227. — *p-Chlormethylanilin*, $Cl^4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. Öl; $D^{11,5}$. 1,169; Kp_{764}. 239—240° (korr.). — *Nitrosoverb.*, $Cl^4 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. Lange Säulen; F. 51°; vgl. **Koch**, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2460; C. **87**. 1314. — *m-Chlor-o-methyltoluidin*, $Cl^5 \cdot C_6H_3(CH_3)^6 \cdot NH(CH_3)^1$. Anfangs farblose, sich bald grün färbende Fl.; D^{19}. 1,138; Kp_{760}. 248,5—249,5°. — Nitrosoverb., $ClC_6H_3(CH_3) \cdot N(NO) \cdot CH_3$. Öl; D^{20}. 1,226. — *p-Nitro-o-chlornitrosomethylanilin*, $Cl^2 \cdot C_6H_3(NO_2)^4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$, aus o-Chlormethylanilin und N_2O_3 in A. erhalten; weifsgelbe, flache Nadeln; F. 94,5—95,5°; liefert beim Kochen mit rauch. Salzs. bis zur Lsg. *p-Nitro-o-chlormethylanilin*, $Cl^2 \cdot C_6H_3(NO_2)^4 \cdot NH \cdot CH_3$, in Form schwefelgelber Nädelchen vom F. 116—117°. — Zur Gewinnung von *p(?)-Nitro-m-chlornitrosomethylanilin*, $Cl^5 \cdot C_6H_3(NO_2)^4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$, mufste N_2O_3 fast zwei Tage in die alkoh. Lsg. von m-Chlormethylanilin eingeleitet werden; schwach bräunliche Säulen aus A.; F. 67,5—68,5°; lieferte mit rauch. Salzs. *p(?)-Nitro-m-chlor-methylanilin*. $Cl^5 \cdot C_6H_3(NO_2)^4 \cdot NH \cdot CH_3$, als kanariengelbe Nädelchen von F. 106—107°. — *p(?)-Nitro-m-chlor-nitrosoäthylanilin*, $Cl^5 \cdot C_6H_3(NO_2)^4 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$, bildet sich beim 8 stündigen Einleiten von N_2O_3 in die alkoh. eisgekühlte Lsg. von m-Chloräthylanilin; mattgelbe Nadeln aus A.; F. 72,5—73,5°; das zugehörige *p(?)-Nitro-m-chloräthylanilin*, $Cl^5 \cdot C_6H_3(NO_2)^4 \cdot NH \cdot C_2H_5$, krystallisierte in gelben Nadeln vom F. 75,5—76,5°. — *p(?)-Nitro-m-chlornitrosomethyl-o-toluidin*, $Cl^5 \cdot C_6H_2(CH_3)^6(NO_2)^4 \cdot N^1 \cdot (NO) \cdot CH_3$,

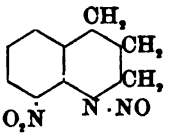
wurde beim 6 stündigen Einleiten von N_2O_3 in alkoh. m-Chlormethyl-o-toluidin erhalten; grofse, dicke, weifsgelbe Blätter aus A.; F. 80,5—81,5°. — *p(?)-Nitro-m-chlormethyl-o-toluidin*, $Cl^3 \cdot C_6H_2(CH_3)^6 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NH \cdot CH_3)^1$. Intensiv gelbe Nädelchen aus A.; F. 185—186°; gab bei der Reduktion mit Sn + HCl bräunliche Nadeln vom F. 85°, welche in saurer Lsg. von Nitrit braungefärbt wurden und in salza. Lsg. mit H_2S und $FeCl_2$ behandelt schöne Violettfärbung zeigten, so dafs in ihnen wahrscheinlich das *m-Chlormethyltoluylendiamin*, $Cl^4 \cdot C_6H_2(CH_3)^1(NH \cdot CH_3)^2(NH_2)^5$, vorliegt. — Beim 14 stündigen Einleiten von N_2O_3 in die eisgekühlte alkoh. Lsg. von p-Chlormethylanilin bildete sich *o,o-Dinitro-p-chlornitrosomethylanilin*, $Cl^4 \cdot C_6H_2(NO_2)_2^{3,6} \cdot N^1(NO) \cdot CH_3$. (Gelbweifse flache Nadeln aus A.; F. 99—99,5°), neben sehr geringen Mengen glänzender, rotbrauner, sehr spitzer Pyramiden vom F. 109—110°, in welchen höchst wahrscheinlich das *o-Nitro-p-chlormethylanilin*, $Cl^4 \cdot C_6H_3(NO_2)^2 \cdot NH \cdot CH_3$, von Bamberger und Stingelin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1261; C. **97**. II. 103) vorlag. — Durch Erhitzen der Nitronitrosoverb. mit konz. Salza. wurde das *o,o-Dinitro-p-chlormethylanilin*, $Cl^4 \cdot C_6H_2(NO_2)_2^{3,6} \cdot NH \cdot CH_3$, in orangefarbenen Nadeln vom F. 100—100,5° erhalten. — *m,m-Dinitronitrosomethyl-o-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)_2^{3,5} \cdot N^2(NO) \cdot CH_3$, bildet sich bei 2 stündiger Einw. von N_2O_3 auf Methyl-o-toluidin; glänzende, gelbliche Rhomboëder; F. 94—95°; bei der Abspaltung der NO-Gruppe entstand das *m, m-Dinitromethyl-o-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1 \cdot (NO_2)_2^{3,5} \cdot NH^2 \cdot CH_3$ (leuchtend gelbe Nädelchen aus A.; F. 126,5—127,5°), welches Bamberger und Seitz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1255; C. **97**. II. 103) durch Umlagerung des m-Nitrodiazo-o-toluolsäure-N-methylesters bereits erhalten haben. — *Nitronitrosomethyl-m-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)^6 \cdot N^2(NO) \cdot CH_3$, wurde nach 6 stündiger Einw. von N_2O_3 auf Methyl-m-toluidin als allmählich erstarrendes Öl gewonnen; lange, sehr breite, gelbliche Blätter; F. 73—74°; ergiebt beim Abspalten der NO-Gruppe *p-Nitromethyl-m-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)^6 \cdot NH^2 \cdot CH_3$, in derben, gelbbraunen Blättern mit blauer Oberflächenfarbe, die bei 92—93° schm. — *m,m-Dinitronitrosomethyl-p-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1 \cdot (NO_2)_2^{3,5} \cdot N^4(NO) \cdot CH_3$, entsteht bei 6 stündiger Reaktionsdauer aus Methyl-p-toluidin in nahezu quantitativer Ausbeute; ist, wie das entsprechende *m, m-Dinitromethyl-p-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1 \cdot (NO_2)_2^{3,5} \cdot NH^4 \cdot CH_3$ (gelbrote Krystalle vom F. 129—130°), von Gattermann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1487) bereits beschrieben worden.

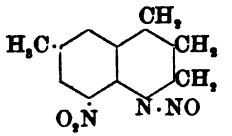
Die Einw. von N_2O_3 auf *Diphenylamin* verläuft verschieden je nach den Bedingungen der Rk.; behandelt man in der 4—5 fachen Menge A. gel. Diphenylamin nur 20 Min. mit N_2O_3 unter Eiskühlung, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute das von Witt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 756) mittels Amylnitrit und Salpeters. dargestellte *p-Nitronitrosodiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2^4$, vom F. 133—134°; läfst man etwa 3 Stdn. einwirken, so tritt an dessen Stelle ein in A. wl., orangefarbener, krystallinischer Körper, der zwischen 156—157° schm. und vielleicht mit dem von Meldola (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 351) durch Einleiten von N_2O_3 in die Eg.-Lsg. der Base gewonnenen Prod. identisch ist. — Der Nitronitrosokörper entsteht auch, wenn man zu einer Lsg. von Nitrosodiphenylamin in CS_2 einige Tropfen reines N_2O_4 fügt. — Leitet man N_2O_3 zu in $CHCl_3$ gel. Diphenylamin, so erfolgt nach 2 Stdn. eine Abscheidung, die im wesentlichen aus *p, p-Dinitrodiphenylamin*, $NH[C_6H_4 \cdot NO_2^4]_2$ (gelbe Nadeln mit blauem Reflex aus A.; F. 214—214,5°), besteht; nebenher bildeten sich geringe Mengen gelber Nadeln vom F. 156,5—157° — sehr wahrscheinlich die *unsymm. o, p-Dinitroverb.* von Willgerodt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 977) — und ein *Trinitrodiphenylamin*, $C_{12}H_8N_4O_6$, das bei 170—173° schm. — Verd. Salpeters. wandelte, ebenso wie N_2O_3, den Nitronitrosokörper in die p, p-Dinitroverb. um.

II. *Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf heterocyklische sekundäre Basen* (gemeinsam mit **K. Dragendorff**). *Tetrahydrochinolin*, $C_9H_{11}N$, das mit der doppelten Menge W. oder, besser, dem $2^1/_2$ fachen Vol. A. versetzt war, ergab bei der Einw.

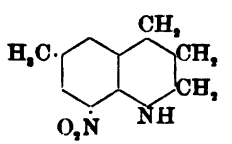
von N_2O_3 ein dem von L. HOFFMANN und KOENIGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 730) bei dieser Rk. erhaltenen Körper vom F. 137—138° entsprechendes Prod., das sich durch A. in die beiden isomeren *Nitronitrosotetrahydrochinoline* I. und II. zerlegen liefs; ersteres krystallisiert aus A. in gelben glänzenden Nadeln vom F. 154—155°, letzteres in rotbraunen derben Nadeln vom F. 99—100°. Ebenfalls ein Gemisch der o- und p-Nitronitrosoverb. bildete sich beim Einleiten von N_2O_3 oder N_2O_4 in die abs. äther. Lsg. des Tetrahydrochinolins. Bei der Einw. rauch. Salzs. gehen die

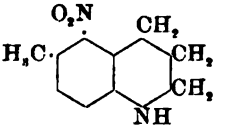
I. 

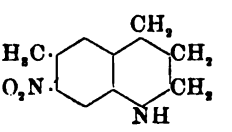
II. 

III. 

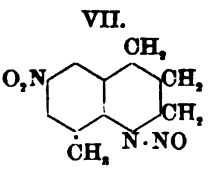
beiden Isomeren allmählich in Lsg. und wandeln sich in *p*-, bezw. *o-Nitrotetrahydrochinolin*, $C_9H_{10}N \cdot NO_2$, um, dunkelgelbe Nadeln mit bläulichem Reflex vom F. 163—164°, bezw. leuchtend rote Nadeln, die bei 82—83° schm. — Um aus den Nitronitrosokörpern die NO-Gruppe durch A. abzuspalten, mufs man die o-Verb. 12—15 Stunden auf 100°, die p-Verb. 24 Stdn. auf 130° erhitzen. — Beim Einleiten von N_2O_3 in die alkoh. Lsg. des *Tetrahydro-p-toluchinolins*, $CH_3 \cdot C_9H_{10}N$ (BAMBERGER und WULZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2067; C. **91**. II. 541), scheiden sich gelbe Krystalle vom F. 122° ab, die *o-Nitronitrosotetrahydro-p-toluchinolin* (III.) sind, während in der Mutterlauge das der Verb. III. entsprechende *o-Nitrotetrahydro-p-*

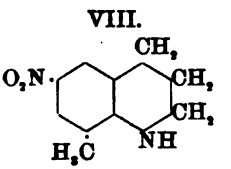
IV. 

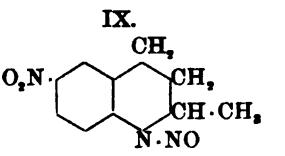
V. 

VI. 

toluchinolin (IV.) und ein isomeres Nitroprod. gel. bleiben, das entweder *m*- (V.) oder *ana-Nitrotetrahydro-p-toluchinolin*, (VI.) sein kann. Ersteres krystallisiert in derben, dunkelroten, rechteckigen Tafeln mit grüner Oberflächenfarbe, die bei 103—105° schm., letzteres in mattgelben, federartigen, langen Nadeln vom F. 67°. Die Loslg. der Nitrosogruppe aus III. gelingt schon beim 3 stündigen Kochen mit A. — *Tetrahydro-o-toluchinolin* (BAMBERGER, WULZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2061; C. **91**. II. 541) ergab mit N_2O_3 lediglich *p-Nitronitrosotetrahydro-o-toluchinolin* (VII.); hellgelbe Nadeln; F. 100—102°; zwl. in A.; ll. in A. + Bzl.; wird von konz. Salzs. leicht in *p-Nitrotetrahydro-o-toluchinolin* (VIII.) übergeführt, dunkelgelbe Krystalle mit schwach bläulichem, metallischem Glanz, die bei 142° schm. und in A. ll. sind.

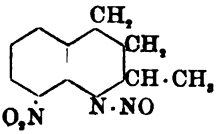
VII. 

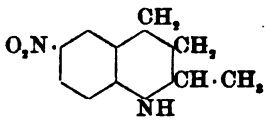
VIII. 

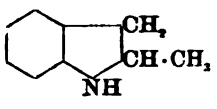
IX. 

— Beim Einleiten von N_2O_3 in alkoh. *Tetrahydrochinaldin*, $C_9H_{10}N \cdot CH_3$, fällt innerhalb 20 Min. ein Nd. aus, der grofsenteils aus dem *p-Nitronitrosotetrahydrochinaldin* (IX.) (zitronengelbe Krystalle aus A. + etwas Bzl.; F. 152—153°; zwl. in A.; ll. in Ä., Bzl.; vgl. MÖLLER, LIEBIG's Ann. **242**. 314; C. **88**. 108) besteht und nur wenig der *o-Verb.* (X.) enthält, die bei 105—107° schm. — Das durch Kochen von IX. mit alkoh. Salzs. erhältliche *p-Nitrotetrahydrochinaldin* (XI.) scheidet sich in

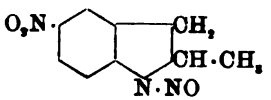
braunroten, schön metallisch glänzenden Krystallen vom F. 130—132° ab. — Die Hydrierung des Methylketols nach der Methode von JACKSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 883) ergab das *Hydromethylketol* (XII.) als Öl vom Kp. 227—228°, welches

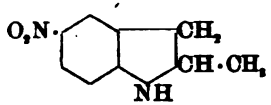
X. 

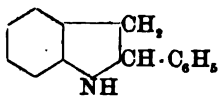
XI. 

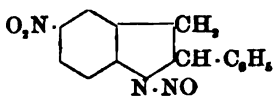
XII. 

bei der Einw. von N_2O_3 das *p-Nitronitrosohydromethylketol* (XIII.) in gelben, bei 135° schm. Krystallen abschied, während in der Mutterlauge die o-*Verb.* zurückblieb und in dunkelgelben Krystallen vom F. 108° gewonnen wurde. Aus XIII. war das *p-Nitrohydromethylketol* (XIV.) leicht darstellbar; braune, metallglänzende Nadeln;

XIII. 

XIV. 

XV. 

XVI. 

F. 82°. — Nach E. FISCHER und SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1075; C. **88**. 751) aus α-Phenylindol bereitetes *Hydrophenylindol* (XV.) schm. bei 46° und wurde von N_2O_3 einheitlich in *p-Nitronitrosohydrophenylindol* (XVI.) übergeführt; hellgelbe blitzende Krystalle vom F. 160°, die bei der Berührung mit alkoh. oder rauch. Salza. verschmierten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2523—41. 24/10. [Oktober.] Rostock.) STELZNER.

A. Wohl, *Zur Geschichte des Phenylhydroxylamins.* Anläßlich der von LEY kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2126; C. **98**. II. 811) gebrauchten Bezeichnungsweise: „das Phenylhydroxylamin BAMBERGER's" erinnert der Vf. daran, daß die neutrale Reduktion aromatischer Nitroverbb. und speziell das Verf. zur Darst. von $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ auf diesem Wege, von ihm schon ein Jahr früher zum Patent (DRP. 84138) angemeldet wurde, als BAMBERGER zum erstenmal (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1347; C. **94**. II. 24) über das Phenylhydroxylamin publizierte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2543. 24/10. [14/10.]. Berlin.) STELZNER.

Alexander Eibner, *Zur Chemie der Schiff'schen Basen. Über Diphenaminverbindungen aliphatischer Aldehyde.* Im Anschluß an die Unterss. von W. v. MILLER und J. PLÖCHL u. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2020; C. **92**. II. 406; Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1720; C. **91**. II. 173; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1462. 1729; C. **96**. II. 158. 424; A. EIBNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1296; C. **94**. II. 98) über diesen Gegenstand schien es Vf. interessant, zu untersuchen, ob aliphatische Aldehyde allgemein fähig sind, mit aromatisch substituierten Ammoniaken auch solche Anhydroverbb. zu liefern, welche zwischen Aldehyd- u. Aminrest ein anderes Verhältnis als 1 : 1 aufweisen. Der Einfluß des Phenyls scheint zwar die B. von Verbb. analog dem Hexamethylentetramin BUTLEROW's oder dem Tri-i-butylidendiamin von LIPP zu verhindern, dennoch bilden sich aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Amin Diphenaminverbb., welche den substituierten Äthylendiaminen aus Äthylenbromid und aromatischen Aminen isomer sind, sich aber von ihnen durch geringere Beständigkeit unterscheiden. Das zuerst von SCHIFF dargestellte *Äthylidendiphenamin*, $CH_3 \cdot CH$:

$(NH \cdot C_6H_5)_2$, ist vom Vf. schon untersucht worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1444; C. **97**. II. 279); seitdem hat Vf. das Studium dieser Verbb. fortgesetzt.

Die Annahme von Eberhardt und Welter (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1805; C. **94**. II. 370), daſs Alkali die Ursache der B. dieser Basen sei, ist nicht zutreffend; diese scheint nur von der Menge des vorhandenen Amins abhängig zu sein. Die Unbeständigkeit der meisten Diphenaminverbb., welche gröſser ist als die der entsprechenden Derivate aus Säureamiden der Form $R_1CO \cdot NH \cdot CHR \cdot NH \cdot COR_1$, macht besondere Darstellungsmethoden nötig; am besten bewährt sich Anwendung des Amins in wss., event. verd. alkoh. Lsg. unter Kühlung. Die beständigeren Verbb. entstehen vorteilhaft in äth. Lsg.; nur *Trichloräthylidendiphenamin* entsteht direkt aus den Komponenten ohne Verdünnung. Alle bekannten Diphenaminverbb. krystallisieren gut, die meisten sind wl. in A.; längeres Erhitzen dieser Lsgg. führt zu Umwandlungen oder Zers. Gegen Mineralss. jeder Konzentration — auſser SO_2, über deren Verhalten Vf. später berichten wird — sind die Diamine unbeständig; Acylierung gelingt weder nach Deninger's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1322; C. **95**. II. 94), noch nach älteren Methoden. HCN bildet aus den nichtsubstituierten Diphenaminen unter Abspaltung von primärem Amin Anilidonitrile:

$$R \cdot \underset{\underset{NH \cdot Ph}{|}}{\overset{NH \cdot Ph}{|}}{CH} + N \equiv \underset{\underset{H}{|}}{C} = R - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{NH \cdot Ph}{|}}{C} \equiv N + HNHPh.$$

Aldehyde geben mit Diaminen des Formaldehyds das trimolekulare tertiäre Prod. neben der Anilverb. des Aldehyds. Der Eintritt negativer Substituenten begünstigt die B. der Diphenaminverbb.; die substituierten Diphenaminverbb. besitzen im allgemeinen gröſsere Beständigkeit als die nicht substituierten, und zwar sind die im Aminrest substituierten unbeständiger als die im Aldehydrest substituierten. Am beständigsten sind die Verbb. aus Chloral und p-Chloranilin und 1,2,4-Dichloranilin. Mit primären Basen, wie Anilin, p-Toluidin, p-Nitranilin liefert Chloral krystallin. Additionsprodd., die, über den F. erhitzt, nicht tertiäre, sondern Diphenaminverbb. bilden:

$$\underset{\underset{PhNH}{|}}{CCl_3 - CH \cdot OH} + \underset{\underset{PhNH}{|}}{CCl_3 - CH \cdot OH} = \underset{\underset{PhNHNHPh}{|}}{CCl_3 - CH} + \underset{\underset{CH(OH)_2}{|}}{CCl_3}.$$

Schiff'sche Basen tertiär-sekundären Charakters scheinen sich also bei gewisser Anzahl Substituenten nicht mehr zu bilden. Mit HCN reagieren nur die wenig substituierten Verbb.; die Prodd. aus p-Chloranilin und Monochloraldehyd, sowie diejenigen aus Dichloraldehyd u. sämtliche Chloralabkömmlinge werden von ihr nicht mehr zerlegt. Substituierte und nicht substituierte Verbb. unterscheiden sich scharf durch ihre verschiedene Labilität. Die substituierten Diamine erleiden z. B. beim Kochen mit A. Zers. (meist Zerlegung in die Komponenten unter Wasseraufnahme; aber auch komplizierte), während die nicht substituierten von selbst oder bei Anwendung gelinder Agentien in die stabilen polymeren, tertiären oder tertiär-sekundären Schiff'schen Basen übergehen. Die dieser Umwandlung nicht fähigen beständigeren substituierten Diamine entstehen daher auch leichter, wenn auch das Verhältnis zur B. der Diamine aus Aldehyd u. Amin ein ungünstiges ist. Da aber die nicht substituierten Diphenaminverbb. auch dann noch entstehen, wenn das Verhältnis zwischen Aldehyd und Amin 1 : 1 ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1444; C. **97**. II. 279), so schlieſst Vf. daraus, daſs sie gegenüber den aus ihnen entstehenden stabilen Schiff'schen Basen nicht nur die Rolle von Nebenformen, welche sich auſser der einfachen tertiären Verb. bei Überschuſs an Amin bilden, spielen, u. auch nicht Vorläufer der beständigen Anilverbb. sein können, sondern hält es für wahrscheinlich, daſs bei der

Kondensation der erwähnten Aldehyde mit primären aromatischen Aminen zunächst nur Diphenaminverbb. entstehen, welche durch Überschuſs an Aldehyd in SCHIFF'sche Basen übergehen. Unter der Annahme, daſs auch bei den nicht substituierten Diaminen B. von (noch nicht isolierten) Additionsprodd. stattfindet, interpretiert Vf. die B. der tertiären u. tertiär-sekundären SCHIFF'schen Basen in folgender Weise (A = aromat., R = aliphat. Radikal):

$$\text{I.}\quad \mathrm{ANH_2} + \mathrm{OCH{\cdot}R} = \mathrm{ANH{\cdot}C{\cdot}(OH){\cdot}HR}$$

$$\text{II.}\quad \mathrm{ANH{-}C(OH){\cdot}HR} + \mathrm{ANH_2} = \begin{matrix}\mathrm{ANH{\cdot}C{\cdot}HR}\\ |\\ \mathrm{ANH}\end{matrix} + \mathrm{H_2O}$$

$$\text{III.}\quad \begin{matrix}\mathrm{ANH{\cdot}CHR}\\ |\\ \mathrm{ANH}\end{matrix} + \mathrm{OCHR} = \begin{matrix}\mathrm{AN{=}CHR}\\ +\\ \mathrm{AN{=}CHR}\end{matrix} + \mathrm{H_2O}.$$

Rk. III. ist für die Diphenaminverbb. des Formaldehyds experimentell bewiesen. Zur Beurteilung der bisher nicht untersuchten Aldehyde bietet die Beobachtung von LIPP (LIEBIG's Ann. 211. 344), daſs aliphat. Aldehyde, deren Radikal mit primärem Alkyl verbunden ist, mit wss. NH_3 Derivate vom Typus des Aldehydammoniaks, solche mit tertiärem Alkyl dagegen Hydramide liefern, einen Anhalt.

Experimenteller Teil. Zur Darst. der *Diphenaminverbindungen* des *Anilins*, *o-* und *p-Toluidins* mit Formaldehyd wird die gut gekühlte Lsg. der Base (10 g) in 1—1½ l W. mit der berechneten Menge (3,8 g, bezw. 3,3 g) Formaldehydlsg. (42%) versetzt. Das *Methylendiphenyldiimid*, Tafeln aus Ä. u. Lg., F. 65°, fällt stets mit etwas trimolekularem Methylenanilin aus, während die Verb. des o-Toluidins sofort rein ist, F. 52°. Das *Methylendi-p-toluidin* muſs unter Zusatz von A. dargestellt werden und enthält daher durch Zers. etwas tertiäre Base, F. 127—128°; je schneller die Abscheidung erfolgt, um so reiner ist das Diamin. Glänzende, rhombische Tafeln, F. 89° (EBERHARDT u. WELTER 86°). Die Verbb. des Formaldehyds sind beständiger als die des Acetaldehyds, sie bilden keine Salze, sind nicht zu acylieren und werden durch verd. HCN in primäre Amine und die entsprechenden Anilidonitrile zerlegt. Formaldehyd bewirkt, wie am *Methylendi-p-toluidin* festgestellt wurde, daſs neben der Anilverb. des Aldehyds zwei tertiäre Verbb. von verschiedenem Molekulargewicht (F. 127—128° u. 225—227°) entstehen, von denen die niedriger schm. wahrscheinlich trimolekular ist; Acet- u. Benzaldehyd wirken ebenso.

Äthyliden-p-nitrodiphenamin. Aus Acetaldehyd und 2 Mol. p-Nitranilin in äth. Lsg; hellgelbe Nadeln, sl. in Bzl. und Chlf., swl. in A., unl. in Ä., F. 167°. Beim Erwärmen mit A. tritt Zers. ein; konz. HCl spaltet. Absol. HCN giebt ein *Nitril*, goldgelbe Nadeln aus A., F. 120°; höher erhitzt, wird HCN abgespalten. — *Äthyliden-p-chlordiphenamin.* Darst. in äth. Lsg. wie vorige Verb., ist leichter zersetzlich. Farblose Nadeln oder Lamellen aus Ä. und A., F. 64—65°; h. A. zers. HCN liefert ein Nitril, das sich quantitativ bildet bei Zusatz von Acetaldehyd zu äth. Lsg. von p-Chloranilin u. abs. HCN; dünne, rautenförmige Blättchen aus Ä. u. Lg., F. 114,5°; höher erhitzt, wird HCN abgespalten.

Monochloraldehyd (dargest. nach NATTERER, Monatshefte f. Chemie 3. 446) giebt mit Anilin in äth. Lsg. auſser dem Chlorhydrat einer chlorfreien Base (F. 155°) kein greifbares Prod.; dagegen entsteht aus Aldehyd u. einer mit HCN versetzten Anilinlsg. ein Nitril, Tafeln aus h. A., F. 83—84°; spaltet, höher erhitzt, HCN ab. — *Monochloraldehyd* und *p-Chloranilin* wirken energisch aufeinander ein, schlieſslich scheidet sich das Chlorhydrat einer chlorhaltigen Base (Prismen aus h. A., F. 195°) ab; die Diphenaminverb. entsteht, wenn man die getrocknete äth. Lsg. der Komponenten mit ⅓ Vol. Lg. versetzt. Rhombische Krystalle, F. 78—79°. Nitrilbildung mit HCN findet nicht statt.

Dichloräthylidendiphenamin. Kann ohne Verdünnungsmittel aus Dichloraldehyd und Anilin dargestellt werden; weifses Krystallpulver aus Ä., F. 70—71°, ll. in Bzl. und Chlf., sl. in Ä. und A., unl. in Lg. Beim Kochen mit A. Zers. unter Isonitritbildung; reagiert nicht mit HCN.

Trichloräthylidendiphenamin. Kann aus Chloral und Anilin ohne Lösungsmittel oder aus Anilin und Chloralhydrat in wss. Lg. oder durch Schmelzen auf dem Wasserbade dargestellt werden. Prismen aus k. Ä. und wenig A., F. 107,5° (WALLACH, LIEBIG's Ann. **173**. 275, F. 100—101°). B. einer tertiären Verb. findet weder in essigs., noch alkal. Lg. statt (vgl. GEIGY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 832; C. **94**. II. 503). Häufiges Umkrystallisieren u. längeres Liegen führen zu teilweiser Zers. Entgegen der Angabe von AMATO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 198) stellt Vf. fest, daſs das Diamin nicht basisch ist; trockene HCl fällt aus äth. Lg. ein Chlorhydrat, F. 196°, welches ein Pt-Salz, F. 245°, giebt; diese Salze sind aber Anilinchlorhydrat u. dessen Platinat. Mit wss. Lg. von Anilinchlorhydrat reagiert Chloral nicht; auch lieſs sich das Additionsprod. $Cl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ nicht in kryst. Form isolieren. Das Diamin wird durch HCN nicht verändert und läſst sich nicht acylieren. — *Trichloräthyliden-p-ditolamin.* Das Additionsprodukt $Cl_3CH(OH)NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ entsteht aus je 1 Mol. Chloral und p-Toluidin in äth. Lg. oder durch Schmelzen im Wasserbade. Mkr. Blättchen aus Ä. und Lg., F. 75°. Hieraus entsteht das schon von WALLACH dargestellte *Trichloräthyliden-p-ditolamin* beim Stehen an der Luft, über H_2SO_4 im Exsikkator, beim Überschmelzen u. beim Erhitzen mit W.; Säulen aus Ä. und A., F. 115°. Ist nicht basisch, wird durch Umkryst. zers. (Isonitrilbildung), läſst sich nicht acylieren und reagiert nicht mit HCN. Chloralhydrat und p-Toluidinchlorhydrat in wss. Lg. reagieren nicht miteinander. — *Trichloräthyliden-p-nitrodiphenamin.* Aus molekularen Mengen Chloral mit p-Nitranilin in äth. Lg. bildet sich zunächst das Additionsprod., rhombische Krystalle aus k. Ä. und wenig A., F. 128°, sll. in Ä. und A., unl. in Lg. Ist beständiger als die entsprechende Verb. aus p-Toluidin; durch Umkryst. aus A. zers. es sich, beim Erhitzen über den F. entsteht das *Trichloräthyliden-p-nitrodiphenamin*, F. 218°, das auch beim Erhitzen (20 Min.) von Chloral u. p-Nitranilin unter Rückfluſs sich bildet. Hellgelbes Pulver, unl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln, l. in h. Nitrobzl. Ist nicht basisch und sehr beständig, konz. HCl spaltet erst beim Erwärmen; Kochen mit Acetanhydrid giebt *p-Nitroacetanilid*, F. 207°, Benzoylchlorid liefert *Benzoyl-p-nitranilin*, F. 199°. — *Trichloräthyliden-m-chlordiphenamin.* Entsteht sofort aus den Komponenten in äth. Lg. Nadeln aus A., F. 89°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in Ä., swl. in k. A.; sehr beständig, flüchtig mit Wasserdampf, zerfällt beim Destillieren. Acetanhydrid giebt *Acetyl-m-chloranilin*, F. 72,5°. — *Trichloräthyliden-p-chlordiphenamin.* Wegen heftiger Rk. entsteht auch hier kein Additionsprod. 2 Mol. p-Chloranilin u. 1 Mol. Chloral reagieren unter starker Erwärmung u. B. von W. Das Reaktionsprod. krystallisiert aus h. A. in kurzen Prismen, F. 143°, swl. in k. A. u. Ä., l. in Chlf. u. Bzl. Ist sehr beständig, zerfällt aber beim Destillieren; reagiert nicht mit HCN u. liefert mit Acetanhydrid *p-Chloracetanilid*, F. 177°. — *Trichloräthyliden-1,2,4-dichlordiphenamin.* 1,2,4-Dichloranilin (nach O. N. WITT dargestellt) reagiert sehr energisch mit Chloral; das Kondensationsprod. ist swl. in k. A. u. Ä. Diamantglänzende Krystalle, F. 144°. Sehr beständig. Bei längerem Kochen mit KOH tritt Isonitrilgeruch auf; Acetanhydrid greift bei ½-stünd. Erhitzen nicht an.

1,2,4,6-Trichloranilin, F. 77,5°; u. ebenso *s-Dichlornitranilin*, F. 189—190° (nach O. N. WITT dargestellt) reagieren nicht mehr mit Chloral. (LIEBIG's Ann. **302**. 334 bis 370. 8/10. [30/7.] München. Techn. Hochschule.) HELLE.

Physiologische Chemie.

K. Morishima, *Über den Eiweifsstoff des Weizenklebers.* OSBORNE u. VOORHEES (GRIESSMAYER, Die Proteïde der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Ölsamen, sowie einiger Steinfrüchte. Heidelberg **1897**. 84) haben auf Grund ihrer Unterss. die Ansicht ausgesprochen, dafs der in A. l. Teil der Weizenklebers nur aus Gliadin besteht, während RITTHAUSEN drei Körper unterscheidet, das Gliadin, Mucedin und Glutenfibrin. Vf. findet, dafs im Weizenkleber überhaupt nur ein Eiweifsstoff, das *Artolin*, vorhanden ist. Zur Darst. desselben wurde der durch Kneten und Auswaschen mit W. gereinigte Kleber in ganz schwacher Kalilauge gel. und die dekantierte Fl. mit so viel Salzs. versetzt, dafs sie 1% freie S. enthielt. Der mit 1%iger Salzs. ausgewaschene Nd. wird in A. gel., dessen Konz. so zu bemessen ist, dafs die Lsg. 70 bis 80% A. enthält. Von dem ungelöst bleibenden, bei wiederholter Behandlung mit A. geringem Reste wird abfiltriert u. das Filtrat mit absolutem A. u. Ä. versetzt. Der zähklebrige Nd. wird in W. gel. und durch A. u. Ä. gefällt. Durch Zusatz von Ä. entsteht jedoch nur eine milchige Trübung, der Nd. bildet sich erst nach Zusatz etwas alkoh. Salzs. Das salzsaure Artolin wird mehrmals umgefällt. Bei verschiedenen Darst. wurden Präparate erhalten, deren unter einander übereinstimmende Analysen ergaben: C = 52,29%, H = 7,02%, N = 16,51%, S = 0,74%, Cl = 1,57%, woraus die Formel: $C_{188}H_{288}N_{50}SO_{58} \cdot 2HCl$ berechnet wird. Da die Präparate verschieden oft umgefällt waren u. trotzdem die gleiche Zus. zeigten, wird geschlossen, dafs das Artolin ein einheitlicher Körper ist.

Das Artolin l. sich wenig in k. W., leichter in h. W. Die h. Lsg. giebt beim Erkalten eine Trübung. In sehr verd. Mineralss., in viel Essigs. und in Alkalien ist es ll.; ebenso in mäfsig verd. A. u. wird aus dieser Lsg. durch viel W. oder A. gefällt. — Der in verd. Alkali nicht l. Teil ist sehr phosphorreich. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 345—54. 27/10. Strafsburg. Lab. f. exper. Pharmakologie.) SIEGFR.

Moritz Reeb, *Über das Cheiranthin, einen wirksamen Bestandteil des Goldlackes.* Zur Darst. der Cheiranthins, eines Glykosids, wurden aus den Blättern oder Samen der Pflanze wss. oder alkoh. Extrakte bereitet, die nach Eindampfen mit PAe. ausgezogen. Die wss. durch PAe. vom unwirksamen Öle befreite Lsg. wird mit Bleiacetat, bezw. Bleiessig ausgefällt, das Blei aus dem Filtrate durch Schwefels. entfernt. Nach Einengen der Fl. wird das Cheiranthin am besten durch Aussalzen mit Magnesium-, Natrium- oder Ammoniumsulfat gewonnen. Es scheidet sich hierbei in gelben Flöckchen aus, die mit A.-Ä. vom Salze getrennt werden. Die so oder auch durch Tanninfällung dargestellten Präparate enthalten noch wirksames Alkaloid, das durch Ausschütteln mit Ä. oder Essigester entfernt wird. Das Cheiranthin bringt am Froschherzen den charakteristischen systolischen Stillstand hervor. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 302—8. 27/10. Strafsburg. Pharmak. Lab.) SIEGFRIED.

H. Thoms, *Über die chemischen Bestandteile des Korkes.* 10 kg Korkschrot wurden mit Ä. extrahiert und daraus 475 g Trockenextrakt von etwas klebriger Beschaffenheit gewonnen. Dieses Extrakt wurde mit k. Ä. behandelt. Im Ä. wurde *Vanillin* (vergl. BRÄUTIGAM S. 889) und eine wachsähnliche M. *(Korkwachs)*, welche durch Verseifen mit alkoh. Kali in eine S. und einen A. zerlegt werden konnte, aufgefunden. Der Rückstand von der k. Ätherextraktion wurde mit 5%iger Natriumcarbonatlsg. und dann mit 5%iger Kalilauge gekocht und das hierbei Unlösliche nach dem Auswaschen mit W. und Trocknen aus Essigäther (Zusatz von Tierkohle) umkrystallisiert. Die erhaltenen atlasglänzenden, *Cerin* genannten Nadeln sind in den üblichen Lösungsmitteln swl., F. 249°; ihre Zus. entspricht der Formel $C_{30}H_{50}O$, oder $C_{32}H_{54}O_2$. Das Cerin gehört zu den Phytosterinen und läfst sich acetylieren u.

benzoylieren. Es giebt, in Essigsäureanhydrid gel., mit konz. H_2SO_4, eine rosenrote Färbung. In Chlf. gel. u. mit dem gleichen Vol. H_2SO_4 geschüttelt, wird die Chlf.-Lsg. gelb und nach einigen Stunden violett. (Pharm. Centr.-H. **39**. 699—700. 29/9. Berlin. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) v. Soden.

Ch. Kügler, *Zum Vorkommen von Vanillin und Cerin im Kork*, welches Bräutigam (S. 889; vgl. auch vorst. Ref.) neuerdings nachgewiesen hat, bemerkt Vf., daſs er schon im Jahre 1884 (J. Pharm. Chim. [5] **10**. 123; C. **84**. 777) die Ggw. beider Körper im Kork festgestellt habe. (Pharm. Ztg. **43**. 770. 26/10. Paris.) v. Soden.

E. Poulsson, *Untersuchungen über Aspidium spinulosum.* Zur Darst. der *Polystichumkörper* wird der äth. Extrakt der lufttrockenen, grob zerschnittenen Wurzel von Aspidium oder Polystichum spinulosum eingedampft, mit gebrannter Magnesia zur Trockne verrieben und mit W. extrahiert. Durch Schwefels. wird aus der wss. Lsg. ein fleischfarbener Nd. gefällt, der in Ä. gel. wird. Die mit Chlorcalcium entwässerte äther. Lsg. erstarrt bald zum Krystallbrei. Durch fraktionierte Krystallisation aus A. wurden 5 Polystichumkörper getrennt, die alle in W. unl., in Ä., Essigester, Bzl., Toluol, Chlf. u. Aceton mehr oder weniger l., swl. in A. u. Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur, ll. beim Erwärmen sind. Sie sind in Alkalien ll., in Alkalicarbonaten swl. Die alkoh. Lsgg. werden durch Eisenchlorid rot u. braun gefärbt, die Lsg. in konz. Schwefels. färbt sich beim Erwärmen rot u. riecht dabei nach Butters. Die pharmakologischen Wirkungen ähneln denen des Filicins.

1. *Polystichin* (= gelbe Polystichums.) zu dem früher Mitgeteilten (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **35**. 97; C. **95**. I. 887) ist nachzutragen, daſs die alkoh. Lsg. auf Lackmus schwach sauer reagiert, Eisenchlorid die verd. Lsg. intensiv granatrot färbt. Es reduziert ammoniakal. Silberlsg., nicht aber Fehling'sche Lsg. Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen die Formel $C_{32}H_{24}O_9$. — *Polystichinanilin*, $C_{32}H_{24}O_9 \cdot C_6H_7NH_2$, rhomb. Krystalle, F. 132°.

2. *Polystichalbin* (= weiſse Polystichums. l. c. S. 100) krystallisiert aus Aceton in kleinen aus Nadeln zusammengesetzten Kugeln, aus A. in kleinen weiſsen Nadeln. Die alkoh. Lsg. reagiert kaum sauer u. wird durch Eisenchlorid braungelb gefärbt. F. 150—150,5°. Die früher aufgestellte Formel $C_{32}H_{26}O_9$ wird durch Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt. — *Polystichalbinanilin*, $C_{32}H_{26}O_9(C_6H_5NH_2)_2$, F. 175°. — *Polystichalbinphenylhydrazin*, $C_{32}H_{26}O_9(C_6H_4N_4NH_2)_2$, krystallisiert aus A. in kleinen schwefelgelben Individuen, F. 179°.

Polystichinin, $C_{15}H_{22}O_9$. Aus Aceton atlasglänzende farblose Tafeln, aus Essigester in 2—3 cm langen, 0,5 cm breiten Tafeln; l. in verd. Natriumcarbonatlsg. ohne Gasentwickelung, die Lsg. färbt sich nach einigen Stunden tief burgunderrot. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. in der Kälte, Fehling'sche Lsg. bei anhaltendem Kochen. F. 110,5°. Die alkoh. Lsg. reagiert schwach sauer und wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt. — 4. Das *Polystichocitrin*, $C_{15}H_{22}O_9$, kleine, glänzende, citronengelbe Blättchen aus Methylalkohol, aus A. u. Aceton verfilzte Nadeln. Die alkoh. Lsg. reagiert auf Lackmus neutral u. wird durch Eisenchlorid braun gefärbt. *Polystichocitrinanilin*, $C_{15}H_{22}O_9 \cdot C_6H_5NH_2$, F. 117—118°, kleine gelbe Prismen. — 5. *Polystichoflavin*, $C_{24}H_{30}O_{11}$. Lange, gelbe, oft zu Sternen gruppierte Nadeln. F. 158—158,5°. Die alkoh. Lösung rötet Lackmus und wird durch Eisenchlorid braun gefärbt.

Über die Einw. von Natronlauge u. nascierendem Wasserstoff auf Polystichin. Mehrere Gramm Polystichin wurden mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit 15—20%iger Natronlauge u. Zinkstaub erhitzt, die filtrierte hellgelbe Lsg. nach Ansäuern mit Schwefels., wodurch die Ausscheidung eines Öles bewirkt wurde, mit Ä. extrahiert. Es wurden so a, ein in Ä. ll., in Ä. unl. Teil erhalten. a. *Polystichinsäure.* Aus A. kleine glänzende Krystalle; in A. sll., in h. W. zl., in

Natriumcarbonatlsg. ohne Kohlensäureentwickelung l., reagiert stark sauer, die Lsg. wird durch Eisenchlorid schwach gelblichbraun, beim Erwärmen mit Anilin gelb gefärbt. Konz. Schwefels. löst beim Erwärmen die Polystichins. unter Entwickelung des Buttersäuregeruches. — b. *Polystichinol.* Aus der Ätherlsg. krystallisiert das Polystichinol in gelben Prismen, aus A. in feinen, blafsgelben Nadeln, ist swl. in k. Ä., ll. in h. Ä. und Bzl., rötet in alkoh. Lsg. Lackmus, wird durch Eisenchlorid rötlich braun gefärbt, F. 156,7°. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen führten zu der Formel $C_{21}H_{30}O_9$. — c. *Phenole und Fettsäure.* Es liefs sich ferner ein Phenol, F. 120—121°, u. Butters. nachweisen. Die Polystichins. und das Polystichinol erwiesen sich in Dosen von 10 mg bei Fröschen als wirkungslos. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 246—64. 27/10. Christiania. Pharmakol. Institut.) SIEGFRIED.

Rob. Tolf, *Die Einwirkung der freien Humussäuren auf den Keimungsprozefs.* Vf. stellte folgenden Vers. an: Vier Keimungsschalen wurden mit geglühtem, sterilem Sand, der mit dest. W. angefeuchtet wurde, gefüllt. Vier andere wurden mit rohem, ganz unverwestem, aber mit der Hand fein zerteilten Moostorf gefüllt, welcher einem entwässerten Torfmoor ca. 0,5 m unter der Oberfläche entnommen war und ausschliefslich aus Sphagnum fuscum und Eriophorum vaginatum bestand. Er hatte nicht so hohen Feuchtigkeitsgehalt wie der Sand und zeigte deutlich saure Rk. auf blaues Lackmuspapier. In vier weiteren Schalen wurde der nämliche Torf eingefüllt; jedoch wurden die freien Humuss. mit geschlemmter Kreide neutralisiert, u. darnach wiederum soviel rohe Torfmasse zugesetzt, dafs blaues Lackmuspapier sich darin nach einer Stde. kaum rötlich färbte. In diesen Schalen liefs Vf. Samen von Sommerweizen, Plumojegerste, Riesensommergerste und Probsteierhafer keimen, welche sich sämtlich durch kräftige Keimungsenergie ausgezeichnet hatten. Von jeder Sorte wurden je 100 Körner in Sand, rohen Torf und neutralisierten Torf gesäet. Nach fünftägigem Verweilen im Keimungskasten bei 18—20° C. wurde an jeder Pflanze die Länge des Keimes und der Wurzel gemessen. Die dabei erhaltenen Zahlen beweisen deutlich den schädlichen Einfluſs der Humussäuren. Die im rohen Torfmoor keimenden Körner sandten ihre Wurzeln nicht abwärts in den lockeren Keimungsboden, sondern bogen dieselben aufwärts gegen das bedeckende Löschpapier. Im Sand und neutralisierten Torf war dies nicht der Fall. Auch die Wurzelhaare der im rohen Torfe gekeimten Körner zeigten viele Unregelmäfsigkeiten in bezug auf Stellung, Menge u. Form. (Tidskrift för landtmän. **19**. 387—90; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 699 bis 700. Oktober. [Referent JOHN SEBELIEN.].) HAEFCKE.

Wilh. Schwinge, *Untersuchungen über den Hämoglobingehalt und die Zahl der roten und weifsen Blutkörperchen in den verschiedenen menschlichen Lebensaltern unter physiologischen Bedingungen. Von der Göttinger mediz. Fakultät gekrönte Preisschrift.* Die Unters., bei der die Blutkörperchen gezählt und der Hämoglobingehalt mit dem App. von FLEISCHL-MIESCHER bestimmt wurden, zeigen, dafs in den verschiedenen Lebensaltern der Hämoglobingehalt, die Zahl der roten u. weifsen Blutkörperchen im Blute variieren. Die Zahl der roten Blutkörperchen, sowie der Hämoglobingehalt sind unmittelbar nach der Geburt am gröfsten, fallen bald darauf auf ein Minimum und steigen entsprechend dem Wachstume, um gegen das Lebensende zu sinken. Die Zahl der weifsen Blutkörperchen ist beim Neugeborenen maximal, nimmt gegen die Reifeperiode zu ab, später nach dem 40. bis 50. Lebensjahre wieder zu. Ein höherer Hämoglobingehalt braucht nicht eine absolute Vermehrung des Hämoglobins zu bedeuten, sondern kann lediglich die Folge höherer Konzentration des Blutes sein. In der Reifeperiode enthält das Blut weiblicher Individuen weniger Hämoglobin und rote Blutkörperchen als das der männlichen. (PFLÜGER's Arch. **73**. 299—388. 24/10. Göttingen.) SIEGFRIED.

S. Jellinek, *Über Färbekraft und Eisengehalt des Blutes.* Im Anschluſs an seine frühere vorläufige Mitteilung (Wien. klin. Wchschr. **10**. No. 47) berichtet Vf. ausführlich über die von ihm angestellten vergleichenden Unterss. mittels der App. von Jolles, Fleischl, Thoma-Zeiss und Hoppe-Seyler, die unter anderen auch die Fragen beantworten sollten, ob die Gesamtheit des Bluteisens nur im Hämoglobin enthalten, und ob die Färbekraft des Blutes nur von letzterem abhängig ist. Beide Fragen sind zu verneinen. Was die Untersuchungsmethoden anbetrifft, so gelangte Vf. zu dem Schlusse, daſs die kolorimetrische Methode allein uns nicht über die thatsächlich vorhandene Eisenmenge unterrichtet. Bei der Chlorose z. B. fand Vf. den Hämoglobin-, bezw. Eisengehalt nicht nur in der Gesamtblutmasse, sondern auch den Eisenindex jedes einzelnen roten Blutkörperchens unter die Norm herabgesetzt. Bei normaler oder fast normaler Anzahl der roten Blutkörperchen ist in der Volumeinheit der Eisengehalt, bezw. der Hämoglobingehalt des Blutes verringert gewesen.

Um daher auf die Färbekraft u. den Eisengehalt des Blutes verläſsliche Schlüsse ziehen zu können, ist die kolorimetrische Bestimmung etwa mit der verbesserten Modifikation von Fleischl-Miescher, andererseits aber eine direkte Eisenbestimmung erforderlich, die nach dem Verf. von Jolles ausgeführt werden kann. (Wien. klin. Wchschr. **11**. 778—85. 796—804. Wien.) Proskauer.

Karl Petren, *Über das Vorkommen von Harnsäure im Blute bei Menschen und Säugetieren.* Während fast übereinstimmend angegeben wird, daſs bei Pneumonie, Nephritis, schwerer Anämie, Harns. im Blute vorkommt, differieren die Ansichten über das Vorkommen von Harns. im Blute gesunder Menschen. Vf. findet im menschlischen Blute, auch wenn diese Krankheiten nicht vorhanden sind, Harns., hingegen nicht im Schweineblut, Rinderblut, Hammelblut und Pferdeblut. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 266—72. 27/10. Straſsburg i. E. Lab. d. med. Klinik.) Siegfried.

Edwin S. Faust, *Über das Glutolin, ein Albuminoid des Blutserums.* Pferdeblutserum wird mit dem gleichen Volum gesättigter Ammonsulfatlsg. versetzt, der filtrierte Nd. in viel W. gel. und die Lsg. nach schwachem Ansäuern mit Essigs. oder Salzs. mit Kohlens. gesättigt. Der meistens teigartig ausgeschiedene Nd. wird erst unter W., dann unter 10%iger Kochsalzlsg geknetet und mit ca. 0,5%iger Kalilauge behandelt, worin im Teil ungel. bleibt. Durch Neutralisation der filtrierten Lsg. mit Salzs. wird das Glutolin in Flocken gefällt. Da diese Substanz alkal. Bleilsg. beim Kochen nicht schwärzt, ist die Abwesenheit von Serumglobulin anzunehmen. Die Analysen ergaben im Mittel: C = 51,21% H = 7,24% N = 17,47% S = 0,64%, auf aschefreie Substanz berechnet, und führten somit zu der Formel: $C_{204}H_{336}N_{60}SO_{70}$. Das Glutolin ist in Neutralsalzlsgg. von jeder Konz. unl., l. in Ätzalkalien u. Ammoniak. Es giebt schon in der Kälte Biuretrk. und schwache Millon'sche Rk.

Nach seiner Zus. schlieſst das Glutolin sich den Glutinen an. Es giebt bei der Zers. mit Salzs. ebenso wie Glutin Glykokoll, das als Hippurs. nach der Benzoylierung nachweisbar war. Auf dieselbe Weise konnte aus den anderen Eiweiſskörpern des Blutes kein Glykokoll gewonnen werden. Vf. sieht das Glutolin als eine Zwischenstufe zwischen Eiweiſs und Glutin an und hält es für die Muttersubstanz der leimgebenden Bestandteile der Gewebe. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 309—24. 27/10. Straſsburg. Lab. f. exper. Pharmakologie.) Siegfried.

Agrikulturchemie.

P. P. Dehérain, *Über das Ausstreuen und Vergraben des Stallmistes.* Vf. legt dar, daſs das in manchen Gegenden bereits im Herbst erfolgende Ausstreuen des

Stallmistes beträchtliche Verluste an N mit sich bringt. Nicht nur NH_3, sondern auch ein Teil des organischen N geht verloren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 469—72. [5/10.*].) HESSE.

Adolfo Casali, *Beitrag zum praktischen Studium des Strafsenstaubes als verbessernde und düngende Materie.* Der Strafsenstaub hat die Eigenschaft, die Fermentkeime der Luft und der Exkremente aufzunehmen und zu hüten und wird deshalb als wertvoller Zusatz zum Mist empfohlen, da er dem letzteren die belebenden Keime zuführen und im Erdreich fermentative Wirkungen hervorrufen kann. Der Strafsenstaub wird auch von jeher als Düngemittel für Gärten, Rebstöcke u. Kleefelder verwendet. (Staz. sperim. agrar. ital. **31**. 377—96. Bologna. Chem. Agr.-Lab.) FROMM.

Al. Zaharia, *Über das Vorkommen des Perchlorats im Chilesalpeter und über seine schädliche Wirkung auf die Vegetation von Getreidearten und Zuckerrüben.* Im Kapitel I seiner Arbeit bringt Vf. das Geschichtliche: Die schädliche Wirkung des Perchlorats, wie sie in der Praxis beobachtet wurde. Er kommt dabei auf die Beobachtungen von STUTZER (Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 77; C. **97**. I. 876), SJOLLEMA (Chem.-Ztg. **20**. 1002; C. **97**. I. 197) und WAGNER (Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **26**. 797; C. **98**. I. 400) zurück. — Kapitel II behandelt die analytischen Methoden zur Best. des Perchlorats im Chilesalpeter. Vf. erwähnt die Unterss. von HELLIGH (Chem.-Ztg. **18**. 485; C. **94**. I. 875) und HAEUSSERMANN (Chem.-Ztg. **18**. 1206; C. **94**. II. 513), welche zuerst auf den Perchloratgehalt im Salpeter hingewiesen haben und auch entsprechende Methoden veröffentlichten. Nach diesem erschien die von SJOLLEMA gemachte Mitteilung mit Angabe analytischer Methode (Chem.-Ztg. **20**. 1002; C. **97**. I. 197), welcher die von ERCK (Chem.-Ztg. **21**. 10) u. und F. WINTELER (Chem.-Ztg. **21**. 75; C. **97**. I. 560) folgten. Eine eigene Methode befolgt man in der Versuchsstation Pommritz (Landw. Vers.-Stat. **51**. 39; C. **98**. II. 935). Neueren Datums sind die Methoden von O. FÖRSTER (Chem.-Ztg. **22**. 357; C. **98**. I. 1308) und FR. FREYTAG (Z. öffent. Ch. **4**. 321; C. **98**. I. 1203). Vf. stellte nun, um zu sehen, in wie weit sich die Wirkung des Perchlorats auf den Keimungsprozefs und die Vegetation der wichtigsten nützlichen landwirtschaftlichen Pflanzen bemerkbar macht, Verss. in drei verschiedenen Richtungen an: Keimverss., Verss. über die erste Entw. der Pflanzen und endlich Verss. in Vegetationsgefäfsen. Die mit den Getreidearten angestellten Keimungsverss. zeigten, dafs im allgemeinen die Keimfähigkeit wenig oder gar nicht beeinträchtigt wurde, die Keimungsenergie erlitt bei Anwendung konz. Perchloratlsgg. bei Gerste und Hafer Einbufse. Bei Zuckerrüben wurde weder die Keimungsenergie, noch die Keimfähigkeit wesentlich durch Perchloratlösungen beeinträchtigt. Die übrigen Versuche ergaben im allgemeinen, dafs ein 1,5% perchlorathaltiger Chilesalpeter für Weizen u. Gerste nicht schädlich ist; für Hafer und Roggen bleibt dies zu entscheiden. Kleine Perchloratmengen scheinen die Zus. der Rüben günstig zu beeinflussen. Erbsen erleiden Hemmung in der Entw. und entsprechende Ertragsverminderung. Über die Giftigkeit des Chlorates fällt Vf. kein abschliefsendes Urteil. (Bull. de la soc. des Scienc. de Bucarest **7**. 361—405. Halle a/S.) HAEFCKE.

Massimo Samoggia, *Studien und Untersuchungen über den Hanf.* Vf. studiert die Einw. von Chlor (Chloriden) auf die B. von Cellulose in den Hanfpflanzen und die Düngung der Pflanzen mit Chlorkalium und kommt zu dem Schlufs, dafs eine solche im Interesse der Faserbildung zu empfehlen sei. Ferner werden Unterss. über den Gehalt des Hanfes an Pentosanen und das Verhalten dieser Substanzen bei der Maceration in stehendem W. angestellt, welche zu dem Ergebnis führen, dafs die Pentosane durch Maceration in stehendem W. nicht verringert werden. (Staz. sperim. agrar. ital. **31**. 417—48. Mailand. Höhere Agrikulturschule.) FROMM.

E. Wollny, *Untersuchungen über den Einfluſs der Behäufelungs- und der Kammkultur auf das Produktionsvermögen der Kulturpflanzen.* Die Behäufelungskultur ist nur auf bindigen, humosen, das W. gut zurückhaltenden Böden u. in einem feuchten Klima von günstiger Wirkung auf das Wachstum der Pflanzen; auf allen Bodenarten von geringer Wasserkapazität und in einem trockenen Klima drückt sie dagegen die Erträge der Nutzgewächse herab, weil den letzteren in dem Falle die zur normalen Entw. notwendigen Wassermengen nicht zur Verfügung stehen. Auf diesen Bodenarten ist die Eben- oder Flachkultur vorzuziehen. Einen günstigen Einfluſs übt die Behäufelung auf die Adventivwurzelb. u. die dadurch bedingte kräftigere Entw. des Wurzelgeflechtes aus. In dieser Beziehung treten indessen bei den verschiedenen Pflanzen nicht unwesentliche Unterschiede auf. Endlich darf der Vorteil der Behäufelung nicht unerwähnt bleiben, den dieselbe gewährt durch die damit verbundene Unkrautvertilgung, bezw. Lockerung der Ackererde. — Die Kammkultur besteht darin, daſs vor der Saat auf der Oberfläche des Ackerlandes Kämme mit breiter Krone aufgezogen und auf der Mittellinie letzterer die Samen oder Früchte der anzubauenden Pflanze entweder mit der Hand horstweise in gleichmäſsigen Abständen angelegt oder gedrillt werden. Haben die Pflanzen eine gewisse Entwickelungsstufe erreicht, so werden dieselben verzogen u. weiterhin flach behäufelt. Vergleichende Verss., welche vom Vf. mit Rüben auf einem tiefgründigen Boden (humoser Diluvialsand von 35 cm Mächtigkeit auf einem aus Glacialschotter bestehenden Untergrund) ausgeführt wurden, zeigten, daſs bei der Kamm- und Behäufelungskultur in feuchten u. nassen Jahren höhere Erträge als bei der Ebenkultur erzielt wurden, während sich bei vorwiegend trockener Witterung die Verhältnisse umgekehrt gestalteten. Ferner ergaben die Verss., daſs unter sonst günstigen Vegetationsbedingungen die Kammkultur der Behäufelungskultur entschieden vorzuziehen ist. Vf. führt diese Prävalenz des Kammbaues auf die mit demselben verbundene Vermehrung der den Pflanzen zur Verfügung gestellten lockeren Erdschicht als auch auf die länger andauernde Wirkung einer höheren Bodentemperatur zurück. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **41**. 165 bis 169. 19/10. München). HAEFCKE.

J. L. Beeson, *Salpeterstickstoff, gebildet durch Erbsen.* Ein Stück fruchtbares Ackerland wurde in sechs Teile geteilt. Ein Teil blieb vegetationslos, ein Teil wurde mit Erbsen, ein dritter mit Erbsen und Mais, ein vierter nur mit Mais, ein fünfter mit Baumwolle und ein sechster mit Sorghum bepflanzt. Es wurden Proben des Bodens der sechs Parzellen genommen und mit W. geschüttelt. Aus der Lsg. wurde der suspendierte Thon durch Chlornatrium gefällt, und der Salpeterstickstoff in der Lsg. wurde nach der Methode von TIEMANN und SCHULZE bestimmt. Ein Kilo des Bodens enthielt folgende Mengen Salpeterstickstoff in Milligrammen:

Ohne Vegetation	Erbsen, blühend	Erbsen, reif	Erbsen, seit 2 bis 3 Wochen abgestorben	Mais mit Erbsen, die seit 2 bis 3 Wochen abgestorben sind
1,01	3,333	8,670	10,510	7,503

Mais	Baumwolle	Sorghum
0,340	0,423	0,333.

Während die Pflanzen ohne Hülsenfrüchte dem Boden Salpeterstickstoff entzogen haben, vermehren die Erbsen den Salpeterstickstoff beträchtlich, u. diese Vermehrung bleibt noch bestehen, nachdem die Pflanzen selbst abgestorben sind, woraus hervorgeht, daſs die Mikroorganismen der Wurzel nicht mit der Pflanze absterben. Der Mais hat, wie aus der Differenz 10,510—7,503 hervorgeht, einen Teil des von den Mikroorganismen der Erbsen gebildeten Salpeterstickstoffs für sich verwendet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 793—95. Oktober. Georgia. Normal and Industrial College.) BODLÄNDER.

G. Baumert und Fr. Falke, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Veränderung der Butter durch Fettfütterung.* Zur Prüfung des von SOXHLET aufgestellten Satzes: „Das Nahrungsfett geht nicht in die Milch über, sondern schiebt Körperfett, also Rindstalg, in die Milch u. vermehrt so indirekt die Menge des Milchfettes," wurden von den Vff. Fütterungsverss. nach dem von SOXHLET Ende 1896 bekannt gegebenen Verf. angestellt. Zwei Kühe (Schwyzer u. Holländer) erhielten vom 17. Januar bis 7. Mai 1897 ein sich stets gleich bleibendes, aus Wiesenheu und entfettetem Rapsmehl bestehendes Grundfutter, welches in der ersten und letzten Fütterungsperiode allein, in den Zwischenperioden aber unter Beigabe von Fetten bestimmter Art und Menge verabfolgt wurde. An Fetten wurden verfüttert: Sesamöl, Kokosöl u. Mandelöl. Die täglich zweimal ermolkene Milch wurde im Tagesdurchschnitt untersucht und derart weiter verarbeitet, daſs der mittels eines SCHEITER'schen Handseparators gewonnene Rahm im süſsen Zustande verbuttert wurde.

Die Butter wurde bei 40—50° geschmolzen u. nach mehrstd. Stehen das klar abgeschiedene Fett abgegossen u. filtriert. Die Unters. der Butter erstreckte sich auf die Best. der KÖTTSTORFER'schen und der REICHERT-MEISSL'schen Zahl, sowie der HÜBL'schen Jodzahl. Ferner wurde F. bestimmt u. während der Sesamölfütterung die BAUDOUIN'sche Rk. gemacht. Später wurden dann noch alle Butterfettproben refraktometrisch geprüft. Als Wirkung der Sesamölfütterung ergab sich eine Erhöhung der am Refraktometer beobachteten Differenz nach der positiven (+) Seite hin, eine Erniedrigung der KÖTTSTORFER'schen Zahl, desgleichen der REICHERT-MEISSL'schen Zahl und eine Erhöhung der HÜBL'schen Jodzahl. Bei der Kokosölfütterung ergab sich, daſs das positive Vorzeichen der Refraktometerbeobachtung in das negative überging, die KÖTTSTORFER'sche Zahl bedeutend, die REICHERT-MEISSL'sche Zahl ein wenig stieg, und die Jodzahl bedeutend sank. Unter dem Einflusse der Mandelölfütterung ging das negative Vorzeichen der Refraktometeranzeige sehr bald wieder in das positive über; die KÖTTSTORFER'sche Zahl sank beträchtlich, die REICHERT-MEISSL'sche Zahl aber nur wenig, und die Jodzahl stieg. Diese Änderungen entsprachen den im Futter dargereichten Fetten. Vff. fassen ihre Resultate dahin zusammen, daſs das Butterfett durch die Fettfütterung nicht nur tiefgehende Veränderungen erfahren hat, sondern daſs diese Veränderungen sich auch stets in der Richtung vollzogen haben, welche durch die charakteristischen Zahlen der drei benutzten Fette angezeigt ist. Durch die Sesam-, Kokos- u. Mandelölfütterung sind Butterfette erzeugt worden, welche sich bei der Analyse wie künstliche Gemische von Butterfett mit den betr. Fremdfetten verhalten. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **1898**. 665—78. Okt. Halle a. S. Physiol. Lab. d. landw. Inst. d. Univ.) HAEFCKE.

Versuche über den Einfluſs *von Baumwollsamen- und Sesamkuchenfütterung auf Butter.* Die an 12 Kühen angestellten Fütterungsverss. führten zu folgenden Resultaten: 1. Kühe, welche mit Baumwollsamenkuchen gefüttert werden, produzieren Milch, deren Butterfett die Rkk. des Baumwollsamenöls giebt. — 2. Die Rkk. treten auf, selbst wenn die Kühe nur kleine Quantitäten der Kuchen erhalten. Sie nehmen zu, wenn die Fütterung andauert, übersteigen aber eine gewisse Grenze nie, selbst wenn die Kühe so viel Ölkuchen fressen, wie sie unter gewöhnlichen Umständen mögen. — 3. Die reagierende Substanz geht in die Milch über in weniger als 24 Stdn., vom Beginn der Kuchenfütterung angerechnet, und dauert noch mehrere Tage an, nachdem die Fütterung mit Ölkuchen aufgehört hat. — 4. Bezüglich ihrer Intensität sind die Rkk. bei den verschiedenen Tieren nicht gleich, selten aber stärker, als wenn man 1% Baumwollsamenöl mit Butter vermischt. Die aus der Mischmilch von mehreren Kühen hergestellte Butter hat demnach in der Regel nie eine stärkere Rk. — 5. Da eine Fütterung mit Baumwollsamenölkuchen Butter erzeugt, deren analytische Daten sich eher von denen der Margarine entfernen, anstatt sich ihnen

zu nähern, so erscheint es in den meisten Fällen möglich, zwischen der von einer Baumwollsamenkuchenfütterung u. derjenigen einer Mischung von Butter mit Baumwollsamenöl haltigen Margarine zu unterscheiden. — 6. Die Butter aus Milch von mit Sesamkuchen gefütterten Kühen giebt keine Sesamölrk., selbst nach 2 Monate lang andauernder Fütterung mit so grofsen Mengen, wie sie die Tiere nehmen wollen (Annual Report on the Distribution of Grants for Agricultural Education and Research in the year 1897—1898; The Analyst **23**. 255—59. Oktober.) HAEFCKE.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Reproduktion. **John Pease Fry**, Great Ayton, *Verfahren zur Vervielfältigung von Schriften und Typendruck.* In der Patentschrift 16068 ist ein Kopierverf. beschrieben, bei dem die Eigenschaft der Hektographenmasse, nach oberflächlicher Härtung mit adstringierend wirkenden Mitteln die Anilinfarbe nicht mehr anzunehmen, zur Vervielfältigung von Schrift- und Drucksachen benutzt wird. Will man nach diesem Verf. die Kopien dunkel auf hellem Grunde erhalten, so mufs die Urschrift in einer Tinte oder Farbe ausgeführt sein, die gegen die adstringierenden Salze abstofsend wirkt. Überzieht man dann das Ganze mit einer Schicht der adstringierenden Salze, so nehmen nur die von der Schrift nicht bedeckten Stellen diese Salze an. Es werden also auch bei der Übertragung auf die Hektographenmasse nur die entsprechenden Stellen gehärtet, und allein die Schrift nimmt die später aufzutragende Anilinfarbe an und drückt sich in bekannter Weise ab. Dieses Verf. wird nun dadurch verbessert, dafs der Tinte ein Zusatz gegeben wird, der die adstringierenden Salze nicht nur abstöfst, sondern ihre Wirkung direkt aufhebt. Ein solcher Zusatz ist z. B. alkalihaltige Seife bei Verwendung von Alaunen als adstringierende Salze. Zur Übertragung von Schreibmaschinenschrift empfiehlt es sich, die neutralisierende M. auf Papier zu streichen, je einen Bogen mit der Schicht adstringierender Salze und mit neutralisierender M. mit den Schichtseiten aufeinander zu legen und beide in die Maschine einzuziehen. Durch das Aufschlagen der Typen auf die Rückseite des mit der neutralisierenden M. überzogenen Bogens wird diese in den Formen der Buchstaben auf die adstringierende Salzschicht des zweiten Bogens übertragen. (Patentbl. **19**. 659. DRP. 98841. 9/7. 96.)

Jakob Vehrs jr., Heide, Holstein, *Im trockenen Zustande abziehbare Dekorationsmalereien.* Das Bild befindet sich auf einer Leimhaut, die von dem Unterlagspapier durch eine Schicht aus Wachsterpentinlsg. getrennt ist. Die Verb. wird mit einem Messer gelockert, worauf man das Bild trocken abziehen kann. (Patentbl. **19**. 708. DRP. 99058. 12/9. 97.)

Farben, Anstriche. **Edmond Maitre**, Paris, *Herstellung einer direkt ohne Pudern auftragbaren Goldbronze oder Silberdruckfarbe.* Den bekannten Druckfarben wird ein Präparat zugesetzt, welches durch Kochen von Nufsöl mit zerschnittenem, trockenem Knoblauch bis zur dicklichen Konsistenz und Absieben von den Pflanzenteilen erhalten wird. (Patentbl. **19**. 712. DRP. 99228. 22/6. 97.)

Rudolf Strobentz und **Josef Fried**, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von Schwärze.* Braunkohle, verkohlte oder kohlehaltige Substanzen werden gepulvert u. mit Metallsalzen, am zweckmäfsigsten mit Lsgg. von Sulfaten oder Chloriden des Eisens gemischt und getrocknet. (Patentbl. **19**. 711. DRP. 99229. 18/9. 97.)

Fernando Gravert, Valparaiso, Chile, *Bodenanstrich für Schiffe zur Verhinderung des Ansetzens von Seetieren u. dgl.* Auf den Schiffsboden wird Schlamm aus Süfswasserflüssen oder -seen aufgetragen, welcher des besseren Anhaftens wegen mit Wasserglas vermischt wird, um ein Ansetzen der Seetiere zu verhindern. (Patentbl. **19**. 699. DRP. 99052. 3/7. 97.)

Appretieren, Färben. **Thomas & Prevost**, Krefeld, *Mercerisieren vegetabilischer Fasern in gespanntem Zustande.* Das im Patent 85564, sowie im Englischen Patent 4452 vom Jahre 1890 beschriebene Verfahren zum Mercerisieren von Baumwolle unter Spannung wird dahin abgeändert, dafs die mit Natronlauge durchtränkte Baumwolle einer erheblich stärkeren Streckkraft ausgesetzt wird, als bisher mit den zu gleichem Zweck in der Strang- u. Stückfärberei üblichen Maschinen bei normalem Gebrauch erzielt worden ist, so dafs auch langfaserige und stark versponnene Baumwolle auf die ursprüngliche Länge und darüber hinaus gestreckt werden kann u. die Faser durch das Mercerisieren unter Spannung infolge der Änderung ihrer Struktur einen bleibenden seidenartigen Glanz erhält. (Patentbl. **19**. 706. DRP. 97664. 4/9. 95. — Zus.-Pat. zu 85564. 24/3. 95.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 324.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Neuerung beim Mercerisieren von Baumwollgarnen mit alkalischen Laugen.* Durch Zusatz von lösl. Alkalisilikaten (Wasserglas) zu der zum Mercerisieren dienenden Ätznatronlauge wird das Einlaufen der Faser verhindert, ohne dafs die Mercerisation geschwächt wird, u. es wird daher in den meisten Fällen eine besondere Spannung der Faser, welche im Patent 85564 (vergl. vorstehend) von Thomas & Prevost vorgeschrieben ist, überflüssig. Man kann, da die Zusammenziehung oder Schrumpfung der Faser im ungünstigsten Falle nur noch die Hälfte der ohne den Zusatz von Wasserglas erfolgenden beträgt, nach dem Auswaschen des Ätznatrons vor oder während des Trocknens durch nur leichte Streckung ohne Gefahr für den Faden die Nachstreckung zum Vollmafs vornehmen. (Patentbl. **19**. 673. DRP. 98601. 25/4. 97.)

E. Ungnad, Berlin-Rixdorf, *Neuerung bei der Verseidung von pflanzlichen Fasern mit ätzalkalischen Lösungen von Seide.* Die Gespinnste oder Gewebe werden, nachdem man sie in bekannter Weise in ätzalkalischen Lsgg. von Seide getränkt hat, mittels gasförmiger Kohlens. oder einer Lsg. von doppeltkohlensaurem Alkali behandelt, wodurch die Seide aus ihrer Lsg. auf der Faser niedergeschlagen wird. Man trocknet den Seideniederschlag an die Faser an, laugt die Faser durch w. W. aus und macht zur Wiederverwertung der erhaltenen Lsg. einen Teil derselben durch Zusatz von Kalk ätzend und benutzt ihn wieder zum Auflösen von Seide, während der andere Teil durch Hindurchleiten von Feuergasen in doppeltkohlensaures Alkali umgewandelt wird, welches wieder zur Ausfällung von Seide auf der Faser dient. (Patentbl. **19**. 723. DRP. 98968. 20/1. 98.)

Frederick Walton, London, *Verfahren zur Herstellung von Mosaikfufsbodenbelag.* Bei diesem Verf. werden die auf besonderen Schneidmaschinen ausgeschnittenen farbigen Mosaikstücke mit Hilfe einer der Farbenzahl entsprechenden Anzahl Schablonenplatten auf Nadelplatten zu vollständigen Mustern zusammengesetzt, diese dann auf das Unterlaggewebe übertragen und mit demselben in bekannter Weise durch Pressung vereinigt. (Patentbl. **19**. 673. DRP. 98611. 11/8. 96.)

Ernst Erdmann, Halle a. S., *Verfahren zum Färben von Haaren mittels p-Diamidodiphenylamin.* Das p-Diamidodiphenylamin (Beilstein, Organ. Chemie, 2. Aufl., III. S. 1093) giebt durch Oxydation auf Haaren und Pelzfellen graue Farben. Man beizt die zu färbenden Pelzfelle mit chromsaurem Kali und Weinstein und färbt mit Diamidodiphenylaminsulfat unter Zusatz von Natriumacetat zum Freimachen der Base und von Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation aus. (Patentbl. **19**. 673. DRP. 98431. 20/7. 97. — Zus.-Pat. zu 92006. 28/10. 96.; vgl. C. **97**. II. 512.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung echter brauner bis braunschwarzer Färbungen mittels Naphtol und Tetrazocarbazol.* Die Diazoverb. aus *Diamidocarbazolen* liefert mit β-Naphtol ziemlich lichtechte braune Azofarbstoffe, deren Lichtechtheit durch Zusatz von Kupfersalzen noch bedeutend gesteigert wird. Die Metaverb. besitzt gegenüber den Benzidin- u. Tolidinfarben den Vorzug einer gelblichbraunen Nuance, die Paraverb. giebt ein sehr farbkräftiges Braunschwarz. Man druckt oder klotzt die verdickte Lsg. der Diamidocarbazole mit oder ohne Zusatz von Kupfersalzen auf den mit Naphtol grundierten Stoff und läfst diesen zum Färben durch die kupferhaltige oder reine Lsg. der Diamidocarbazole hindurchgehen. (Patentbl. **19**. 673. DRP. 98432. 29/8. 97.)

Albert Liebmann, Horsforth b. Leeds, England, *Verfahren, gelbe bis braune Mikadofarbstoffe aus p-Nitrotoluolsulfosäure auf der Pflanzenfaser zu erzeugen.* Die p-Nitrotoluolsulfos. wird mit Natron- oder Kalilauge und einem Verdickungsmittel

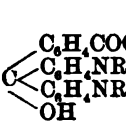
aufgedruckt und nach dem Trocknen durch Dämpfen entwickelt, wobei sich Farbstoffe der Mikadoklasse: Mikado-Gelb, -Orange, -Braun und dergleichen bilden, oder man bedruckt den Gewebestoff mit p-Nitrotoluolsulfosäure oder einem ihrer Salze und entwickelt den Farbstoff mittels Hindurchnehmens durch heifse konz. Natron- oder Kalilauge. Letzteres Verf. eignet sich besonders in Verb. mit dem Aufdruck von KALLE'schem Indigosalz, da auch hier ein Passieren durch heifse konz. Natronlauge notwendig ist, und man kann so auch Mischfarben zwischen Grünblau u. Olivgelb erhalten. (Patentbl. **19**. 723. DRP. 98910. 16/7. 97.)

Farbstoffe. **Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co**, Mühlheim a. M., *Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen mittels β_1-Äthylamido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure.* Im Hauptpatent ist angegeben worden, dafs die von der β-Äthylamido-α_2-naphtol-β_4-sulfos. abgeleiteten sekundären Disazofarbstoffe sich durch eine ganz besondere Affinität zur vegetabilischen Faser auszeichnen, wodurch es ermöglicht wird, Farbstoffklassen, welche sich sonst nur für die Wollfärberei eigneten, auch der Baumwollfärberei zugänglich zu machen. Als erste Anwendung dieser Beobachtung ist in dem Hauptpatent die Darst. von Disazofarbstoffen beschrieben, welche α-Naphtylamin in Mittelstellung enthalten. Es wurde nun gefunden, dafs auch Disazofarbstoffe, welche Anilin, o-Toluidin oder p-Xylidin in Mittelstellung u. β_1-Äthylamido-α_2-naphtyl-β_4-sulfos. in Endstellung enthalten, eine grofse Affinität zur Baumwollfaser zeigen. Solche Disazofarbstoffe werden erhalten aus Amidoazobenzol oder dessen Sulfoss., Amidoazotoluol oder dessen Sulfoss., Sulfanilsäureazo-p-xylidin und Äthylamido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure. Durch Anwendung solcher Amine der Benzolreihe in Mittelstellung wird die Nuance mehr oder weniger nach Rot verschoben. Die Farbstoffe mittels Amidoazobenzol oder Amidoazotoluol sind wl. und werden am besten in Pastenform verwendet. Das Verf. besteht entsprechend demjenigen des Hauptpatentes darin, dafs die betreffenden Diazoazokörper mit Äthylamidonaphtolsulfos. in alkal. Lsg. gekuppelt werden. Die Farbstoffe scheiden sich entweder bei der Darst. direkt aus oder werden aus der heifsen alkal. Lsg. durch Kochsalz gefällt. Eine Tabelle giebt eine Übersicht der Eigenschaften der dargestellten Furbstoffe. (Patentbl. **19**. 711. DRP. 98842. 13/3. 96. — Zus.-Pat. zu 95624. 11/7. 95.; vgl. C. **98**. I. 648.)

Farbenfarbriken vorm. Friedr. Bayer & Co., *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden sekundären Disazofarbstoffen mit Nitro-m-toluylendiamin.* Das Verf. des Patentes 97714 ist dahin abgeändert, dafs man die Diazoverbb. von Sulfoss. der p-Amidoazoverbb. der Benzolreihe anstatt mit Nitro-m-phenylendiamin mit Nitro-m-toluylendiamin (F. 154°) kombiniert, welches sich vom *1.2.4-Toluylendiamin* (LADENBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 1211 und TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**. 219) herleitet. Der aus diazotierter p-Amidoazobenzolsulfos. u. Nitro-m-toluylendiamin erhaltene Farbstoff stellt getrocknet ein orangerotes Pulver dar, welches ungebeizte Baumwolle in lebhaft orangeroten Tönen alkali- und säurecht anfärbt. Ganz ähnliche Resultate werden erhalten, wenn man an Stelle der Amidoazobenzolsulfos. andere der im Haupt-Patent genannten Sulfoss. von p-Amidoazoverbb. der Benzolreihe verwendet. Die Nüancen der so erhaltenen Prodd. kommen den mit den entsprechenden Farbstoffen des Haupt-Patentes erzielten sehr nahe. Der Farbstoff, welcher mittels des diazotierten Amidoazokörpers aus diazotierter p-Chloranilinsulfos. und Kresidin erhalten wird, stellt einen in k. W. s. wl. dunkelbraunen voluminösen Nd. dar und färbt ungebeizte Baumwolle lachsrot an. (Patentbl. **19**. 659. DRP. 98843. 25/7. 97.; Zus.-Pat. zu 97714. 12/6. 97.; vgl. S. 692.)

Société chimique des usines du Rhône anct. Gillard, P. Monnet & Cartier, Lyon, *Verfahren zur Darstellung blaugrüner Farbstoffe der Triphenylmethanreihe aus o-Phtalaldehydsäure.* Die Kondensation der o-Phtalaldehyds. mit Dimethylanilin ist schon von R. EBERT (Ch.-Z. **19**. 2039) studiert worden. Unter Anwendung der verschiedenen Kondensationsmittel resultierten stets Gemische von *Dimethylanilinphtalid*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH—C_6H_4N(CH_3)_2\\CO\end{matrix}>O$, und *Dimethylanilinphtalin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH=(C_6H_4N[CH_3]_2)_2\\COOH\end{matrix}$, die sich nicht zu Farbstoffen oxydieren liefsen. Auch gelang es nicht, Dimethylanilinphtalin allein in guter Ausbeute zu erhalten. Der letzte Körper ist zuerst von FISCHER dargestellt worden durch Reduktion des aus Phtalsäureanhydrid u. Dimethylanilin erhaltenen Dimethylanilinphtaleïns. Es hat sich nun gezeigt, dafs sich die

Phtaline alkylierter aromatischer Amine leicht durch Esterifikation in Leukobasen blaugrüner Farbstoffe umwandeln lassen. Die ausschliefsliche Entstehung der Phtaline wird nach vorliegendem Verf. in einfacher Weise durch Anwendung der Salze der o-Phtalaldehydsäure erreicht. Die Phtaline aromatischer Amine haben Eigenschaften von Amidosäuren, so zwar, dafs der basische Charakter meist stärker hervortritt als der saure. Die Säuresalze sind in W. leicht löslich u. gut krystallisierbar, während die Metallsalze in W. im allgemeinen sehr swl. sind. Die freien SS. lösen sich kaum in W., leicht in Ä. u. Benzol, schwerer in A. In Lg. sind alle unl. Beim Kochen mit salzsaurem A. werden sie esterifiziert. Die Ester sind nicht krystallisierte, harzartige Körper, unl. in Alkalien, ll. in SS. Durch Bleisuperoxyd, Manganschlamm etc. werden sie zu Farbstoffen der allgemeinen nebenstehenden Formel



oxydiert, die Seide u. ungebeizte Baumwolle blaugrün färben und sich durch schöne Nüance u. Alkalibeständigkeit auszeichnen. Beschrieben ist der aus dem Äthyläther des *Diäthylanilinphtalins* erhaltene Farbstoff als dunkelblaues, bronzeglänzendes Pulver, das in W. mit blaugrüner Farbe löst. Säuren rufen einen Farbenumschlag nach grün hervor. Alkalien entfärben erst beim Kochen. Seide u. ungebeizte Baumwolle färben sich leicht in blaugrünen Tönen an, zum Färben von Wolle ist die Substanz weniger geeignet. (Patentbl. **19**. 659. DRP. 98863. 17/8. 97.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von gemischten substantiven Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.* In der Patentschrift 63074 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 704 und C. **92**. II. 888) werden blaue substantive Farbstoffe beschrieben, welche aus gewissen Tetrazokörpern durch Kombination mit zwei Molekülen derjenigen α_1-α_4-Amidonaphtolmonosulfosäure entstehen, die durch Verschmelzen der α_1-Naphtylamindisulfosäure S erhalten wird. Wie in der Patentschrift 90962 (C. **98**. I. 588) gezeigt ist, vermag die vorerwähnte Amidonaphtolmonosulfosäure bei der Kombination mit Tetrazoditolyl und Tetrazodianisol ein Zwischenprodukt zu liefern, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und demgemäfs die Fähigkeit besitzt, sich noch mit 1 Mol. eines Amins oder Phenols zu vereinigen. Unter den so erhaltenen Farbstoffen haben sich als besonders wertvoll diejenigen erwiesen, welche aus 1 Mol. Tetraditolyl, bezw. Tetrazodianisol, 1 Mol. α_1-α_4-Amidonaphtolmonosulfos. und 1 Mol. γ-Amidonaphtolmonosulfos. erhalten werden. Diese Farbstoffe zeigen eine indigoartige Nuance und sind durch grofse Farbstärke u. gute Löslichkeit ausgezeichnet. Sie besitzen fernerhin die wertvolle Eigenschaft, sich auf der Faser diazotieren zu lassen, und liefern mit den üblichen Komponenten, wie z. B. β-Naphtol oder Toluylendiamin, blauschwarze bis schwarze Färbungen von bemerkenswerter Echtheit. Der Farbstoff aus Dianisidin färbt etwas grünstichiger als die aus Tolidin. (Patentbl. **19**. 711. DRP. 98969. 31/12. 92.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rhein, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleins.* Das Verf. des VI. Zus.-Patents 59996 wird dahin abgeändert, dafs man 1 Mol. Phtalsäureanhydrid nicht mit 2 Mol. Äthylbenzyl-m-amidophenol, sondern zunächst nach Patent 85931 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 374 und C. **96**. II. 613) mit 1 Mol. Äthyl-(Methyl-)benzyl-m-amidophenol und darauf das hierdurch entstandene Produkt mit einem Molekül eines anderen Metaamidophenols, wie Diäthyl-(methyl-) oder Monoäthyl-(methyl)-m-amidophenol, o-Tolyl-m-amidophenol, Monoäthyl-(methyl)-o-amido-p-kresol, o-Amido-p-kresol oder 1 Mol. Resorcin kondensiert. Die so erhaltenen monobenzylierten *Rhodamine* und *Rhodole* werden in wasserlösliche Sulfosäuren durch Behandeln mit sulfierenden Mitteln übergeführt, und zwar entstehen mit konz. Schwefels. bei höherer Temperatur Sulfosäuren, welche tannierte Baumwolle färben, während die mit rauchender Schwefels. in der Kälte entstehenden Sulfoss. nur für Wolle und Seide von Bedeutung sind. Die erstere Sulfurierungsmethode führt auch das Diäthyl-(methyl-)dibenzylrhodamin in einen wasserlösl. Farbstoff über. Eine der Patentschrift angefügte Tabelle giebt die Fluoreszenz der wss. Lagg. u. die Färbungen der Farbstoffe auf Wolle, Seide und tannierter Baumwolle an. (Patentbl. **19**. 677. DRP. 98971 vom 1/12. 96.; X. Zus.-Pat. zu 44002 vom 13/11. 87.; vergl. IX. Zus.-Patent 96668; C. **98**. II. 317.)

Schlufs der Redaktion: den 14. November 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 23. 7. Dezember.

Apparate.

Otto Bleier, *Erklärung.* Der Vf. hat gefunden, daſs seine kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3123; C. **98**. I. 363) mitgeteilte *Methode der absoluten Gasmessung* dem Prinzipe nach von W. HEMPEL bereits früher (Verh. Beförd. Gewerbfl. **1893**. 460—83; Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. Ref. 1018; C. **94**. I. 438) publiziert worden st. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2513. 24/10. [10/10.] Wien.) STELZNER.

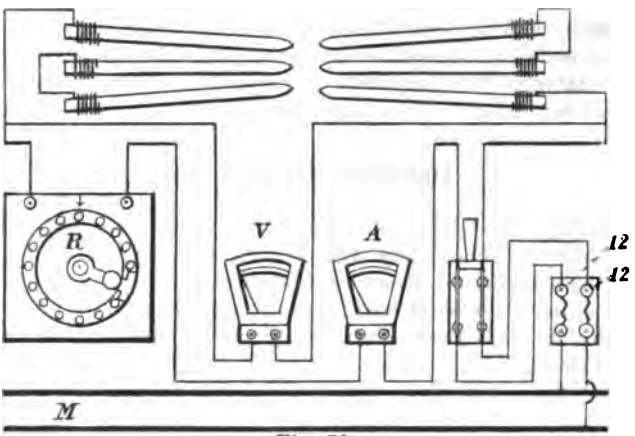


Fig. 70.

Nevil Monroe Hopkins, *Elektrische Öfen für den 110-Volt-Strom.* (Fig. 70). Um mit den 55- oder 110-Voltleitungen der Elektrizitätswerke einen elektr. Ofen zu speisen, ohne daſs der Strom höher als 12 Ampère steigt, ordnet der Vf. drei Paare Elektroden in der (Fig. 70) angegebenen Weise hinter einander an, so daſs der Strom drei Mal den Heizraum passiert. Es kann auf diesem Wege ein erheblicher Widerstand eingeschaltet u. doch die Stromwärme auf kleinem Raume zusammengehalten werden. *R* ist ein Rheostat, *V* ein Voltmeter, *A* ein Ampèremeter, *S* ein Ausschalter. An den mit den Zahlen 12 bezeichneten Stellen sind Sicherungen für 12 Ampère angebracht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 769—73. Oktober.) BODLÄNDER.

Felix Marboutin u. **Adrien Pécoul**, *Über einen Apparat zur Erlangung synchronistischer Gasströme bei der Bestimmung der Gase der Atmosphäre.* Der von den Vff. benutzte App. (welcher im Original durch eine Abbildung erläutert ist) besteht aus einem U-Rohr von 5 mm innerer Weite, dessen vertikale Schenkel, welche 300 mm von einander entfernt sind, je eine Kugel von 30 mm Durchm. tragen. Das U-Rohr kann um eine zu seiner Ebene senkrechte Axe schwingen. Das Rohr ist mit Hg so gefüllt, daſs im Gleichgewichtszustand die beiden Kugeln ungefähr halb gefüllt sind. Die Kugeln füllen und leeren sich beim Schwingen abwechselnd; wenn die eine der Kugeln mit einem Saug-, die andere mit einem Druckventil verbunden ist, so ergiebt eine Reihe von Schwingungen einen intermittierenden Luftstrom. Jedes

Ventil besteht aus einer mit Hg gefüllten U-Röhre, der eine Schenkel besteht aus einer halbkapillaren Röhre, der andere hat 30 mm inneren Durchmesser. Ein T-Rohr vereinigt jedes Ende des hin und her schwingenden U-Rohres mit dem gefüllten Schenkel eines ersten Saugventils und mit dem kapillaren Schenkel des zweiten Druckventils.

Das schwingende Rohr wird durch irgend einen Motor (Wasserturbine) in Bewegung gesetzt. Vff. haben in dem Observatorium von Montsouris sechs Apparate, welche vier vollständige Schwingungen pro Minute machen und in der Stunde 4 l liefern. Dieselben sind auf einer Schwingungsaxe montiert und werden durch eine kleine Wasserturbine in Bewegung gesetzt. Der Isochronismus dieser App. läßt nichts zu wünschen übrig, die Schnelligkeitsregelmäßigkeit hängt aber vom Wasserdruck ab, welcher reguliert werden muß. Eine Bewegung mittels Uhrwerk würde gestatten, isochrone Schwingungen zu erhalten, u. man würde dann einen wirklichen Gaszähler, um Gas anzusaugen und zu drücken, haben, welcher in gleichen Zeiten gleiche Vol. liefern würde. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 819—20. 5/10.) Heser.

G. E. Barton, *Volumetrische Apparate.* Der Vf. tritt dafür ein, daß alle Maßgefäße für chemische Zwecke auf Volume Inhalt bei 22° C. geaicht werden. Es sei 22° die in Laboratorien durchschnittlich herrschende und am meisten zuträgliche (?) Temperatur. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 731—39. Oktober.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

A. Ladenburg, *Über das Ozon.* Die *D. der Ozons*, bezogen auf O, ist von Soret vor 30 Jahren (Liebig's Ann. **136**. 45. Suppl. V, 148) zu 1,5 ermittelt worden; diese für die Molekulartheorie wichtige Zahl schien einer Neubestimmung zu bedürfen, da sie Soret mittels eines Gases erhalten hatte, das nur etwa 5% Ozon enthielt. — Vf. verfuhr wie folgt: Zur *Darst. des Ozons* diente ein Siemens'scher Ozonapp. nach Berthelot's Prinzip, der ein etwa 8—9%ig. Ozon lieferte; der ozonhaltige Sauerstoff wurde in einem durch flüssige Luft gekühlten App. kondensiert; die erhaltene tiefblaue, durchsichtige Fl. wurde von Zeit zu Zeit durch Herausheben des Gefäßes aus der fl. Luft zum Sieden gebracht, wobei fast reiner O abdestillierte, dem sich erst später Ozon (3—8%) beimengte. Zur Bestimmung der D. nach der geeignet modifizierten Bunsen'schen Methode (Ermittelung der Ausströmungszeit) wurde eine schwarzblaue, undurchsichtige Fl. verwendet, die 86,16% Ozon enthielt; es ergab sich der Wert 1,456 (statt 1,5). — Bei Verss., Ozon u. Sauerstoff durch fraktionierte Dest. zu trennen, bezw. den *Kp. des Ozons* zu bestimmen, destillierte der Sauerstoff bei —186° größtenteils ab, dann folgte ein Gemisch von O und Ozon, schließlich hörte das Sieden fast ganz auf, u. es hinterblieb eine schwarze, fast undurchsichtige Fl.; als die Temp. —125° erreicht hatte, begann auf der Oberfläche derselben eine geringe Bewegung, die für den Anfang des Siedens gehalten wurde, doch im gleichen Moment wurde der ganze Apparat durch eine furchtbare Explosion zertrümmert. Die Ursache hierfür dürfte in dem Umstand zu suchen sein, daß durch eine noch unbekannte Ursache das Ozon sich plötzlich in Sauerstoff umwandelte, welch' letzterer dann, da er sich bei einer seinen Kp. um 60° übersteigenden Temp. befand, momentan gasförmig werden mußte. — Der Kp. des Ozons, den Olzewsky zu etwa —106° angegeben hat, wurde ganz kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1751; C. **98**. II. 254) von Troost bei —119° beobachtet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2508—13. 24/10. [10/10*.] Breslau.) Stelzner.

Jas. Lewis Howe u. **S. G. Hamner**, *Die Farbe des Schwefeldampfes.* Die Angaben über die Farbe des Schwefeldampfes variieren sehr. Die Vff. stellten sich App. her, in denen sie die Farbe des Dampfes in einem Rohr beobachten konnten, das

von einem Heisluftmantel allseitig umgeben war, so dafs das Bild nicht durch die Farbe der Schwefeltröpfchen entstellt war. Der Dampf hat dicht oberhalb des Kp. eine orangegelbe Farbe, die der einer Normal-Kaliumdichromatlsg. ähnlich ist. Bei Steigerung der Temperatur bis 500° nimmt der Dampf immer mehr einen roten Farbenton an; das tiefste Rot ist der Färbung einer etwas verd. Lsg. von Ferrirhodanid ähnlich. Oberhalb 500° wird der Dampf wieder heller. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 757—59. Oktober. Washington and Lee Univ.) BODLÄNDER.

William Crookes, *Helium in der Atmosphäre.* Der Vf. bestätigt auf Grund der Unters. von Proben der flüchtigeren Teile verflüssigter Luft die Angaben von FRIEDLÄNDER und KAYSER, dafs Helium ein Bestandteil der Atmosphäre ist. Es gelang ferner, in dem von DEWAR aus Bathgas hergestellten Helium das Neon nachzuweisen. (Chem. News **78**. 198—99. 23/10.) BÖTTGER.

C. Hugot, *Einwirkung von Natrammonium auf Arsen.* Bei der Einw. von Natrammonium auf Phosphor entstehen je nach den Mengenverhältnissen der beiden Reagenzien verschiedene Verbb. Läfst man Natrammonium auf As einwirken, so wird immer die *Verbindung*, $Na_2As \cdot NH_2$, erhalten, eine ziegelrote Verb., wl. in fl. NH_3, welchem sie eine gelbgrüne Färbung erteilt. Das Prod. enthält Spuren von Natramid, $NaNH_2$, welches von einer Zers. des Natrammoniums herrührt. — Bei den Verss., mit überschüssigem As eine der Phosphorverb., $P_2Na \cdot 3NH_2$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 206; C. **95**. II. 524) analoge Arsenverb. zu erhalten, entstand stets nur die Verb., $AsNa_2 \cdot NH_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 553—55. [17/10.*] Bordeaux. Fakultät d. Wiss. Lab. für industrielle Chemie.) HESSE.

August Gutmann, *Über Antimonalkalimetallsulfate.* Bekanntlich bildet bei der Mehrzahl der dreiwertigen Metalle das Sulfat Doppelsalze mit den Alkalimetallsulfaten. Es erschien nun auffallend, dafs solche Doppelsalze vom Antimon bis jetzt nirgends beschrieben, bezw. beobachtet worden sind, und Vf. stellte daher die im folgenden mitgeteilten Verss. an, welche, der Vermutung entsprechend, zeigten, dafs das Antimon, wie die anderen dreiwertigen Metalle, zur B. des Sulfatdoppelsalzes der Formel $(SO_4)_2M^{III}M^{I}$ befähigt ist.

1. *Antimonkaliumsulfat*, $(SO_4)_2SbK$. Man löst Kaliumsulfat (etwa 10 g) in konz. Schwefels. (etwa 30 g) in der Hitze auf und fügt der kochend h. Lsg. so viel Antimontrioxyd hinzu, als davon aufgenommen wird (etwa 5 g). (Werden wesentlich andere Mengen angewendet, so erhält man ein teils durch Kaliumbisulfat, teils durch Antimonsulfat verunreinigtes Salz.) Bei langsamem Erkalten der Lsg. scheidet sich das Salz in flimmernden Krystallblättchen aus, welche durch Aufstreichen auf erwärmte Thonplatten von der Mutterlauge befreit werden. Die ersten krystallisierenden Anteile sind ganz rein, die späteren (wenn die Thonplatte erkaltet) enthalten Kaliumbisulfat beigemengt. Das Salz stellt in trockenem Zustande kleine, sechsseitige, perlmutterglänzende Blättchen vor. Es zers. sich mit W. langsam unter Abscheidung basischer Antimonsulfate. — 2. *Antimonnatriumsulfat*, $(SO_4)_2SbNa$. Man verfährt zur Darst. des Natriumantimonsulfates wie beim Kaliumsalz unter Anwendung von etwa 5 g Natriumsulfat (wasserfrei), 20 g konz. Schwefels. und 10 g Antimonoxyd. Das Salz bildet sehr kleine, schuppige Krystalle. Es wird von W. leichter zersetzt als das Kaliumsalz. — 3. *Antimonammoniumsulfat*, $(SO_4)_2Sb(NH_4)$. Es läfst sich wie die vorhergehenden darstellen (es werden ca. 15 g Schwefels., 5—6 g Ammonsulfat und eben so viel Antimontrioxyd angewendet). Es bildet grofse, fettglänzende, irisierende Blätter, welche von W. nur langsam angegriffen werden. Die Ausbeute an reinem Salz ist bei den drei Körpern eine relativ geringe, da die Temperatur, bei der sich das Doppelsalz allein auszuscheiden beginnt, nur wenig über derjenigen liegt, bei welcher das saure Alkalimetallsulfat auskrystallisiert, so dafs man ohne Be-

obachtung der beim Kaliumsalz angegebenen Maßregel gewöhnlich Mischungen beider Salze erhält. (Arch. d. Pharm. **236**. 477—79. München. Pharmaz. Instit. u. Lab. f. angew. Chemie.) ARENDT.

H. Allaire, *Untersuchungen über die jodierten Boracite.* Zur Fortsetzung der Verss. von ROUSSEAU und ALLAIRE (C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 1195. 1445; C. **93**. II. 15. 388; C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 1255; C. **94**. 929; C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 71; C. **94**. II. 267) hat Vf. in den Chlor- und Bromverbb. das Cl und Br durch J ersetzt. Die Jodide können durch Einw. der Dämpfe des Metalljodides auf das entstehende Borat im CO_2-Strom bei einer Temperatur, welche unterhalb des F. des Glases liegt, gewonnen werden. Die Krystalle des überschüssig angewandten Jodids kondensieren sich im nichterhitzten Teile des Rohres. Bei dieser Methode muß das wasserfreie Jodid angewandt werden. Zur Vermeidung dieses Nachteils kann man das Jodid und das jodierte Boracit in einer Operation darstellen. Dazu genügt es, das amorphe Borat mit einem Überschuß des Metalls zu mischen und Jod darauf einwirken zu lassen. Wenn leicht flüchtige Metalle angewandt werden, wie z. B. Zn u. Cd, so findet man manchmal Metalltröpfchen vermischt mit den Krystallen des Boracits. Durch Behandlung mit k. konz. HCl werden dieselben leicht entfernt. Bei Mg muß der CO_2-Strom durch einen H-Strom ersetzt werden. — Eine weitere Methode zur Darst. der gechlorten Boracite (vergl. l. c.) besteht darin, daß man HCl bei Dunkelrotglut auf das Metall einwirken läßt. Es entsteht hierbei ein sehr reines, kryst. Prod. — Durch Schmelzen eines äquimolekularen Gemenges von NaJ, Metalljodid, Borsäure und wenig Borax erhält man das jodierte Boracit bei sehr langsamer Abkühlung in schönen Krystallen.

Vf. beschreibt die Darst. etc. der folgenden jodierten Boracite: *Jodmagnesiumboracit*, $6MgO \cdot 8B_2O_3 \cdot MgJ_2$, farblose Würfel und Tetraëder. — *Jodzinkboracit*, $6ZnO \cdot 8B_2O_3 \cdot ZnJ_2$, durch Einw. von J auf ein Gemenge von Zn und Zinkborat in Würfeln u. Tetraëdern gewonnen. — *Jodkadmiumboracit*, $6CdO \cdot B_2O_3 \cdot CdJ_2$, wie das vorige Prod. dargestellt, durchsichtige Würfel und Dodekaëder. — *Jodmanganboracit*, $6MnO \cdot 8B_2O_3 \cdot MnJ_2$, leicht rosa gefärbte Tetraëder und Würfel. — *Jodnickelboracit*, $6NiO \cdot 8B_2O_3 \cdot NiJ$, gelbe Würfel und Tetraëder. — *Jodkobaltboracit*, $6CoO \cdot 8B_2O_3 \cdot CoJ_2$, sehr schöne violettblaue Würfel u. Tetraëder. — *Jodeisenboracit*, $6FeO \cdot 8B_2O_3 \cdot FeJ_2$, graues Pulver von Würfeln und Tetraëdern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 555—57. [17/10.*] Sorbonne, Lab. f. allgem. Chemie.) HESSE.

Henri Moissan, *Eigenschaften des Calciums.* Das nach dem früher (S. 261) beschriebenen Verf. dargestellte reine kryst. *Calcium* schmilzt im Vakuum (1 mm) bei 760° zu einer glänzenden Fl. Nach dem Abkühlen kann das Ca in Stücke zerschnitten werden, die Oberfläche des Metalls ist, wenn es ganz stickstofffrei ist, schön weiß wie Silber. Das Ca hat D. 1,85, ritzt Pb, aber nicht Calciumcarbonat, krystallisiert in hexagonalen Tafeln oder in Rhomboedern. Bei Einw. von H bei Rotglut entsteht ein Calciumhydrür (vgl. S. 408), von Cl wird das Ca in der Kälte nicht angegriffen, aber bei 400° findet die Rk. unter Feuererscheinung u. B. von geschmolzenem $CaCl_2$ statt, flüssiges Br wirkt nicht ein, aber in Bromdämpfen verbrennt das Metall bei dunkler Rotglut. Jod wirkt beim Kp. nicht ein, bei etwas höherer Temperatur verbrennt das Metall im Joddampf mit Feuererscheinung. Beim Erhitzen des Ca in O auf 300° verbrennt das Ca, wobei eine solche Wärme entwickelt wird, daß der entstandene Kalk teilweise schmilzt. Diese Verbrennung ist ein schöner Vorlesungsvers. Wird das Ca an der Luft erhitzt, so verbrennt es unter B. von glänzenden u. stark leuchtenden Funken. Es wird hierbei sowohl O als N von dem Ca gebunden, denn bei Einw. von W. auf die entstandene, schwammige M. bildet sich NH_3. — Schwefel verbindet sich unterhalb 400° mit dem Ca, das entstandene Sulfid ist weiß, wird durch HCl unter B. von H_2S ohne Nd. von S zers.

In Phosphordampf verbrennt das Ca unter lebhaftem Erglühen, das Reaktionsprod. wird bei Einw. von H_2O unter B. von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff zers. Mit As tritt das Ca in Rk., wenn das As sublimiert wird. Dabei entwickelt sich eine beträchtliche Wärme, das entstandene Reaktionsprod. wird von W. unter B. von Arsenwasserstoff und einem unl., schwarzen Pulver zers. — Antimon giebt gleichfalls mit Ca eine Verb., welche bei der entwickelten grofsen Wärme schmilzt. Das entstehende *Calciumantimonid* wird von W. u. verd. HCl zers., ohne dafs sich Antimonwasserstoff bildet. — Wismut giebt bei Dunkelrotglut mit Ca eine Verb. unter Feuererscheinung. Die entstehende Legierung zers. W. unter B. von H und einem schwarzen Nd. Mit Ruſs verbindet sich das Ca bei Dunkelrotglut unter grofser Wärmeentw. u. B. von Calciumcarbid. — Erhitzt man ein Gemenge von Ca und Si so entsteht unter starker Wärmeentwickelung ein Silicid, welches von W. nicht, von h. HCl leicht zers. wird.

Das Calcium ist l. in Na, aus welchem es sich beim Abkühlen ausscheidet. In Kalium ist es nicht gut l., mit Mg entsteht eine *Magnesiumcalciumlegierung*, welche k. W. zers. Mit Zn und Ni werden spröde Legierungen erhalten. Sn verbindet sich, etwas über seinen F. erhitzt, mit Ca unter B. einer weifsen, krystallinischen *Zinncalciumlegierung*, D. 6,70, welche 3,82% Ca enthält und k. W. sehr langsam zers. — Beim Verreiben von kryst. Ca mit Hg in einer CO_2-Atmosphäre entsteht unter Wärmeentw. ein kryst. *Calciumamalgam*, welches beim Erhitzen im N-Strom auf 400° sich mit dem N verbindet. Das dabei erhaltene dunkle Pulver zers. W. unter B. von NH_3 und Kalkhydrat. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Amalgam an der Luft schwarz, bindet O und N. — Die Fluoride und Chloride von K u. Na werden bei Rotglut durch Ca unter B. freier Metalle zers. Jodide werden unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Geschmolzenes Calciumjodid wird durch Ca reduziert, das Metall verschwindet, u. es entsteht ein rotes Salz.

Einw. einiger Sauerstoffverbb. auf das Calcium. Ca zers. SO_2 unter Feuererscheinung bei Dunkelrotglut, verbrennt in einer Stickoxydatmosphäre, reduziert P_2O_5 unterhalb Rotglut unter Explosion. — Borsäureanhydrid wird bei 600° unter lebhaftem Erglühen reduziert, Calciumborür wird bei dieser Rk. nicht erhalten. — Kiesels. wird von Ca unterhalb Rotglut, unter Wärmeentw. u. B. von *Calciumsilicid* und etwas Si reduziert. CO_2 wirkt auf Ca verschieden ein, je nachdem letzteres allmählich oder lebhaft in dem Gase erhitzt wird. Im ersteren Falle tritt die Rk. langsam ein, das Metall bedeckt sich mit C, Kalk u. geringer Menge Carbid. Nach 1 Stde. ist das Metall vollständig angegriffen, das Reaktionsprod. zers. W. unter B. von H, welches mit geringen Mengen CO und Acetylen vermischt ist. Erhitzt man aber das Ca lebhaft, so tritt eine vollständige Verb. ein, das Ca absorbiert die CO_2 vollständig.

Einw. von Säuren. Rauchende HNO_3 greift reines, kalkfreies Ca nur sehr langsam an, bei Ggw. geringer Mengen H_2O wird die Rk. lebhafter. Rauch. H_2SO_4 wird in der Kälte direkt unter B. von S u. SO_2 reduziert. Schwefelsäuremonohydrat greift Ca in der Kälte ebenfalls unter B. von S u. SO_2 an, HCl und Essigs. wirken lebhaft unter Entw. von H ein.

Einw. von Wasserstoffverbb. der Metalloide. Beim Erhitzen im HCl-Strom erglüht das Ca, und es entsteht $CaCl_2$, mit H_2S tritt eine noch lebhaftere Rk. ein. Beim Erhitzen von Ca in NH_3 tritt an einem Punkte des Metalls eine Feuererscheinung auf, welche sich ohne weitere Wärmezufuhr weiter verbreitet. Es entsteht dabei ein Gemenge des Nitrids und Hydrürs. In der Kälte ist NH_3-Gas ohne Einw., flüssiges NH_3 verbindet sich bei −40° mit dem Ca unter B. von festem *Calciumammonium*. — Borbromiddampf wird von Ca bei Dunkelrotglut unter Erglühen zers., es entsteht geschmolzenes Calciumborid und ein von HCl nicht angegriffenes Pulver, welches die Eigenschaften des Bo zeigt. — Bornitrid wird von Ca unter B.

von Calciumnitrid und amorphem Bor zers. — Acetylen, Äthylen u. Methan werden beim Erhitzen mit Ca auf Dunkelrotglut unter B. von amorphem Kohlenstoff, Calciumcarbid und -hydrür zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 584—90. [24/10°.].)
HESSE.

J. Ferée, *Über das Calciumamalgam.* Durch Elektrolyse einer Lsg. gleicher Gewichtsmengen W. und kryst. $CaCl_2$ mit einem Strom von 2,5 Amp. pro Quadratzentimeter der Quecksilberelektrode wurde, wenn nach einer Stunde jedesmal die Kalklsg. entfernt wurde, eine an Amalgam reichere Fl. erhalten, als sie von MAQUENNE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **7**. 366; C. **92**. I. 203) gewonnen wurde. Die flüssige Lsg. des Amalgams oxydiert sich sehr leicht an der Luft. Zur Konzentration wird das überschüssige Hg im Vakuum abdestilliert, aus 1000 g flüssigem Amalgam werden so 12 g festes *Calciumamalgam*, Ca_2Hg_4, eine poröse, grauweiße M., erhalten, welche an der Luft sich sehr leicht oxydiert und W. schnell zers. Beim Erhitzen im H-Strom verliert das Amalgam noch Hg. Calciniert man das Amalgam im N-Strom, so entsteht *Calciumnitrid*, N_2Ca_3, eine graue an feuchter Luft unter B. von NH_3 sich schnell zers. Masse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 618—20. [24/10.*].)
HESSE.

J. M. Eder und **E. Valenta**, *Über das Funkenspektrum des Calciums und Lithiums und seine Verbreiterungs- und Umkehrungserscheinungen.* (Mit einer Tafel.) EXNER und HASCHEK haben angegeben, daſs zwischen dem Bogen- und Funkenspektrum des Calciums ein Unterschied darin bestehe, daſs im letzteren Linien nach dem Rot zu verwaschen sind, die im Bogenspektrum scharf auftreten. Allerdings haben die Vff. eine solche Erscheinung gleichfalls beobachtet, daneben aber auch die umgekehrte, daſs im Bogenspektrum nach Rot verbreiterte Linien auftreten, die im Funkenspektrum fehlen. Auch kommen Verbreiterungen einzelner Linien gegen violett vor. EXNER und HASCHEK haben die Verbreiterungserscheinungen gegen Rot darauf zurückzuführen gesucht, daſs im Funkenspektrum ein lokal sehr stark gesteigerter Druck (12—14 Atmosphären) herrsche. Daſs durch Druck derartige Erscheinungen hervorgerufen werden können, haben HUMPHREY u. MOHLERS, JEWELL u. a. gezeigt, und auch die Vff. haben eine Verbreiterung oder Verschiebung nach Rot bei steigendem Druck beobachtet. Es zeigen aber im Calciumfunkenspektrum gerade solche Linien keine Verschiebung, die sich unter dem direkt beobachteten Einfluſs des Druckes nach HUMPHREY und MOHLERS verschieben. Es ist also die Annahme enormer Druckerscheinungen in der Funkenbahn des Calciumfunkens nicht bewiesen. — Bei der Unters. des Lithiumspektrums ergab sich, daſs im Funkenspektrum keine Linie auftritt, die mit der charakteristischen Helligkeit im Bogenspektrum fehlt. Dagegen treten im Funkenspektrum des Natriums und noch mehr in dem des Kaliums Linien auf, die im Bogenspektrum fehlen, so daſs diese Erscheinung vielleicht mit dem Gang der Atomgewichte der Metalle der Gruppe in Zusammenhang zu bringen ist. Die Linie λ 2815,55 ist aus der Reihe der Lithiumlinien zu streichen (Denkschriften der Math.-Naturw. Kl. d. k. k. Ak. d. Wissensch. Wien **67**. 11 SS. Sep. vom Vff.)
BODLÄNDER.

Jas Lewis Howe und **E. A. O'Neal**, *Die Bildung von Alaunen durch Elektrolyse.* Die Darst. erfolgte durch Oxydation einer Lsg. des Sulfats des zweiwertigen Metalls in Ggw. eines Alkalisulfats an der Anode. So wurden aus einer mit Ferrosulfat u. Ammonsulfat gesättigten, freie Schwefels. enthaltenden Lsg. Krystalle von Ammoniumeisenalaun dargestellt. Minder gut ist wegen der geringen Löslichkeit des Kaliumsulfats die Ausbeute an Kaliumeisenalaun. Die Darst. von Natriumeisenalaun gelang nicht. Auf demselben Wege wurden zwei neue Alaune, der *Eisenrubidiumalaun*, $RbFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, u. der *Eisencäsiumalaun*, $CsFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, dargestellt. Die Krystalle ähneln demjenigen des Eisenkaliumalauns; es ist aber der Eisenrubidium-

alaun swl., der Eisencäsiumalaun fast unl. Vom Kobalt wurden der *Kobaltirubidiumalaun*, $RbCo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, und der *Kobalticäsiumalaun*, $CsCo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, dargestellt. Die Darst. gelang leichter als die der Kalium- und Ammoniumverbb. Die Alaune bilden kleine tiefblaue Oktaeder, zuweilen mit Würfelflächen, die an trockner Luft beständig sind, an feuchter Luft aber unter Abscheidung von Kobaltosulfat zersetzt werden. Vom W. werden sie unter Sauerstoffentwickelung zersetzt. In verdd. Salzs. u. Schwefels. lösen sie sich mit blauer Farbe. Aus Lagg. von Kaliumchromat und Schwefels. erhielt der Vf. an der Kathode keinen Chromalaun, sondern nur Kaliumsulfat. Aus Lagg. von Ammoniumchromat dagegen entstand Ammoniumchromalaun. Manganalaune konnten die Vff. an der Anode nicht darstellen. Auch gelang es nicht, aus Lagg. von Cäsiumrutheniumnitrosochlorid, die mit Schwefels. gekocht worden waren, durch Elektrolyse einen Rutheniumalaun oder überhaupt eine Verb. des dreiwertigen Rutheniums dazustellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 759—65. Oktober. Washington and Lee Univ.) BODLÄNDER.

G. Baugé, *Über ein neues Chromoxydhydrat.* Werden die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 474; C. **96**. I. 793; C. r. d. l'Acad. des sciences **125**; C. **98**. I. 311; C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1566; C. **98**. II. 263) beschriebenen Chromcarbonate mit sd. W. unter Luftabschluſs behandelt, so bildet sich eine ziegelrote Verb., welche wahrscheinlich $4H_2O$ enthält. Beim Trocknen verliert sie noch W., und es entsteht das *Chromoxydhydrat*, $2Cr_2O_4 \cdot 3H_2O$, ein rotbraunes Pulver, D. 3,49, welches beim Erhitzen im Vakuum, in einem Wasserdampfstrom, in HCl oder einem nicht einwirkenden Gase auf 250° unter Abspaltung von Wasserstoff Chromsesquioxyd giebt. Chlor wirkt bei Dunkelrotglut unter Entw. von Wasserdampf, Chromylchlorid und HCl ein. Das Chromoxydhydrat ist an trockener Luft ziemlich beständig, in Ggw. von W. findet schnelle Oxydation statt. Die Verb. wirkt energisch reduzierend. Verd. H_2SO_4 wird bei 40° reduziert, die Reduktion kann, wenn genügend Oxyd vorhanden ist, bis zur B. von H_2S gehen. Bei der Behandlung des Chromoxydhydrats mit HCl entsteht ein Gemenge von Chromchlorür und -chlorid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 551—53. [17/10.*] École supér. de Pharm. Lab. v. MOISSAN.) HESSE.

Robert Meldrum, *Wirkung von Wasser und Salzlösungen auf metallisches Eisen.* Zum Zweck der Entscheidung der Frage, ob die Oxydation von metallischem Eisen in W., welches vom chemischen oder biologischen Standpunkte rein ist, stattfindet, und ob die Regel, daſs Eisen durch alkal. Lagg. nicht angegriffen werde, zutrifft, wurde eine Reihe von Verss. angestellt, deren Ergebnis sich dahin zusammenfassen läſst, daſs die Oxydation bei Abwesenheit von Bakterien u. anderen lebenden Organismen, sowie von NH_3 und CO_2 stattfindet. Freier O und N bewirken eine rasche Oxydation. Der Einfluſs alkal. Lagg. ist nicht gleich; es scheint, als ob alkal. Kaliumsalze in stärkerem Maſse Fe angreifen, als alkal. Natriumsalze. Der Ref. erinnert an die von anderen Gesichtspunkten unternommene Unters. von IHLE: Über die sogen. Autoxydation der Metalle (Z. physik. Ch. **22**. 114; C. **97**. I. 531). (Chem. News **78**. 202—3. 23/10.) BÖTTGER.

L. A. Hallopeau, *Einwirkung von Metallsulfaten auf Kaliumparawolframat.* Läſst man Lagg. molekularer Mengen von Kaliumparawolframat u. Magnesiumsulfat aufeinander einwirken, so scheidet sich beim Konzentrieren das *Kaliummagnesiumparawolframat*, $12WO_3 \cdot 5(^1/_2K_2O + {}^1/_2MgO) + 24H_2O$, Prismen oder hexagonale Tafeln, unl. in kaltem W., l. in h. W., aus. — Ein *Kaliummanganparawolframat*, $12WO_3 \cdot 3K_2O \cdot 2MnO + 16H_2O$, wird in entsprechender Weise mit Mangansulfat gewonnen, weiſsgelber Nd. von rhombischen Prismen, unl. in W., wirken energisch auf polarisiertes Licht. — Bei Einw. von Zinksulfatlsg. auf Kaliumparawolframatlsg. entsteht ein in W. l. Doppelsalz, welches aber mit Kaliumparawolframat verunreinigt ist. — Mit Kadmiumsulfat und mit anderen Sulfaten werden amorphe, unl. Ndd.

erhalten, welche manchmal, besonders wenn die Sulfatlsg. sauer ist, Wolframs. enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 620—21. [24/10.*] Sorbonne. Allgem. Lab.)
HESSE.

Berthelot, *Über eine antike Legierung*. Vf. legt der Akademie einen in Gräbern aus der gallorömischen Epoche von HABERT aufgefundenen antiken Gegenstand, eine Art Kamm, welcher aus zwei breiten, konzentrischen Ringen zusammengesetzt ist, vor. Der Kamm besteht aus einem rötlichen, auf beiden Oberflächen mit Patina bedeckten Metall, welches sich bei der Analyse als Kupfer, legiert mit Pb, geringen Mengen Sn und Zn, erwies. Unter dem Einfluſs der feuchten Luft hat in der Erde eine langsame Oxydation stattgefunden, das dabei entstandene Kupferoxydul bedeckt die ganze Oberfläche. Über dieser Kupferoxydulschicht hat sich eine Patina von Kupfer-, Blei- und Kalkcarbonat mit Atakamit vermischt gebildet. Nimmt man vorsichtig diese Patina weg, so erscheint die Oxydulschicht. Wird diese abgefeilt, so erscheint das blanke, ursprüngliche Metall. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 535—36. [17/10.*].)
HESSE.

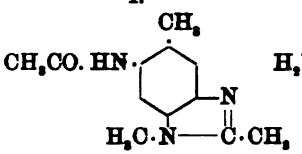
Organische Chemie.

Joh. Pinnow und **A. Matcovich**, *Ein Beitrag zu den Substitutionsregelmäſsigkeiten bei der Bildung von Azofarbstoffen*. Zur Aufklärung der Konstitution des aus m-Amidodimethyl-p-toluidin u. Diazobenzolsulfos. entstehenden Farbstoffes (PINNOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3043; C. **96**. I. 161) wurden die folgenden Verss. angestellt, welche ergeben haben, daſs in diesem Fall die Azogruppe in die p-Stellung zur NH_2-Gruppe eingegriffen hat. Der in Rede stehende Farbstoff *m-Aminodimethyl-p-toluidin-o'-azo-benzolsulfosäure*, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^3\cdot[N(CH_3)_2]^4\cdot(N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H)^6$, scheidet sich aus viel A. in würfelförmigen Kryställchen vom F. 205—206° ab, die in Eg. ll., in h. A. zl., sonst aber wl. sind; die angenommene Formel ist daraus zu folgern, daſs die durch reduzierende Spaltung aus dem Farbstoff erhaltene Base sich als identisch erwies mit dem auf gleichem Wege aus dem Farbstoff aus o-Amidodimethyl-p-toluidin u. diazotierter Sulfanils. gewonnen *m,o'-Diamidodimethyl-p-toluidin*, $C_6H_3(CH_3)^1\cdot(NH_2)_2^{3,6}\cdot[N(CH_3)_2]^4$. Die Base scheidet sich aus Lg. in Blättern vom F. 60—61° ab; die sich sehr leicht oxydieren; Kp_{40}. 193,5°; Kp_{12}. 198—202°. — Pikrat, $C_9H_{15}N_3\cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Diamantglänzende, rhomboedrische, gelbbraune Tafeln aus A.; F. 157—158°; ll. in Aceton, Eg., h. Alkoholen; zl. in Essigester, $CHCl_3$; wl. in Ä., Bzl.; unl. in Lg. — Bromhydrat. Tafeln aus A. + Ä.; all. in W., HBr, A.; leicht oxydierbar. — Diacetylverb., $C_{13}H_{19}N_3O_2$; durch 10-stündiges Kochen mit Eg. erhalten; rhombische Tafeln aus Methylalkohol; F. 235—236°; ll. in Eg., $CHCl_3$, h. Alkoholen; zl. in h. Bzl.; Essigester; wl. in Aceton, Ä., Lg. — Durch 6-stündiges Erhitzen des Diaminodimethyl-p-toluidins mit ca. der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid auf 154—158° wurde *N-α-2-Trimethyl-3-acetylamidobenzimidazol* (I.) gewonnen; glänzende Nadeln, bezw. Prismen aus W. oder A.; F. 237—238°; ll. in AA., $CHCl_3$, h. Aceton, Essigester; zl. in h. Bzl., W.; wl. in Ä.; unl. in Lg. — Durch die B. dieser Verb. ist die o-Stellung zwischen einer NH_2- und der $N(CH_3)_2$-Gruppe erwiesen (vgl. PINNOW, WEGNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3115; C. **98**. I. 377), während aus dem Verh. der Base gegen Eg. des weiteren zu folgern ist, daſs sich die beiden NH_2-Gruppen nicht in benachbarter Stellung befinden. — Pikrat, $C_{12}H_{15}N_3O\cdot C_6H_3N_3O_7$. Kleine, dicke, schwefelgelbe Nadeln aus Eg.; F. 264°; zl. in h. Eg., Essigester, A.; wl. in Aceton. — Das *N-α-2-Trimethyl-3-aminobenzimidazol*, $C_{10}H_{13}N_3$, entsteht durch kurzes Kochen seiner Acetylverb. mit konz. Salzs.; Nadeln aus W.; F. 237—237,5°; wl. in Ä., Lg., k. W., sonst ll. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}N_3\cdot 2HCl$. Nadeln aus Salzs., die bei 295° noch nicht schm. — Pikrat, $C_{10}H_{13}N_3\cdot C_6H_3N_3O_7$.

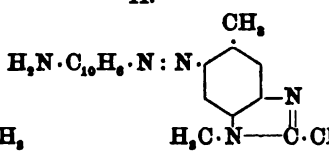
Hochgelbes krystallinisches Pulver aus Eg.; F. 265° unter Aufschäumen; wl. — Die diazotierte Base kuppelt mit β-Naphtylamin zum Farbstoff *N-α-2-Trimethylbenzimidazol-3-azo-β-naphtylamin* (II.); gelbrote Prismen aus A.; F. 254—257° unter Zers.; ll. in Eg., h. Essigester; wl. in k. A., Aceton, Ä.

Löst man 70 g Dimethyl-p-toluidin, $(CH_3)^1 \cdot C_6H_4 \cdot [N(CH_3)_2]^4$, in 500 ccm Schwefels. (1 Vol. S. + 3 Vol. W.), füllt zum Liter auf und giebt bei 15—17° 1½ L. 30%ig. Salpeters. hinzu, so scheidet sich *m-Dinitrodimethyl-p-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1 \cdot (NO_2)_2^{3,5} \cdot [N(CH_3)_2]^4$, ab; dicke, feuerrote Nadeln aus Lg., bezw. vierkantige, aneinander gelagerte Prismen aus Eg.; F. 95°; in k. A. h. Lg. wl., sonst ll.; wird von rauchender Salpeters. in das *Di-m-dinitrotolylmethylnitramin*, $(CH_3) \cdot (NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$, von VAN ROMBURGH (Rec. trav. chim. Pays-Bas **3**. 404; C. **85**. 385) u. GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1488) übergeführt; läfst sich mittels alkoh. Schwefelammonium zu einer Nitroamidoverb. reduzieren, die nicht krystallisierte, deren Chlorhydrat (Nadeln) von W. zerlegt wurde, und die durch Einw. von Eg. + Essigsäureanhydrid sich in *m-Acetylamino-m'-nitrodimethyl-p-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1 \cdot (NO_2)^3 \cdot (NH \cdot COCH_3)^5 \cdot [N(CH_3)_2]^4$, überführbar war; hellgelbe Nadeln oder Prismen aus CS_2

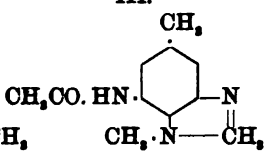
I.



II.

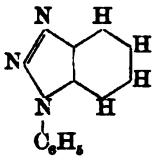


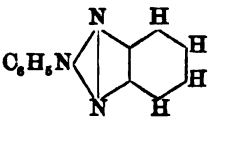
III.

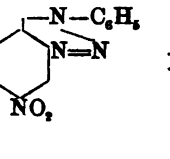


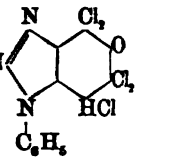
vom F. 97°, die in organischen Solvenzien, mit Ausnahme von k. Lg. und CS_2, all. sind. — *m-Diaminodimethyl-p-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)^1 \cdot (NH_2)_2^{3,5} \cdot [N(CH_3)_2]^4$, bildet sich bei der Reduktion der Dinitroverb. mit Sn + HCl neben chlorhaltigen Prodd.; schräg zugespitzte, gestreifte Prismen aus Lg.; F. 54,5—56,5°; Kp_{22}. 189°. — Chlorhydrat, $C_9H_{16}N_2 \cdot 2HCl$. Nadeln aus Salzs.; F. 221—225°. — Pikrat, $C_9H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Dicke schwefelgelbe Nadeln aus wenig Methylalkohol; F. 142—143°; wl. in Ä., Lg., k. W., sonst ll. — Diacetylverb., $C_{13}H_{19}N_3O_2$. Zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Essigester; F. 151—152°; ll. in Aceton, Alkoholen, $CHCl_3$, h. Bzl., W.; wl. in Ä., Lg. — *N-α-2-Trimethyl-4-acetylaminobenzimidazol* (III.) wurde durch 4-stündiges Erhitzen des m-Diaminodimethyl-p-toluidins mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhalten: Nadeln mit ½ Mol. $CH_3 \cdot OH$ aus Methylalkohol; F. 199—201°; ll. in Eg., h. Aceton, Alkoholen; mäfsig l. in $CHCl_3$, Bzl., h. Essigester; unl. in Ä., Lg. — Pikrat, $C_{12}H_{15}N_3O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Schwefelgelbe, vielfach zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Eg.; F. 158—159,5°; mäfsig l. in h. Aceton, A.; wl. in Essigester. — Das durch Verseifung der Acetylverb. gewonnene *N-α-2-Trimethyl-4-aminobenzimidazol*, $C_{10}H_{13}N_3$, scheidet sich aus Methylalkohol ebenfalls mit ½ Mol. $CH_3 \cdot OH$ ab; Nadeln aus W.; F. 129 bis 130°; ll. in Aceton, Methylalkohol; sl. in h. W. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}N_3 \cdot 2HCl$. Rechteckige Platten aus Salzs., die bei 285° noch nicht schm. — Pikrat, $C_{10}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. F. 224—225°. — Das wie das Isomere II. gewonnene *N-α-2-Trimethylbenzimidazol-4-azo-β-napthylamin*, $C_{20}H_{19}N_5$, bildet granatrote Prismen mit grünem Oberflächenschimmer; F. 258—259°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2514—23. 24/10. [25/7*.] Berlin.) STELZNER.

Th. Zincke und **E. Petermann**, *Über Ketochloride und o-Diketone des Phenylaximidobenzols und des Phenylpseudoaximidobenzols*. Ähnlich wie das *Aximidobenzol* (J. pr. Chem. [2] **57**. 319; C. **98**. I. 1298) verhalten sich seine Derivate, das *Phenylaximidobenzol* (I.) u. sein Isomeres, das *Phenylpseudoaximidobenzol* (II.). Allerdings übt das vorhandene Phenyl wie andererseits die Verschiedenheit der Konstitution des Stickstoffringes einen modifizierenden Einfluſs aus. Vff. gingen bei ihren Verss. von

I. 

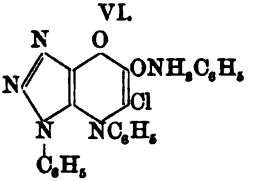
II. 

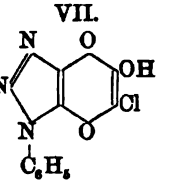
III. 

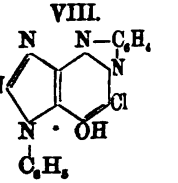
IV. 

dem *Nitrophenylaximidobenzol* (III.) aus, das aus dem Dinitrochlorbzl. durch Einw. von Anilin, Amidieren und Diazotieren erhalten werden kann. Dieses Nitroderivat wurde in gleicher Weise, wie beim Azimidobzl. beschrieben, reduziert und der Einw. von Chlor unterworfen. Dabei entsteht ein *Ketochlorid*, $C_6HCl_3O \cdot N_2C_6H_5$ (IV.), das beim Behandeln mit essigsaurem Kali in das *Ketochlorid*, $C_6Cl_4O \cdot N_2C_6H_5$, übergeht, dessen Konstitution wahrscheinlich der des Ketochlorids des nicht phenylierten Azimids entspricht. Das Ketochlorid, $C_6Cl_4O \cdot N_2C_6H_5$, wird von W. nicht angegriffen,

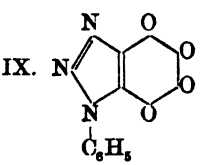
V.

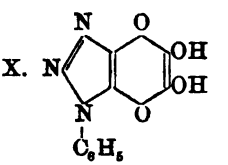
VI. 

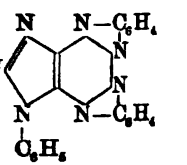
VII. 

VIII. 

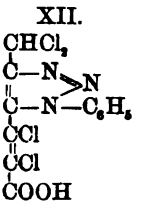
mit HNO_2 liefert es das *Dichlor-o-chinon* (V.), das, auch durch Oxydation des *Trichlorphenols*, $C_6Cl_3(OH) \cdot N_2C_6H_5$, erhältlich, in Aussehen u. Verhalten dem *Dichlor-β-naphtochinon* gleicht. So bildet es mit o-Phenylendiamin ein *Azin*, mit Anilin ein *Anilid* (VI.), das jedoch das entsprechende *Chloroxychinon* in wenig glatter Rk. liefert. Letzteres (VII.) ist leichter direkt aus dem Dichlor-o-chinon durch Behandeln mit Sodalsg. zu gewinnen, reagiert mit o-Phenylendiamin unter B. eines *Eurhodols* (VIII.),

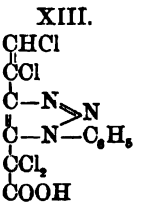
IX. 

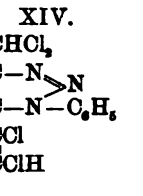
X. 

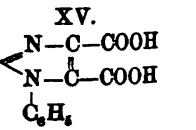
XI. 

wird durch vorsichtige Behandlung mit HNO_2 in ein *Tetraketon* (IX.) übergeführt u. dieses durch Sodalsg. in ein *Dioxydiketon* (X.). Letzteres gleicht dem *Isonaphtazarin*, während das Tetraketoderivat ein *Diazin* (XI.) liefert, das dem aus dem Tetraketon des Naphtalins erhaltenen entspricht. — **Spaltung der beiden Ketochloride u. des Dichlor-o-chinons.** Mit NaOH u. in gleicher Weise mit Chlorkalk reagiert das Ketochlorid $C_6HCl_3O \cdot N_2C_6H_5$ unter Bildung einer gut charakterisierten *Säure*,

XII. 

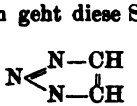
XIII. 

XIV. 

XV. 

$C_6H_2Cl_4O_2 \cdot N_2C_6H_5$, der eine der beiden Formeln XII. u. XIII. zukommt. Diese S. geht beim Erhitzen unter CO_2-Entw. in den indifferenten *Körper* $C_6H_2Cl_4 \cdot N_2C_6H_5$

(XIV.) über, Kaliumpermanganat oxydiert sie zu der schon von MICHAEL (J. pr. Ch. [2] **43**. 94) beschriebenen *n-Phenylpyrro-ab-diazoldicarbonsäure* (Formel XV.), F. 147,5—148° (MICHAEL 150°; *Methylester*, F. übereinstimmend 127°); bei stärkerem Erhitzen geht diese S. in ein indifferentes, dickes *Öl* über, wahrscheinlich von nebenstehender Zus. Die Spaltung des Ketochlorids, $C_6Cl_4O \cdot N_2C_6H_5$, u. des Dichlor-o-chinons verlief weniger glatt, u. liefs sich nur die oben erwähnte Dicarbons. fassen.



Aus dem *Phenylpseudoaximidobenzol* erhielten die Verfasser bei analogen Versuchen ein *Ketochlorid* von der Zusammensetzung $C_{12}H_5Cl_5N_2O$, das bei der Reduktion ein *Tetrachlorphenol*, $C_6Cl_4OH \cdot N_2C_6H_4Cl$, bei der Oxydation eine *gechlorte Dicarbonsäure* lieferte u. daher der Formel $C_6HCl_5O \cdot N_2C_6H_4Cl$ entsprechen mufs. Kaliumacetat liefert ein *Pentachlorderivat* von der Zus. $C_6Cl_4O \cdot N_2C_6H_4Cl$, das sich, entgegen seinem Isomeren, durch blofse Oxydation nicht in das entsprechende o-Chinonderivat überführen läfst. Durch Oxydation des Tetrachlorphenols entsteht das *Dichlor-o-chinon*, $C_6Cl_2O_2 \cdot N_2C_6H_4Cl$, aus diesem durch Soda ein *Chloroxychinon*, $C_6Cl(OH)O \cdot N_2C_6H_4Cl$, das mit o-Phenylendiamin ein *Eurhodol* bildet. Die *Isoverbindungen* lieferten auch das entsprechende *Tetraketon* und *Dioxydiketon*, während in Bezug auf die Spaltung des Benzolringes die Analogie der Pseudoreihe mit der normalen keine so vollständige ist. Mit NaOH reagiert das Ketochlorid, $C_6HCl_5O \cdot N_2C_6H_4Cl_2$, allerdings in ganz derselben Weise unter schliefslicher B. von einer *Dicarbonsäure*, die wahrscheinlich ein Chlorderivat der von PECHMANN (LIEBIG's Ann. **262**. 311; C. **91**. I. 797) dargest. *Phenylosotriazoldicarbonsäure*, $C_6H_5-N<\begin{matrix}N=CCOOH\\ N=CCOOH\end{matrix}$, ist. In diesem Falle wären die Pseudoazimide als *Osotriazole* aufzufassen. Das *Ketochlorid*, $C_6HCl_5O \cdot N_2C_6H_4Cl$, wird durch Chlorkalk oxydiert unter B. einer *Säure:*

$$C_{11}H_5Cl_4N_3O_3 = C_6H_4Cl-N<\begin{matrix}N-C-CCl_3\\ N-C-CO-COOH\end{matrix} \quad (?).$$

Das *Ketochlorid*, $C_6Cl_4O \cdot N_2C_6H_4Cl$, und das *o-Chinon*, $C_6Cl_2O_2 \cdot N_2H_4Cl$, geben mit NaOH harzige Prodd. und werden von Chlorkalk energisch oxydiert. (J. pr. Chem. [2] **58**. 234—44. 28/10.) ROTH.

Th. Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* XIV. Abhandlung. 40. **F. Lorenzen**, *Hydrazide und Azide aromatischer Sulfosäuren.* (Vergl. auch Inaug.-Diss. des Vf's. Kiel **1896**. und J. pr. Chem. [2] **50**. 277.) Verss., die Hydrazide der aromatischen Sulfoss. durch Einw. von Hydrazinhydrat auf die Ester der Benzolsulfons. u. Benzolsulfins. darzustellen, ergaben folgendes:

1. Die Ester der Sulfonss. RSO_2H werden durch Hydrazinhydrat schon beim Stehen in der Kälte vollständig verseift, indem dabei aus dem jedenfalls zunächst gebildeten Hydrazid das Diammoniumsalz der betr. Sulfos. entsteht:

$$\underset{\text{Benzolsulfonester}}{C_6H_5SO_2OC_2H_5} + N_2H_5OH = \underset{\text{Benzolsulfonhydrazid}}{C_6H_5SO_2NHNH_2} + H_2O +$$

$$+ C_2H_5OH = \underset{\text{Benzolsulfons. Diammonium.}}{C_6H_5SO_2ON_2H_5} + C_2H_5OH$$

2. Die Ester der Sulfinss. RSO_2H werden durch Hydrazinhydrat nicht nur vollständig verseift, sondern zerfallen dabei durch die reduzierende Kraft des Diamids fast quantitativ nach der Gleichung:

$$4C_6H_5SO_2C_2H_5 + 3N_2H_5OH = 2(C_6H_5)_2S_2 + 4C_2H_5OH + 7H_2O + 3N_2$$

in Phenyldisulfid, A., W. und Stickstoff.

Die Hydrazide der Sulfoss. durch Einw von Hydrazinhydrat auf die Sulfon-

amide zu gewinnen, gelang nicht, wohl aber wirkt Hydrazinhydrat auf die betreffenden Säurechloride in der Weise ein, daſs ein H des Diamids mit dem Halogen des Säurechlorids austritt, und die beiden Reste sich vereinigen, z. B.:

$$\underset{\text{Benzolsulfochlorid}}{C_6H_5SO_2Cl} + 2N_2H_5OH = \underset{\text{Benzolsulfonhydrazid.}}{C_6H_5SO_2NHNH_2} + N_2H_5Cl + 2H_2O$$

Ein Mangel dieser Rk. ist, daſs 2 Mol. Hydrazinhydrat nötig sind, doch lieſs sie sich auch zur Darst. der den Dihydraziden der Carbonss. RCONHNHCOR entsprechenden Disulfonhydrazide verwenden, z. B.:

$$\underset{\text{Benzolsulfonhydrazid}}{C_6H_5SO_2NHNH_2} + C_6H_5SO_2Cl = \underset{\text{Dibenzolsulfonhydrazid}}{C_6H_5SO_2NHNHSO_2C_6H_5} + HCl$$

oder:

$$2C_6H_5SO_2Cl + 3N_2H_5OH = C_6H_5SO_2NHNHSO_2 \cdot C_6H_5 + 2N_2H_5Cl + 3H_2O.$$

Da das Phenylthionylchlorid C_6H_5SOCl bisher nicht bekannt ist, versuchte Vf. das Benzolsulfinhydrazid durch Reduktion aus dem Benzolsulfonhydrazid zu gewinnen, doch verliefen wiederholte Verss. derart völlig ergebnislos.

Die dargestellten *primären Hydrazide*, das Benzolsulfonhydrazid und das β-Naphtalinsulfonhydrazid, zeigen wie alle primären Säurehydrazide reduzierende Eigenschaften, unterscheiden sich aber von diesen in einzelnen Rkk. So führt z. B. Jod sie zum gröſsten Teile in Disulfide über, und läſst sich dieser Vorgang folgendermaſsen formulieren:

$$\underset{\text{Benzolsulfonhydrazid}}{2C_6H_5SO_2NHNH_2} + 2J_2 = \underset{\text{Dibenzolsulfonhydrazin}}{C_6H_5SO_2NHNHSO_2C_6H_5} + N_2 + 4HJ.$$

$$\underset{\text{Dibenzolsulfonhydrazin}}{2C_6H_5SO_2NHNHSO_2C_6H_5} + 8HJ =$$

$$\underset{\text{Phenyldisulfid.}}{(C_6H_5)_2S_2} + \underset{\text{Phenyldisulfoxyd}}{(C_6H_5SO)_2} + 4J_2 + 2N_2 + 6H_2O$$

Allerdings lieſs sich Phenyldisulfoxyd niemals isolieren. Auch beim Erhitzen für sich erleiden die Sulfonhydrazide, im Gegensatz zu den Hydraziden der Carbonss., Reduktion, wohl in folgendem Sinne:

$$\underset{\text{Benzolsulfonhydrazid.}}{4C_6H_5SO_2NHNH_2} = \underset{\text{Phenyldisulfid}}{(C_6H_5)_2S_2} + \underset{\text{Phenyldisulfoxyd.}}{(C_6H_5SO)_2} + 6H_2O + 4N_2.$$

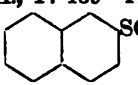
Die Sulfonhydrazide besitzen, wie die primären Carbonhydrazide, noch basischen Charakter, bilden mit SS., aber auch mit Basen Salze, kondensieren sich mit 1 Mol. Aldehyd oder Keton unter Wasserabspaltung, z. B.:

$$\underset{\text{Benzolsulfonhydrazid}}{C_6H_5SO_2NHNH_2} + C_6H_5CHO = \underset{\text{Benzalbenzolsulfonhydrazin}}{C_6H_5SO_2NHN:CHC_6H_5} + H_2O.$$

lassen sich acetylieren, und werden diese Derivate durch SS. leicht wieder in ihre Komponenten gespalten. — Die *Disulfonhydrazide* sind ziemlich beständige, farblose hochschm. Substanzen.

Durch Einw. von HNO_2 auf die Sulfonhydrazide erhält man die entsprechenden *Sulfonazide*, z. B. Benzolsulfonazid $C_6H_5SO_2N_3$, dieselben werden, im Gegensatz zu den Carbonaziden, weder beim Erhitzen mit W. oder A., selbst nicht unter Druck verändert, noch durch Brom angegriffen, auch gegen Alkalien sind sie weit beständiger, wie ja auch die Chloride der Sulfoss., mit denen die entsprechenden Azide verglichen werden können, weit schwieriger durch verseifende Mittel angegriffen werden, als die entsprechenden Carbonsäurechloride. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eg. werden die Sulfonazide in der Kälte in die Amide der betr. SS. u. N übergeführt.

Experimenteller Teil. *Benzolsulfonhydrazid*, $C_6H_5SO_2NHNH_2$. Aus A. farblose Krystalle, swl. in W., Ä., Bzl., Chlf., F. 104—106° unter Gasentw. — Benzolsulfonamid u. Hydrazinhydrat. — Benzolsulfonsäuremethylester u. Hydrazinhydrat. — Benzolsulfonhydrazid u. Jod. — Verhalten des Benzolsulfonhydrazids beim Erhitzen für sich. — Salzsaures Benzolsulfonhydrazid, $C_6H_5SO_2NHNH_2HCl$, feine Nadeln, F. 150—152°. Ein analysenreines Platinchlorürdoppelsalz, $(C_6H_5SO_2NHNH_2HCl)_2PtCl_2$, ließ sich nicht gewinnen. Natriumsalz, $C_6H_5SO_2NNaNH_2$, glänzende Schuppen, beim Erhitzen sich zersetzend. — *Benzalbenzolsulfonhydrazin*, $C_6H_5SO_2NHN:CHC_6H_5$, farblose Nadeln, ll. in A. und Ä., swl. in sd. W., F. 110—112°. *Acetonbenzolsulfonhydrazin*, $C_6H_5SO_2NHN:C(CH_3)_2$, entsteht, wenn gepulvertes Benzolsulfonhydrazid mit wenig Aceton übergossen wird. Glänzende Blättchen, unl. in W., F. 143—145°. *Acetylbenzolsulfonhydrazin*, $C_6H_5SO_2NHNHCOCH_3$, bildet sich beim Übergießen von Benzolsulfonhydrazid mit Essigsäureanhydrid. Glänzende Nadeln, swl. in W., sll. in Eg., F. 183—184°. *Dibenzolsulfonhydrazin*, $C_6H_5SO_2NHNHSO_2C_6H_5$, glänzende Nadeln, swl. in W. und A., F. 228°; zeigt reduzierende Eigenschaften. *Benzolsulfonazid*, $C_6H_5SO_2N_3$, Öl mit schwach süßlichem Geruch, ll. in A., Ä., Chlf., bleibt beim Kochen mit W., A. oder Brom unverändert. — Reduktion des Benzolsulfonazids führte zu dem schon bekannten *Benzolsulfonamid*, $C_6H_5SO_2NH_2$, F. 152—153°. — Verss. zur Nitrierung des Benzolsulfonhydrazids verliefen resultatlos. *Benzolsulfonsaures Diammonium*, $C_6H_5SO_2N_2H_5$, wurde durch Zusammenmischen molekularer Mengen von Hydrazinhydrat und Benzolsulfons. in alkoh. Lsg. dargestellt: Feine Nadelbüschel, sll. in W. u. verd. A., stark hygroskopisch, F. 175°. *Zweimalbenzolsulfonsaures Diammonium*, $(C_6H_5SO_2H)_2N_2H_4$, wurde einmal aus Benzolsulfonsäuremethylester und Hydrazinhydrat, dann auch durch Neutralisieren von benzolsulfonsaurem Diamin mittels eines zweiten Mol. Benzolsulfos. dargestellt. Glänzende, weiße Blättchen, sll. in W., bei 275° noch nicht geschm. *Zweifachbenzolsulfinsaures Diammonium*, $(C_6H_5SO_2H)_2N_2H_4$. Bei Reduktionsverss. mit Benzolsulfonhydrazid wurde etwas *Benzolsulfinsäure* erhalten, beim Eindampfen ihrer Lsg. krystallisierte ihr *Diammoniumsalz*. glänzende Blättchen, ll. in W., swl. in Ä., F. 139—141°, aus.

β-Naphtylsulfonhydrazid,  . Eine Lsg. von 10 g β-Naphtylsulfochlorid in wenig A. wird unter Schütteln rasch zu einer Lsg. von 4,6 g Hydrazinhydrat in A. gegeben. Farblose Nadeln, wl. in W., Ä., Bzl., F. 137—139°, mit reduzierenden Eigenschaften. Der Körper verhält sich beim Erhitzen für sich und gegen Jod ganz wie Benzolsulfonhydrazid. Salzsaures β-Naphtylsulfonhydrazid, $C_{10}H_7SO_2NHNH_2HCl$, feine Nadeln, ll. in h. absoluten A., mit W. dissociierend, F. 148—150°. Natriumsalz, $C_{10}H_7SO_2NNaNH_2$: a. Feinpulveriger, gelblicher Nd., bei 275° noch nicht geschm. — b. Glänzende Blättchen, bei ca. 90° unter Zers. schm., $C_{10}H_7SO_2 \cdot NNaNH_2C_2H_5OH$, leicht verwitternd u. in das pulverige Salz übergehend. *Benzal-β-naphtylsulfonhydrazin*, $C_{10}H_7SO_2NHN:CHC_6H_5$, farblose Nadeln, swl. in W., F. 150—152°. *Aceton-β-naphtylsulfonhydrazin*, $C_{10}H_7SO_2NHN:C(CH_3)_2$, glänzende Schuppen, swl. in W., ll. in Aceton, F. 156—158°. *Acetyl-β-naphtylsulfonhydrazin*, $C_{10}H_7SO_2NHNHCOCH_3$, glänzende, farblose Nadeln, swl. in W. u. A., F. 208 bis 209°. *Di-β-naphtylsulfonhydrazin*, $C_{10}H_7SO_2NHNHSO_2C_{10}H_7$, feine Nadeln, bei 180° sich bräunend, bei ca. 215° schmelzend. *Di-β-naphtylsulfonhydrazinnatrium*, $C_{10}H_7SO_2NNaNaNSO_2C_{10}H_7$, schwach gelbliches Pulver, F. über 275°. *β-Naphtylsulfonazid*, $C_{10}H_7SO_2N_3$, weiße Blättchen, ll. in A., Ä., Chlf., Lg., CS_2, F. 44—46°, beständig gegen A. u. W.; nur bei anhaltendem Kochen des Azids mit mäßig verd. SS. oder Alkalien tritt Spaltung in Stickstoffalkali u. β-Naphtylsulfonsäuresalz ein. Reduktion mit Zinkstaub und Eg. führte zu dem schon bekannten *Amid der*

β-Naphtylsulfonsäure, Blättchen, F. 216°. — Verss. zur Darst. von Sulfinsäurehydraziden: Benzolsulfinsäureäthylester u. Hydrazinhydrat. *β*-Naphtylsulfinsäuremethylester u. Hydrazinhydrat. In beiden Fällen verlief die Rk. zwischen den Estern und dem Hydrazin unter B. von *Phenyldisulfid*, $(C_6H_5)_2S_2$, F. 61°, resp. *β-Naphtyldisulfid*, $(C_{10}H_7)_2S_2$, F. 132—133°. (J. pr Chem. [2] **58**. 160 bit 189. 28/10. [Juli 1895.] Kiel.) ROTH.

Th. Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* XV. Abhandlung. 41. **E. Portner**, *Die Hydrazide der m- und p-Brombenzoësäure.* (Vgl. auch Inaug.-Diss. des Vf.'s. Kiel **1896**.) *m-Brombenzhydrazid*, $C_6H_4{<}^{Br^1}_{CONHNH_2}$, wurde nach der für Benzhydrazid gegebenen Vorschrift (J. pr. Chem. [2] **50**. 295) aus m-Brombenzoësäureester und Hydrazinhydrat bereitet (Ausbeute 98% der Theorie). Lange, seidenglänzende, farblose Nadeln, leicht l. in A., swl. in h. W., unl. in k. W., Ä., Chlf., Bzl., F. 151° mit stark reduzierenden Eigenschaften. Salzsaures m-Brombenzhydrazid, $C_6H_4{<}^{Br}_{CONHNH_2HCl}$, kleine Täfelchen, ll. in A. und W., F. 248° unter Gasentw. Natrium-m-brombenzhydrazid, $C_6H_4{<}^{Br}_{CONaNH_2}$, kleine Täfelchen, ll. in W. und A. *Acetyl-m-brombenzhydrazid*, $C_6H_4{<}^{Br}_{CONHNHCOCH_3}$, farbl., seidenglänzende, spitze Prismen, swl. in W., Ä., Chlf., ll. in absolutem A., F. 169°. — *Benzal-m-brombenzhydrazin*, $C_6H_5CH:NNHCOC_6H_4Br$, prächtige, lange, farblose Nadeln, swl. in h. W., wl. in Ä., ll. in A. und Chlf., F. 105°. *o-Oxybenzal-m-brombenzhydrazin*, $C_6H_4{<}^{OH}_{CHNNHCOC_6H_4Br}$, farblose Nadeln, F. 192°. — *Aceton-m-brombenzhydrazin*, $\frac{CH_3}{CH_3}{>}C:NNHCOC_6H_4Br$, entsteht beim Auflösen von m-Brombenzhydrazid in Aceton. Kleine Nadeln aus Aceton und Chlf., F. 88,5°, die schon beim Kochen mit A., noch leichter durch verd. SS. sich zersetzen. *Di-m-brombenzoylhydrazin*, $C_6H_4BrCONHNHCOC_6H_4Br$. Eine Lsg. von 3 g m-Brombenzhydrazid in wenig A. wurde mit 1,8 g Jod versetzt und allmählich erwärmt. Sehr kleine, glänzende Nadeln, swl. in h. W., leichter l. in h. A. u. Eg., F. 265°. Durch anhaltendes Kochen mit Mineralss. wird es in 2 Mol. m-Brombenzoës. und 1 Mol. Hydrazinsalz gespalten; m-Bromanilin entstand dabei nicht. *m-Brombenzazid*, $C_6H_4{<}^{Br}_{CON_3}$, farbloses Öl von unerträglichem, zu Thränen reizendem Geruch; beim Erhitzen im Reagensglas explodiert es unter heftiger Detonation, auf Platinblech verbrennt es unter B. weißer Dämpfe, unl. in W. und verd. SS., ll. in A., Ä., Chlf. u. Aceton. *m-Dibromdiphenylharnstoff*, $CO{<}^{NHC_6H_4Br}_{NHC_6H_4Br}$. 5 g m-Brombenzazid wurden mit 100 g W. mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Lange, farblose, glänzende Prismen, unl. in W., Ä., Chlf., Bzl., swl. in k. A., leichter l. in h. A., unzers. sublimierend, F. 262°. Durch Erhitzen mit SS. wird Dibromdiphenylharnstoff in CO_2 u. m-Bromanilin gespalten. *m-Bromphenylcarbaminsäureäthylester*, $C_6H_4{<}^{Br}_{NHCO_2C_2H_5}$. 5 g m-Brombenzazid wurden mit 100 g getrocknetem absoluten A. gekocht. Farbloses, dickflüssiges, schweres Öl, unl. in W., sll. in A., Ä., Aceton, mit Wasserdämpfen flüchtig, Kp_{17}. 193—194°, das beim Kochen mit SS. in seine Komponenten zerfällt. *m-Bromphenylcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_4{<}^{Br}_{NHCO_2CH_3}$, wurde nicht ganz rein erhalten. Fast farbloses, dickes Öl, Kp_{75}. 165—167°. — *p-Brombenzhydrazid*, $C_6H_4{<}^{Br^1}_{CONHNH_2}{}^4$. Lange, farblose Prismen, swl. in h. W., ll. in A., F. 164°, mit

stark reduzierenden Eigenschaften. Salzs. p-Brombenzhydrazid, $C_6H_4<^{Br}_{CONHNH_2HCl}$, kleine, glänzende Nadeln, ll. in W. und A., F. 262°. *Aceton-p-brombenzhydraxin*, $CH_3>C:NNHCOC_6H_4Br$, lange Nadeln, F. 194,5°. *Benzal-p-brombenzhydraxin*, $C_6H_5CH:NNHCOC_6H_4Br$, farblose, glänzende, lange Prismen, ll. in A., swl. in h. W. und Ä., F. 235°. *p-Brombenzazid*, $C_6H_4<^{Br}_{CON_3}$, farblose Tafeln, unl. in W., sll. in A., Ä., Aceton, F. 46°. *p-Bromphenylcarbaminsäureäthylester*, $C_6H_4<^{Br}_{NHCO_2C_2H_5}$, weifse, lange Nadeln, unl. in W., ll. in A. und Ä., F. 81°. Beim Erhitzen mit konzentrierter HCl liefert es p-Bromanilin. *p-Bromphenylcarbaminsäuremethylester*, $C_6H_4<^{Br}_{NHCO_2CH_3}$, F. 81°, auch in seinen anderen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen dem entsprechenden Äthylurethan täuschend ähnlich. *Di-p-bromdiphenylharnstoff*, $CO<^{NHC_6H_4Br}_{NHC_6H_4Br}$, perlmutterglänzende, farblose Nadeln, l. in h. A., unzers. sublimierend, F. 274°. Einw. von SS. führt zu p-Bromanilin. *p-Bromphenyl-p-brombenzoylsemicarbazid*, $CO<^{NHC_6H_4Br}_{NHNHCOC_6H_4Br}$, glänzende, kleine weifse Tafeln, unl. in W. und Ä., swl. in h. A. und Eg., F. 248°. p-Brombenzazid u. Brom. Bei der Einw. von Brom auf das in Tetrachlorkohlenstoff gel. Azid bildet sich höchst wahrscheinlich das *Dibromcarbanil*, $C_6H_4BrN:Br_2:CO$. (J. pr. Chem. [2] **58**. 190—205. 28/10. [Mai 1896.] Kiel.) ROTH.

Th. Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* XVI. Abhandlung. 42. **A. Burkhardt**, *Über Phenylsemicarbazid*, $CO<^{NHC_6H_5}_{NH\cdot NH_2}$ (vgl. Inaug.-Diss. des Vf.'s Kiel **1897**). CURTIUS und HOFMAN (J. pr. Chem. [2] **53**. 513; C. **96**. II. 427) erhielten bei der Einw. von Säureaziden auf Säurehydrazide Acidylderivate des Phenylsemicarbazids, richtiger Phenylsemicarbohydrazids, aus denen dann durch Abspaltung des Säurerestes die Base selbst gewonnen wurde. Doch ist diese Darstellungsweise höchst mühsam und kostspielig, CURTIUS und HOFMAN konnten daher aus Mangel an Material das Studium nicht fortsetzen, insbesondere nicht ermitteln, ob das aus der Base hervorgehende Azid, $CO<^{NHC_6H_5}_{N_3}$, ähnlicher Umlagerungen fähig ist, wie die Azide gewöhnlicher Carbonss. Vf. nahm die Unters. wieder auf, um zunächst festzustellen, ob Phenylcarbaminsäureazid in Phenylhydrazin übergeführt werden könne. Es ergab sich, dafs Phenylcarbaminsäureazid keine Umlagerung im Sinne der gewöhnlichen Säureazide, $RCON_3$, erfährt. Einw. von W. auf Phenylcarbaminsäureazid liefert, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N_3 + H_2O = C_6H_5\cdot NH\cdot COOH + N_3H,$$

Stickstoffwasserstoff- und Phenylcarbamins., letztere zerfällt spontan in CO_2, W. und Carbanilid:

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot COOH\\ C_6H_5\cdot NH\cdot COOH\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\\ C_6H_5\cdot NH\end{matrix}>CO + CO_2 + H_2O.$$

Einw. von A. verläuft in folgender Weise:

$$\underset{\text{Phenylcarbaminsäureazid.}}{C_6H_5\cdot NH\cdot CON_3} + C_2H_5OH = \underset{\text{Phenylcarbaminsäureester.}}{C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2C_2H_5} + N_3H.$$

Phenylhydrazin entstand bei diesen Rkk. nie, auch keine Derivate desselben.

Zur Gewinnung des Ausgangsmaterials, des Phenylsemicarbazids, boten sich drei Wege:

1. Einw. von Hydrazinhydrat auf Phenylurethane:

$$\underset{\text{Phenylurethan.}}{C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2R} + N_2H_5OH = \underset{\text{Phenylsemicarbazid.}}{C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2} + ROH + H_2O.$$

2. Einw. von Hydrazinhydrat auf a. Monophenylharnstoff:

$$\underset{\text{Monophenylharnstoff.}}{C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2} + N_2H_5OH = \underset{\text{Phenylsemicarbazid.}}{C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2} + NH_3 + H_2O.$$

b. Diphenylharnstoff:

$$\underset{\text{Diphenylharnstoff.}}{\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\\ C_6H_5\cdot NH\end{matrix}}>CO + N_2H_5OH = \underset{\text{Phenylsemicarbazid.}}{C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2} + C_6H_5\cdot NH_2 + H_2O.$$

3. Einw. von Hydrazinhydrat auf Phenylisocyanat:

$$\underset{\text{Phenylisocyanat.}}{C_6H_5\cdot N:CO} + N_2H_5OH = \underset{\text{Phenylsemicarbazid.}}{C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2} + H_2O.$$

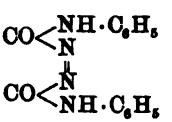
Am glattesten mit guter Ausbeute verläuft die Rk. zwischen Hydrazinhydrat u. Monophenylharnstoff, sämtliche anderen Rkk. sind mehr oder weniger kompliziert u. in ihrem Verlaufe von verschiedenen Bedingungen abhängig.

I. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylurethane. Vf. isolierte dabei folgende vier Körper: *Phenylsemicarbazid*, *Carbohydrazid*, $CO<\begin{matrix}NH\cdot NH_2\\ NH\cdot NH_2\end{matrix}$, *Carbanilid*, $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\\ C_6H_5\cdot NH\end{matrix}>CO$, und *Hydrazidicarbonanilid*, $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\end{matrix}$. — Phenylsemicarbazid geht beim Erhitzen auf höhere Temperatur bis gegen 170°, wie Harnstoff oder Semicarbazid, unter Diamidabspaltung in die Biuretform über:

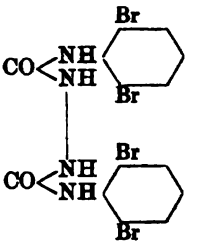
$$\underset{\text{Phenylsemicarbazid.}}{\begin{matrix}CO<\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\ NH\cdot NH_2\end{matrix}\\ CO<\begin{matrix}NH\cdot NH_2\\ NH\cdot C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}} = \underset{\text{Hydrazidicarbonanilid.}}{\begin{matrix}CO<\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\ NH\end{matrix}\\ CO<\begin{matrix}NH\\ NH\cdot C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}} + N_2H_4.$$

Hydrazidicarbonanilid ist gegen KOH sehr beständig, beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr erfolgt erst bei 180° die erwartete Spaltung in salzsaures Anilin, Hydrazin und CO_2. Mittels konz. HNO_2, jedoch nicht durch Chromsäure, wurde die Hydraziverb. in das *Azodicarbonanilid* (I.) übergeführt, das durch Zinn und Salzsäure wieder zur Hydraziverb. zurückgeführt werden kann. Letztere geht durch Aufnahme von vier Atomen Brom in das *Tetrabromhydrazidicarbonanilid* (II.) über, das bei der Hydrolyse mittels SS. in 2 Mol. 2,5-Dibromanilin, CO_2 und Hydrazin zerfällt.

I.



II.



II. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf a. Monophenylharnstoff, b. Diphenylharnstoff. — III. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylisocyanat. Die Rk. verläuft sehr heftig, doch ist die Ausbeute an Phenylsemicarbazid sehr gering; in größeren Mengen bilden sich Hydrazidicarbonanilid u. Carbanilid. — Derivate des Phenylcarbaminsäurehydrazids. Mit Acetessig-

ester kondensiert sich Phenylsemicarbazid zu *Phenylcarbaminsäurehydraxinacetessigester*:

$$CO<\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\NH\cdot NH_2\end{matrix} + CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COC_2H_5 =$$

$$CO<\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\NH\cdot N:C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2\cdot CO_2C_2H_5\end{matrix}\end{matrix} + H_2O.$$

Durch Essigsäureanhydrid wird schon in der Kälte eine Acetylgruppe in den Hydrazinrest der Base eingeführt:

$$2CO<\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\NH\cdot NH_2\end{matrix} + (CH_3\cdot CO)_2O = H_2O + 2CO<\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}.$$

Acetylphenylsemicarbazid.

Das Phenylsemicarbazid vereinigt sich nur mit 1 Äquivalent S., wie z. B. zum salzsauren Phenylcarbaminsäurehydrazid, $CO<\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\NH\cdot NH_2\cdot HCl\end{matrix}$, bildet mit Basen Salze, indem ein am N befindliches Wasserstoffatom z. B. durch Natrium ersetzt wird. $\left(\text{Natriumphenylsemicarbazid, } CO<\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\N\cdot NaNH_2\end{matrix}.\right)$ Bei der Einw. von Oxydationsmitteln, wie Jod, oder beim Erhitzen für sich geht Phenylsemicarbazid nach Analogie der gewöhnlichen Carbonsäurehydrazide unter N-Entw. in das Hydrasidicarbonanilid über. — *Phenylcarbaminsäureazid*, $CO<\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\N_3\end{matrix}$. In gleicher Weise, wie W. u. A., wirkt auch Anilin verseifend auf dieses Azid ein, indem dabei Stickstoffwasserstoffs. und Diphenylharnstoff entsteht. Gegen Brom ist das Azid sehr beständig, Brom wirkt nur substituierend unter Bildung von *p-Bromphenylcarbaminsäureazid*, $CO<\begin{matrix}NH\cdot C_6H_4Br\\N_3\end{matrix}$, das durch verd. H_2SO_4 in NH_3 und p-Bromphenylcarbamins., resp. p-Bromcarbanilid, CO_2 und W. zerfällt. — Vf. versuchte noch, ob *Oxazid*, $\begin{matrix}CO\cdot N_3\\CO\cdot N_3\end{matrix}$, ebenso wie Phenylsemicarbazid unfähig zu Umlagerungen wäre. Es zeigte sich, daſs das schwer zu erhaltende Oxazid durch die Mittel, welche bei den Carbonsäureaziden, $R\cdot CO\cdot N_3$, sonst zu Umlagerungen führen, verseift, resp. überhaupt nicht angegriffen wird.

Zusammenstellung der Einwirkungsprodukte von Hydrazinhydrat auf Phenylcarbaminsäureester, Mono-, Diphenylharnstoff und Phenylisocyanat.

Beim Erhitzen von Hydrazinhydrat mit:

Phenylcarbaminsäureäthylester	Phenylcarbaminsäuremethylester	Monophenylharnstoff	Diphenylharnstoff	Phenylisocyanat
1. Phenylsemicarbazid	1. Phenylsemicarbazid	1. Phenylsemicarbazid		
2. Carbohydrazid	2. Carbanilid	2. Hydrazidicarbonanilid	2. Anilin	2. Hydrazidicarbonanilid
3. —	3. Hydrazidicarbonanilid	3. —	3. —	3. Carbanilid

Experimenteller Teil. Phenylurethane und Hydrazinhydrat bei verschiedener Temperatur. — Diphenylharnstoff und Hydrazinhydrat. — Monophenylharnstoff und Hydrazinhydrat. — Phenylisocyanat und Hydrazinhydrat. — *Phenylsemicarbazid*, farblose, glänzende Blättchen, F. 122°.

Salzsaures Phenylsemicarbazid, $CO<^{NH\cdot C_6H_4}_{NH\cdot NH_2\cdot HCl}$, farblose, durchsichtige Prismen, ll. in W. und A., F. 215°. Phenylsemicarbazidnatrium, $CO<^{NH\cdot C_6H_5}_{N\cdot Na\cdot NH_2}$, gelbliche Nädelchen, leicht l. in Alkohol und Wasser. *Phenylsemicarbazidacetessigäthylester*, $CO<^{NH\cdot C_6H_5}_{NH\cdot N:C<^{CH_3}_{CH_2\cdot CO_2C_2H_5}}$, kleine, farblose Nadeln, ll. in A. u. in Ä., F. 151°. *Acetylphenylsemicarbazid*, $CO<^{NH\cdot C_6H_5}_{NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$, farblose, sternförmig angeordnete Nadeln, ll. in W. und A., F. 169°. *Hydrazidicarbonanilid*, $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\end{matrix}$, krystallisiert aus h. Eg. bei langsamem Abkühlen in langen, farblosen Prismen, F. 245°. Die Verb. ist in Alkalien und organischen Solvenzien, außer in h. Eg., swl. und zeigt schwach basische Eigenschaften. *Tetrabromhydrazidicarbonanilid*, $\begin{matrix}C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\\ C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\end{matrix}$, kleine Nädelchen, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Eg. und Aceton, F. 215—218°. — *Azodicarbonanilid*, $CO<^{NH\cdot C_6H_5\ \ C_6H_5\cdot NH}_{N\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ N}>CO$, krystallisiert aus Aceton in tiefroten, büschelförmig vereinigten Nadeln, swl. in W., ll. in A., Ä., Eg., F. 182—183°. Schon durch Kochen mit HCl oder mit Sodalösung, schneller mittels Zinn und HCl wird die Azoverb. zum Hydrazidicarbonanilid reduziert. *Phenylcarbaminazid*, $CO<^{NH\cdot C_6H_5}_{N_3}$, farblose Blättchen, F. 103—104°. — **Versuche, Phenylcarbaminazid unter Umlagerung zu zersetzen.** Verhalten des Körpers gegen Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit W. wird es in CO_2, N_3H und Diphenylharnstoff, durch A. in N_3H und Phenylurethan zerlegt. — **Phenylcarbaminazid und Anilin.** Beim Erhitzen einer alkoh. Lsg. von Phenylcarbaminazid mit Anilin scheidet sich Carbanilid aus. — **Phenylcarbaminsäureazid und Brom.** Eine Lsg. äquimolekularer Mengen der Base und trockenen Broms in Tetrachlorkohlenstoff wurde mehrere Stunden erhitzt. Das Rk.-Prod., *p-Bromphenylcarbaminazid*, $CO<^{NH}_{N_3}$ Br, Krystalle, F. 126°, wird schon durch kochendes W., worin es unl. scheint, allmählich unter N_3H-Entw. angegriffen, und ließ sich als Zersetzungsprod. p-Dibromcarbanilid nachweisen. — **Versuche mit Oxazid.** Eine Lsg. von 3,84 g salzsaurem Oxalhydrazin in möglichst wenig W. wird mit A. überschichtet, und unter starker Kühlung dazu etwas weniger als die berechnete Menge Natriumnitrit hinzugegeben. Nach Beendigung der Rk. wird der Ä. abdestilliert, die wss. Fl. zweimal mit Ä. ausgeschüttelt, die getrocknete äther. Lsg. destilliert. Das Destillat hinterläßt einen krystallinischen Rückstand, unl. in W., ll. in A. und Ä., F. 96—97°. Schon bei seiner B. ist das *Oxalazid* in wss. Lsg. größtenteils verseift, in alkoh. oder äther. Lsg. ist das einmal erhaltene Azid beständig. Bei Behandlung mit sd. W. entstand keine Spur von durch Umlagerung sich bildendem Hydrazinsalz, sondern nur Oxals. u. N_3H. Auch das feste, mikrokrystallinische Prod., das sich in der wss. Lsg. des salzsauren Oxalhydrazids auf Zusatz von Nitrit spontan unter Gasentwickelung ausscheidet, ist ebenfalls kein aus zunächst gebildetem Oxazid durch Umlagerung entstandenes Prod., sondern das aus dem Hydrazid durch Oxydation entstehende *Dihydrazid der Oxalsäure*, $\begin{matrix}CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\\ CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$, welches Curtius und Schöfer (J. pr. Chem. [2] **51**. 194; auf demselben Wege erhalten haben. (J. pr. Chem. [2] **58**. 205—33. 28/10. [Februar 1897.] Kiel.) Roth.

M. Gomberg, *Über Tetraphenylmethan.* Bei Fortführung der (Ber. D tsch. chem. Ges. **30**. 2043; C. **97**. II. 853) veröffentlichten Untersuchung fand der Vf., daſs sich die Oxydation des Triphenylmethanhydrazobenzols am besten durch Salpetrigsäuregas in äth. Lsg. vollziehen läſst. Das *Triphenylmethanazobenzol* giebt bei Behandlung mit Brom in Chlf. ein festes *Perbromid*, $(C_6H_5)_3CBr \cdot Br_2$, welches an der Luft Brom verliert und beim Kochen seiner alkoh. Lsg. in Triphenylcarbinol übergeht. Das aus der Azoverb. durch Erhitzen mit Sand in sehr geringer Menge erhaltene *Tetraphenylmethan* hat F. 272°, bildet aus Bzl. weiſse Nadeln und ist wl. in k., zl. in h. Bzl., unl. in Ä., Chlf., PAe., Eg. Die Formel $C(C_6H_5)_4$ wurde durch die Gefrierpunktserniedrigung der Lsg. in Naphtalin ermittelt. Aus dem Naphtalin wurde das Tetraphenylmethan durch vorsichtige Dest. des Naphtalins wiedergewonnen. Durch Eintragen des KW-stoffes in eisgekühlte Salpeters. wurde *Tetranitrotetraphenylmethan*, $(C_6H_4NO_2)_4C$ dargestellt; kleine weiſse Nadeln, F. 275°, unl. in Ä., PAe., A., k. Eg., swl. in h. Eg., zl. in h. Bzl. und h. Chlf. Die Nitroverb. l. sich nicht in Natriumäthylat u. giebt damit keine Farbenrk., enthält also kein an den Methankohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom. Bei Reduktion der Nitroverb. mit Zink und Eg. tritt die B. eines Rosanilinfarbstoffes ein; der sich vom Fuchsin weder durch die Form noch spektroskopisch unterscheiden läſst. Die B. eines solchen Farbstoffs beweist, daſs mindestens drei Nitrogruppen und wahrscheinlich auch die vierte p-Stellung zum Methankohlenstoff einnehmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 773—80. Okt. Ann Arbor. Michigan.) BODLÄNDER.

M. Gomberg u. **A. Campbell**, *Hydrazo- und Azoderivate von Triphenylmethan.* Alle bisher untersuchten Hydrazine reagieren leicht mit Triphenylbrommethan unter B. von Hydrazokörpern, die glatt zu Azoderivaten oxydiert werden. Die Hydrazokörper krystallisieren gut. Sie sind mit Ausnahme der gelb bis braun gefärbten Nitrokörper farblos, l. in Bzl. und Chlf., zl. in Ä. u. A., swl. in Lg. Sie oxydieren sich schon an der Luft. Sie sind schwache Basen und bilden Salze mit trockenem HCl, Oxals., Pikrins. etc. Die Azoderivate krystallisieren gut, haben gelbe bis orange Farbe, sind ll. in Bzl. und Chlf., zl. in Ä., A. und Eg., swl. in Lg. Sie verlieren ihren Stickstoff vollständig beim Erhitzen auf 103,5—118,5°. Die Stellung des Chlors oder der Nitrogruppe zum Stickstoff übt keinen Einfluſs auf die Zersetzungstemperatur. Die Verbb. sind monomolekular. Mit Brom in Chlf. geben sie Perbromide.

Triphenylmethanhydrazo-p-toluol, $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus p-Toluylhydrazin und Triphenylbrommethan in Ä. hat F. 157° unter Zers. *Triphenylmethanazo-p-toluol*, $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, entsteht durch Einw. von Amylnitrit in Ä. aus der Hydrazoverb., gelbe Nadeln, F. 103,5° unter Stickstoffentwickelung. Die Zersetzungsprodd. wurden noch nicht isoliert. *Triphenylmethanhydrazo-o-nitrobenzol*, $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, bildet braune Krystalle, F. 168°, und wird an der Luft, besser durch Amylnitrit zu *Triphenylmethanazo-o-nitrobenzol*, $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, oxydiert; kanariengelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 116°. *Triphenylmethanhydrazo-m-nitrobenzol*, $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, rotbraune Krystalle, F. 165°, giebt bei der Oxydation *Triphenylmethanazo-m-nitrobenzol*, $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, kanariengelbe Nadeln, F. 111—112°. *Triphenylmethanhydrazo-p-nitrobenzol*, $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, krystallisiert aus Ä. in groſsen, rötlichen Nadeln, F. 170°; das *Triphenylmethanazo-p-nitrobenzol*, $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, bildet aus Methylalkohol groſse, rötliche Nadeln, F. 118,5°. *m-Chlorphenylhydrazin*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$, wurde aus m-Chloranilin dargestellt; farblose Fl., Kp_{22}. 165°. Mit Triphenylbrommethan giebt es *Triphenylmethanhydrazo-m-chlorbenzol*, $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, farblos, F. 150°. Das *Triphenylmethanazo-m-chlorbenzol*, $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, bildet hellgelbe Nadeln, F. 109°. *Triphenylmethanhydrazo-p-chlorbenzol*, $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, hat F. 145°; *Triphenylmethanazo-p-chlorbenzol*, $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_4Cl$, hat F. 107°.

m-Bromphenylhydrazin, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH_2$, ist eine farblose Fl. Es bildet mit Triphenylbrommethan *Triphenylmethanhydrazo-m-brombenzol*, $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br$, F. 149°, welches durch Oxydation in *Triphenylmethanazo-m-brombenzol*, $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_4Br$, F. 110°, übergeht. Aus α-Naphtylhydrazin wurde dargestellt *Triphenylmethanhydrazo-α-naphtalin*, $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot NH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, kleine, weiße Würfel, die sich sehr leicht oxydieren. *Triphenylmethanazo-α-naphtalin*, $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$, bildet hellgelbe Nadeln und rotgelbe Würfel, F. 114°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 780—89. Oktober. Ann Arbor. Michigan.) BODLÄNDER.

M. Gomberg, *Ein Perjodid des Triphenylbrommethans*. Mischt man eine gesättigte Lsg. von Jod in Bzl. mit einer Lsg. von Triphenylbrommethan in Bzl., so erhält man immer dasselbe *Tetrajodid des Triphenylbrommethans*, $(C_6H_5)_3 \cdot CBr \cdot J_4$, wobei es gleichgültig ist, ob die angewandte Menge Jod die Hälfte oder das Dreifache der theoretischen ist. Das Tetrajodid bildet lange, hexagonale Prismen, die zuweilen in der Richtung der Längsaxe hohl sind, oder kleine Nadeln. Die Krystalle irisieren blaugrün und haben F. 121—122°. Bei längerer Erhitzung auf 40—45° verlieren die Krystalle das Jod. Bei gewöhnlicher Temperatur im abgeschlossenen Gefäfs halten sich die Krystalle lange Zeit unverändert, während sie an der Luft allmählich Jod verlieren. Sie sind wl. in k., l. in h. Bzl., sll. in CS_2 und werden durch A. und Ä. zers. Es ist auffällig, dafs auch eine Verb., die weder eine Base, noch ein Salz ist, ein Perjodid bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 790—93. Oktober. Ann Arbor. Michigan.) BODLÄNDER.

Th. Curtius und **E. Mohr**, *Überführung von Nikotinsäure in β-Amidopyridin. Nikotinsäureester*, $C_5H_4N(COOC_2H_5)^\beta$, geht beim kurzen Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat in *Nikotinsäurehydrazid*, $C_5H_4N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, über, welches, aus wenig verd. A. oder viel Bzl. umkrystallisiert, bei 158—159° schm. — Chlorhydrat, $C_6H_7N_3O \cdot 2HCl$. Verfilzte Nädelchen aus alkoh. Salza. + Ä.; F. 227°. — Benzalverb., $C_5H_4N \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Krystalle aus Bzl.; F. 149 bis 152°. — *Nikotinsäureazid*, $C_5H_4N \cdot CO \cdot N{<}^{\vdots N}_{N}$, wird durch Zufliefsenlassen der wss. Lsg. von 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ zur gekühlten, konz., wss. Lsg. des salzsauren Nikotinsäurehydrazids gewonnen; weifse, stechend riechende Krystallmasse, die bei 49—48° schm., sich beim Erhitzen auf dem Pt-Blech unter starker Gasentw. zers. u. mit langer, hellleuchtender Flamme verbrennt; geht beim Kochen mit A. in *β-Pyridylurethan*, $C_5H_4N \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. (Äufserst dünne, büschelförmige Nadeln aus Lg.; F. 86—87°; ll. in A., Ä., $CHCl_3$, Bzl., verd. Salzs., wl. in W., k. verd. NaOH), beim Eintragen in h. W. in *Di-β-pyridylharnstoff*, $(C_5H_4N \cdot NH)_2CO$, über (Büschel äufserst dünner Nadeln aus W.; kurze, dicke, vierseitige, meist schief abgeschnittene Prismen aus A.; F. 217° unter Zers.; wl. in Ä., Bzl.; ll. in Eg., verd. Salzs.). — *β-Aminopyridin*, $C_5H_4N \cdot NH_2$, (vgl. POLLAK, Monatshefte f. Chemie **16**. 56; C. **95**. I. 845) bildet sich beim Kochen des Urethans mit konz. Salza. oder beim Erhitzen des Harnstoffes mit der gleichen S. im Rohr auf 125°. — Dichlorhydrat, $C_5H_6N_2 \cdot 2HCl$, F. 173,5—174,5°. — Pt-Salze, $(C_5H_6N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Kompakte orangerote Prismen oder Tafeln aus sehr verd. Salzs.; beginnt sich bei 210° zu bräunen, schm. bei 223° unter Zers.; verliert beim Liegen an der Luft oder im Vakuum HCl; geht beim Umkrystallisieren aus rauch. Salzs. in das Salz $(C_5H_6N_2 \cdot 2HCl)_2 \cdot PtCl_4$ über, gelbe schiefwinklige Tafeln, die bei 239° unter Aufschäumen schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2493—95. 24/10. [1/10.] Chem. Inst. d. Univ. Bonn.) STELZNER.

E. Mohr, *Über β-Diazopyridin und β-Diazoamidopyridin. β-Amidopyridin*, $C_5H_4N \cdot NH_2$ (vgl. voranstehendes Ref.) läfst sich in normaler Weise diazotieren und kuppelt dann in alkal. Lsg. mit Resorcin zum *Pyridin-β-azoresorcin*, $C_5H_4N \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$; braune, durchsichtige, schiefwinklige Tafeln oder Prismen, mit violettem

Reflex aus 25%iger Essigs., die bei 190° dunkler werden und bei etwa 218° unter Aufschäumen schm.; in verd. Salzs. mit gelb- bis olivbrauner, in verd. NaOH oder NH_3 mit dunkelrotbrauner Farbe l.; ll. in A.; wl. in Bzl., $CHCl_3$, Ä.; unl. in W., färbt Wolle und Seide in saurem oder alkal. Bade goldig gelbbraun. *β-Diazoamidopyridin*, $C_5H_4N \cdot N : N \cdot NH \cdot C_5H_4N$, bildet sich beim Zufügen von 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ zur verd., gut gekühlten, wss. Lsg. von 2 Mol.-Gew. salzs. β-Amidopyridin; hellgelbe, äufserst dünne Nadeln oder drusenförmige Prismen mit violettem Reflex aus Bzl.; F. 173—174° unter Gasentw.; l. in A.; wl. in Ä., Lg.; entwickelt beim Kochen mit verd. Salzs. nur träge N; beim Erhitzen mit Anilin und dessen Chlorhydrat scheint vorwiegend Amidoazobenzol zu entstehen. — Die Überführung des diazotierten β-Amidopyridins in *β-Pyridylhydrazin*, $C_5H_4N \cdot NH \cdot NH_2$, scheint am besten nach dem Verf. von Fischer zu gelingen; bisher wurde nur die *Benzalverb.*, $C_5H_4N \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, isoliert; terracotta- bis fleischfarbene, pyramiden- oder sternförmig verwachsene Nadeln aus verd. A; F. 163—164°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2495—96. 24/10. [1/10.]. Chem. Inst. d. Univ. Bonn.) Stelzner.

W. Marckwald, *Über Hydrazine und Azoverbindungen in der Pyridinreihe.* Von den Aminopyridinen lassen sich nur diejenigen mit der NH_2-Gruppe in β-Stellung (vgl. voranstehendes Ref.) normal diazotieren, die in α oder γ substituierten dagegen nicht (Vf. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2187; **27**. 1317; C. **93**. II. 819; **94**. II. 43. 438); zu α- oder γ-Hydrazinopyridinen und den analogen Hydrazo- u. Azoverbb. gelangt man jedoch leicht durch Erhitzen von α-, bezw. γ-Chlorpyridinen mit Hydrazin, Phenylhydrazin etc. — So wurde z. B. das *γ-Lutidylhydrazin*, $C_5H_2N(CH_3)_2^{\alpha,\alpha'}N \cdot (NH \cdot NH_2)^{\gamma}$, von W. Iffland in quantitativer Ausbeute gewonnen, als derselbe γ-Chlorlutidin mit der dreifachen Menge Hydrazinhydrat 2 Stdn. auf 150° erhitzte. Krystalle aus Bzl.; F. 115—116°; ll. in A, h. W.; wl. in Lg., Ä., k. Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2496—97. 24/10. [12/10.] II. Chem. Inst. der Univ. Berlin.) Stelzner.

H. Kiliani, *Über Digitoxin und Digitalin* (vgl. Arch. der Pharm. **230**. 250; **233**. 311; **234**. 481; C. **92**. II. 48; **95**. II. 368; **96**. II. 790). Neuere Unterss. des Vf.'s ergeben für *Digitoxin* $C_{34}H_{54}O_{11}$, bestätigen für *Digitoxigenin* $C_{22}H_{32}O_4$, für *Digitoxose* $C_6H_{12}O_4$; aus Digitoxigenin entsteht leicht durch Wasserabspaltung *Anhydrodigitoxigenin*, $C_{22}H_{30}O_3$, und daraus durch Oxydation ein Keton (?), das *Toxigenon*. — *Digitalin* ist sehr wahrscheinlich $C_{35}H_{56}O_{14}$, denn *Digitaligenin* hat die Formel $C_{23}H_{30}O_5$ oder $C_{23}H_{32}O_5$; für die neben d-Glucose bei der Spaltung des Digitalins erhaltene *Digitalose* wurde $C_7H_{14}O_5$ bestätigt.

1. *Digitoxin u. seine Derivate. Oxim der Digitoxose*, $C_6H_{13}O_4N$, durch NH_4OCl und Sodalsg. gewonnene weifse, seidenglänzende, konzentrisch geordnete Nadeln aus Ä., F. 102°; sll. in A. und W. Verwandelt sich bei längerem Aufbewahren in eine gelbe, gummiartige M. — *Digitoxosecarbonsäure* entsteht als *Lakton*, $C_7H_{12}O_5$, aus dem Zucker durch Anlagerung von Blaus. und Verseifen mit Baryt. Krystalle aus verd. A., F. 153—154°. Durch Kochen mit Kalk entsteht das Ca-Salz der Säure, $(C_7H_{13}O_5)_2Ca$. — *Digitoxose* zeigt mit eisenhaltigem Eg. und konz. H_2SO_4 eine Blaufärbung, sein Oxim u. die gewöhnlichen Zuckerarten nicht. — *Digitoxin*, $C_{34}H_{54}O_{11}$, zerfällt durch Hydrolyse nach der Gleichung:

$$C_{34}H_{54}O_{11} + H_2O = C_{22}H_{32}O_4 + 2C_6H_{12}O_4$$

in Digitoxigenin u. Digitoxose; andere Spaltungsprodd. wurden nicht beobachtet.

Anhydrodigitoxigenin, $C_{22}H_{30}O_3$. B. aus Digitoxigenin durch konz. Salzs. u. A. in der Kälte; farbl., derbe Prismen, zu Warzen vereinigt, aus verd. A.; F. 215—220°. Zeigt mit eisenhaltiger konz. Schwefels. dieselbe Rk. wie die Muttersubstanz. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung in Eg. entsteht *Toxigenon*, $C_{20}H_{26}O_3$ oder $C_{19}H_{24}O_3$. Farnkrautartige Krystallaggregate aus Chlf. durch Ä.; sers. sich ohne F. von 220 bis

250°; wl. in A. und Eg.; reagiert nicht mit eisenhaltiger konz. Schwefels., auch nicht mit Soda- oder Kalilsg.; ist wahrscheinlich ein Keton.

II. *Digitalin und seine Derivate.* *Digitaligenin* ist nach den Molekulargewichtsbestimmungen und neuen Analysen $C_{22}H_{32}O_3$ oder $C_{22}H_{30}O_2$. — Das Kalksalz der *Digitalonsäure*, $(C_7H_{13}O_6)_2Ca$, verglimmt, ohne zu schmelzen. — Die Zerlegung des *Digitalins* erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{35}H_{56}O_{14} = C_{22}H_{30}O_3 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_5$$

in Digitaligenin, Glucose u. Digitalose, wobei wegen der Temperatur von 100° primär aufgenommenes W. von den Zersetzungsprodd. gleich wieder abgespalten wird. — *Digitaligenin* wird durch Chromsäuremischung zu einer neutralen Substanz oxydiert, die wahrscheinlich mit *Toxigenon* identisch ist. In bezug auf die von ADRIAN behauptete Identität des französischen *„digitaline cristallisée"* mit *Digitoxin* hat Vf. durch Unters. des ersteren festgestellt, daſs es einheitlich u. dem Digitoxin sehr ähnlich ist; es bestehen aber Unterschiede in den Analysenresultaten, im Verhalten zu Chlf. u. zu Salzs. u. vor allem in der Krystallform, welch' letztere nach ZIRNGIEBEL und GROTH die Intensität sehr unwahrscheinlich machen, falls nicht Dimorphismus vorliegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2454—64. 24/10. [8/10.] Freiburg i. B. Medizinische Abteilung des Univ.-Lab.) RASSOW.

David Howard und D. Lloyd Howard, *Die Basicität des Chinins.* Vf. bespricht den verschieden stark basischen Charakter der beiden N-Atome im Chininmolekül, die bei der Titration des Chinins unter Benutzung verschiedener Indikatoren sich ergebenden, bekannten Thatsachen und den eigentümlichen Einfluſs überschüssiger H_2SO_4 auf das Drehungsvermögen der Chininsulfate (vgl. zu letzterem HESSE, Jahrbuch der Pharmazie **1874**. 144). Er tadelt die bei französischen Chemikern gebräuchliche, leicht zu Irrtümern führende Nomenklatur der beiden, für medizinische Zwecke verwendeten Chininsulfate — sie nennen das aus 2 Mol. Base und 1 Mol. H_2SO_4 gebildete Salz „Disulfat" und das aus 1 Mol. Base und 1 Mol. H_2SO_4 bestehende, ll. Sulfat „neutrales Salz" — und hält die in den amerikanischen, deutschen, englischen und anderen Arzneibüchern übliche Bezeichnung: „neutrales Sulfat" für das erstere und „Bisulfat" für das letztere Salz für richtiger. In der italienischen Pharmakopöe findet sich folgendes, bemerkenswerte Trio von Synomymen: „Bisolfato de chinino-Sulfato acido de chinino-Solphato neutro de chinino". (Pharm. Journ. [3]. 154. 13/8. British Pharmaceut. Conference at Belfast.) DÜSTERBEHN.

H. Pommerehne, *104. Notiz über stickstoffwasserstoffsaure Salze einiger organischer Basen.* Mit Alkaloiden wurden erhalten: 1. *Stickstoffwasserstoffsaures Strychnin*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot N_3H + H_2O$ (seidenglänzende Nadeln); B. durch ganz gelindes Erwärmen von Strychnin mit der S. und Stehenlassen über Schwefels. bei schwach sauer erhaltenen Rk.; giebt die nur lose gebundene S. bei gewöhnlicher Temperatur teilweise, bei 110° vollständig wieder ab. Das salzs. Salz enthält 1 und 2 Mol. W. — 2. *Stickstoffwasserstoffsaures Brucin*, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot N_3H + 3H_2O$ (derbe, gut ausgebildete Prismen bei langsamem Verdunsten über Schwefels.); B. analog jener des Strychninsalzes; enthält die Stickstoffwasserstoffs. ebenfalls nur lose gebunden und giebt diese nebst dem W. bei 100° vollständig ab. — 3. *Stickstoffwasserstoffsaures Chinin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot N_3H$ (harte, glänzende Tafeln, zum Teil zu Drusen verwachsen beim Stehen über Schwefels.; bedeutend schwieriger l. in W. als das Strychnin- und Brucinsalz; auch beständiger); B. analog jener des Strychninsalzes; giebt bei 100° die S. noch nicht vollständig ab; ist zum Unterschied von dem mit 2 Mol. W. krystallisierenden Chininhydrochlorid krystallwasserfrei. — 4. *Stickstoffwasserstoffsaures Codëin*, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot N_3H + 2H_2O$ (seidenglänzende Nadelbüschel); B. analog jener des Strychninsalzes bei möglichster Vermeidung von Erwärmen;

giebt schon beim Stehen über Schwefels. unter Alkalischwerden der Lsg. Stickstoffwasserstoffs. ab, weshalb von letzterer öfters ein Tropfen beim Eindunsten zugegeben werden muſs; verliert bei 100° außer dem Krystallw. fast sämtliche S.; stellt sich in seiner Zus. dem Codeïnhydrochlorid, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$, zur Seite. — 5. *Stickstoffwasserstoffsaures Morphin* konnte nicht erhalten werden, indem sich aus der Lsg. des Morphins in der Säure stets Nadeln der freien Base abschieden. — Auch mit Nikotin, Coniin, Pyridin, Piperidin, Chinolin und Tetrahydrochinolin konnten mit Stickstoffwasserstoffs. keine gut charakterisierten, krystallisierbaren Salze erhalten werden, und hatte sich bei diesen schon nach einigen Tagen unter Zurücklassung der freien Basen sämtliche Stickstoffwasserstoffs. verflüchtigt. (Arch. der Pharm. **236**. 479—86. 19/8. [15/6.]. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) WACHTER.

Karl Greimer, *Über giftig wirkende Alkaloide einiger Boragineen.* Durch Fällung mit alkol. Sublimatlsg. lieſs sich aus den Extrakten von Cynoglossum und Anchusa ein Alkaloid, das *Cynoglossin* gewinnen, das ein krystallinisches Chlorhydrat und Chloroplatinat bildet, und das curareartige Wirkung besitzt. Ferner wurde ein Glykoalkaloid, das *Consolidin* isoliert, welches durch eine auf das Zentralnervensystem gerichtete, lähmende Wirkung ausgezeichnet ist. Durch Behandlung des Consolidins mit SS. in der Wärme wird Glykose abgespalten, und es entsteht ein aus der alkal. Lsg. durch Chlf. extrahierbares Alkaloid, das *Consolicin*. Es wirkt ähnlich wie das Consolidin, aber dreimal so giftig. (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **41**. 287—90. 27/10. [Juli.] Gieſsen. Pharmakol. Inst.) SIEGFRIED.

W. Koenigs u. **Max Höppner**, *Über einige Derivate der Chinaalkaloide.* Läſst man 1 g Desoxycinchonidin in 2,4 ccm Methylalkohol mit 0,5 g Jodmethyl im Dunkeln 24 Stdn. stehen, so erhält man Krystalle von *Desoxycinchonidinjodmethylat*, $C_{19}H_{22}N_2 \cdot CH_3J$, F. 167—168° unter Bräunung, wl. in k. W. und Chlf., zwl. in Methylalkohol. Versetzt man die Lsg. desselben in verd. Schwefels. mit überschüssiger Natronlauge und läſst einen Tag stehen, so scheidet die Fl. *Methyldesoxycinchonidin*, $C_{20}H_{24}N_2$, aus. Farblose, federfahnenartig gruppierte Nadeln aus A., F. 64—65°, sll. in A., Ä. und Bzl., weniger in Lg. Die alkoh. Lsg. zeigt schwache Rechtsdrehung. Chloroplatinat, $C_{20}H_{24}N_2H_2PtCl_6$. Rotgelbe Kryställchen, die bei 200° schwarz werden, ohne zu schm. Mit Quecksilber-, Kadmium- und Zinkchlorhydrat entstehen krystallisierte Doppelsalze. Die Base spaltet beim Erhitzen mit 20%ig. Phosphorsäure Lepidin ab. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in k. saurer Lsg. entsteht Cinchonins. und N-Methylcincholoipons. Bei weiterer Methylierung durch Erhitzen mit Jodmethyl erhält man *Methyldesoxycinchonidinjodmethylat*, $C_{20}H_{24}N_2CH_3J$. Büschelförmig angeordnete Prismen aus W., zers. sich bei 251°. *Desoxycinchoninjodmethylat*, $C_{19}H_{22}N_2CH_3J$, entsteht in methylalkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Viereckige, dicke Tafeln, F. 176°. Beim Stehen in alkal. Lsg. entstehen Krystalle, die identisch mit Methyldesoxycinchonidin sind. Bei der Reduktion des Hydrojodcinchoninchlorids konnten Dihydrobasen nicht erhalten werden. Dasselbe spaltete bei der Destillation mit Phosphors. Formaldehyd ab. Bei der gleichen Behandlung des freien Hydrojodcinchonins wurde neben etwas β-Isocinchonin eine Base vom F. 213—214° gewonnen, welche wahrscheinlich mit Allocinchonin identisch ist.

Erwärmt man 5 g Cinchen mit 25 ccm Schwefels. 4—5 Stdn., gieſst in W. und neutralisiert, so erhält man *Sulfocinchen*, $C_{19}H_{20}N_2SO_3$. Farblose Prismen aus A., die sich am Licht gelb färben. Färbt sich bei 200° intensiv zinnoberrot und zers. sich bei 280°, unl. in W., ll. in Chlf., h. Bzl. und A. Erwärmt man Sulfocinchen mit verd. Schwefels. einige Stunden, so entsteht *Cinchensulfosäure*, $C_{19}H_{22}N_2SO_3$, die durch das Bariumsalz gereinigt wird. Gelbes Krystallmehl. Das Bariumsalz ist ll. in W. und A. Beim Erhitzen mit Phosphors. spaltet die Cinchensulfos. Lepidin

ab. Das dem Cinchen beigemengte Dihydrocinchen wird von Schwefels. nicht angegriffen. Der SO_3-Rest hat sich also wohl an den im Dihydrocinchen reduzierten Vinylrest angelagert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2355—64. München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) POEHNER.

Wilhelm Koenigs, *Über Derivate des Lepidins.* Löst man 1 g Nitrolepidin u. 2 g geschm. Natriumacetat in 10 ccm Eg. und trägt in die sd. Lsg. 1,8 g Brom in 10 ccm Eg. ein, so erhält man durch Eingießen in W., Übersättigen mit Alkali und Ausäthern *Dibromnitrolepidin*, $C_{10}H_6Br_2N_2O_2$. Glänzende Kryställchen, F. 114—115°, ll. in Ä. und Bzl., wl. in A. und Lg., swl. in W. Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Bleiacetat und Eg. im Rohr auf 150° oder durch mehrstündiges Erhitzen mit Silberacetat in 60%ig. Essigs. auf dem Wasserbad *Nitro-γ-chinolinaldehyd*, $NO_2 \cdot C_9H_5NCHO$. Gelblich gefärbtes Krystallpulver, F. 175°, ll. in Chlf. und Bzl.; wl. in A., W. und Lg. Läßt man einen Überschuß von Brom auf Nitrolepidin einwirken, so bildet sich *Tribromnitrolepidin*, $C_{10}H_5Br_3N_2O_2$. Farblose, glänzende Krystalle aus A., F. 162°, die beim Erhitzen mit Bleiacetat u. Eg. auf 150° eine bromfreie S., wahrscheinlich Nitrocinchonins., umwandelt. Aus den Umsetzungen der Bromnitrolepidine geht hervor, daß dieselben das gesamte Brom in der Seitenkette enthalten. *γ-Chinolyläthanol (Lepidinalkin)*, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, wird dargestellt durch 16—17-stünd. Erhitzen von 2 g Lepidin, 1 g 40%ig. Formaldehydlsg. u. 1 ccm W. im Wasserbade. Der angesäuerte Rohrinhalt wird mit Ä. ausgeschüttelt, dann alkal. gemacht und das nun mit Ä. isolierte Basengemisch durch Dest. mit Wasserdampf von Lepidin befreit. Die ölige Base wird zunächst in das Pikrat verwandelt. Gelbe Nädelchen, F. 155—157°. Aus diesem wird das Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}NO \cdot HCl$, gewonnen. Farblose Krystalle aus A.-Ä., F. 146°, ll. in W. und A. Sublimatlsg. giebt eine schön krystallisierte Doppelverb. Chloroplatinat, $(C_{11}H_{11}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbrote Kryställchen, F. 202° unter Zers. *γ-Chinolylpropandiol*, $C_9H_6N \cdot C_3H_5(OH)_2$. 10 g Lepidin, 9 g 40%ig. Formaldehydlsg. und 3 ccm W. werden im Rohr 32 Stdn. lang im Wasserbad erhalten. Der Inhalt wird durch Ausschütteln in saurer u. alkal. Lsg. mit Ä. gereinigt, in welchem die Verb. kaum l. ist. Schöne farblose Täfelchen aus Essigester, F. 127—129°, ll. in A., Chlf., Bzl. und h. W., wl. in Ä. und Lg. Enthält wahrscheinlich Krystallw. Chlorhydrat, $C_{12}H_{13}NO_2HCl$, F. ca. 172°. Chloroplatinat. Rotgelbe Krystalle aus verd. Salzs., F. 200—202° unter Zers. Pikrat. Blättchen, F. 170—172°. *γ-Chinolylpropandiolmonobromhydrin*, $C_9H_6N \cdot C_3H_5Br(OH)$. 2 g Chinolylpropandiol werden mit 14 ccm Bromwasserstoffs. 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, die Lsg. mit Soda übersättigt und ausgeäthert. Farblose Täfelchen, F. 126—127°, all. in A., Chlf. und Aceton, weniger in k. Bzl., swl. in Lg. Beim Erhitzen auf 110° lagert sich die Verb. in das Bromhydrat einer bromfreien Base ein, die noch näher untersucht werden soll.

Kocht man 2 g Chinolylpropandiol 2—3 Stunden mit 20 ccm Jodwasserstoffs. u. 1 g amorphem Phosphor, so krystallisiert beim Erkalten das *Jodhydrat des γ-Chinolylpropandioldijodhydrins*. Goldgelbe Nadeln aus h. A. F. 188°, unter Zers. Beim Eingießen der Lsg. dieses Salzes in Sodalsg. scheidet sich das freie Dijodhydrin aus und wird aus A. umkrystallisiert. F. 140°, unscharf u. unter Zers. Zus.: $C_{12}H_{11}J_2N$. Aus dem Filtrat von dem zuerst auskrystallisierenden Jodhydrat wird mit Alkali, *γ-Chinolylpropandiolmonojodhydrin*, $C_{12}H_{12}JNO$, erhalten. Fast farblose Krystalle aus Ä., F. 117—119°. Erhitzt man Chinolylpropandiol mit amorphem Phosphor und Jodwasserstoffs. auf 150—160°, so entsteht *γ-Propylchinolin*. Ölige, nach Chinaldin riechende Base. Chloroplatinat, $(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$. Derbe Krystalle aus verd. Salzs. F. 204°, unter Zers. Pikrat, gelbe Nadeln vom F. 172 bis 173°, aus A. Jodmethylat, gelbe Krystalle. F. gegen 173°. Durch 10- bis 11-stünd., ebenso ausgeführte Reduktion entsteht aus Chlorallepidin ein γ-Normal-

propylchinolin, dessen Salze nicht ganz mit den eben beschriebenen übereinstimmen. Ob beide Basen nicht trotzdem identisch sind, ist noch nicht entschieden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2364—76. München. Chem. Lab. der kgl. Akademie der Wissenschaften.) POSNER.

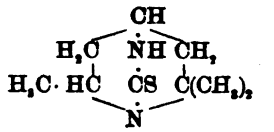
Richard Willstätter, *Abbau des Ecgonins zum Suberon. Zur Geschichte des Nachweises des Kohlenstoffsiebenerringes in den Alkaloiden der Tropinpruppe u. deren stickstofffreien Spaltungsprodukten.* Vf. hebt im Anschluſs an die Arbeiten von BUCHNER, JAKOBI und LINGG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 399. 2004. 2241 u. 2247; C. **98**. I. 839; II. 752. 753) hervor, daſs er schon 1896 auf die Ähnlichkeit der *Isophenylessigsäuren* mit den *p-Methylendihydrobenzoësäuren* oder *Tropilidencarbonsäuren* hingewiesen habe. Den Nachweis des Kohlenstoffsiebenerringes im *Tropin* u. seinen Derivaten hat Vf. durch stufenweisen Abbau der Tropins. geführt. Die Existenz dieses Ringes wird bestätigt durch die *Überführung des Ecgonins in Suberon. Ecgonin* wird zu *Hydroecgonidin* reduziert, dies durch erschöpfende Methylierung nach A. W. HOFMANN in die zweifach ungesättigte *Hydrotropilidencarbonsäure*, $C_7H_9 \cdot CO_2H$, übergeführt. Aus dieser entsteht durch Reduktion dieselbe gesättigte S. $C_7H_{12}CO_2H$, welche die Tropilidencarbonss. durch Wasserstoffanlagerung liefern. Aus dieser entsteht mit Brom und Phosphor eine *α-Bromsäure* (EINHORN u. WILLSTÄTTER, LIEBIG's Ann. **280**. 140) und daraus durch Baryt neben einer (Δ^1) ungesättigten S. eine α-Oxys., $C_7H_{12}(OH) \cdot CO_2H$, die endlich durch Bleisuperoxyd glatt in *Suberon* übergeht.

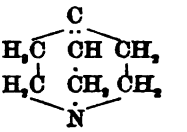
Über die stickstofffreien Spaltungssäuren des Ecgonins, Anhydroecgonins und Hydroecgonins. Die *gesättigte Säure* $C_7H_{13}CO_2H$ (früher *1,4-Äthylcyklopentancarbonsäure*), aus Tropilidencarbonss. u. Hydrotropilidencarbons. durch Reduktion erhalten, ist identisch mit *Cykloheptancarbonsäure* von SPIEGEL, LIEBIG's Ann. **211**. 117. — Von den drei *Cykloheptencarbonsäuren* (früher *Äthylcyklopentencarbonsäuren*) ist die vom F. 50° identisch mit der *Suberencarbonsäure* von SPIEGEL, es ist die Δ^1-S.; die Lage der Doppelbindung in den beiden anderen SS. ist unbekannt, ebenso wie die in der einzig bekannten *Cykloheptadiencarbonsäure*, der *Hydrotropilidencarbonsäure*. Die *p-Methylendihydrobenzoësäuren* oder *Tropilidencarbonsäuren* sind *Cykloheptatriencarbonsäuren*, die vierte ist BUCHNER's *α-Isophenylessigsäure*. Die *β-* u. *γ-Isophenylessigsäure* hält Vf. übereinstimmend mit BUCHNER mit der fl. (*γ*) Tropildencarbons. und der *β*-S. vom F. 55° für identisch.

Hydrotropilidencarbonsäure. Darst. s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 702; C. **97**. I. 985, wird durch A. und viel Na reduziert zu *Cykloheptancarbonsäure*, F. 32°, identisch mit der aus Tropilidencarbons. gewonnenen. Charakteristisch ist das *Amid*, F. 195°; swl. in k. W., ll. in A. — *α-Bromcykloheptancarbonsäure*, $C_7H_{12}Br \cdot CO_2H$, farblose, glänzende Nadeln aus konz. Ameisens., F. 93—94°. Durch Kochen mit Baryt in konz. Lsg. entsteht neben Δ^1-*Cykloheptencarbonsäure* die *α-Oxycykloheptancarbonsäure*, $C_7H_{12}(OH) \cdot CO_2H$; enthält $^1/_2$ Mol. W., das über konz. H_2SO_4 entweicht, sechsseitige, schmale, farblose Täfelchen; F. wasserfrei 79°. Das Ba-Salz ist wl. Durch konz. H_2SO_4 wird CO_2 abgespalten, durch PbO_2 oder Chromsäuremischung Suberon gebildet. — Δ^1-*Cykloheptencarbonsäure*, $C_7H_{11} \cdot CO_2H$. Findet sich in den Mutterlaugen des wl. Ba-Salzes der *α*-Oxys. Unscharf begrenzte, glänzende Blättchen aus verd. A., F. 49—51°. — Das *Amid* ist bis auf eine Schmelzpunktsdifferenz (130 bis 131° statt 134—135°) ganz übereinstimmend mit dem der früher als Δ^1-Äthylcyklopentencarbons. bezeichnten S. — *Suberon*, $C_7H_{12}O$, wird direkt aus dem wl. Ba-Salz durch Ansäuern mit verd. H_2SO_4, Einleiten von Dampf und Eintragen von PbO_2 unter CO_2-Entw. in leidlicher Ausbeute und groſser Reinheit gewonnen. Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl, Kp. 178,5—179,5° (korr.); wl. in W., leichter l. in SS. Identifiziert durch die *Dibenzalverbindung* (F. 107—108°), das *Semicarbazon* (F. 163

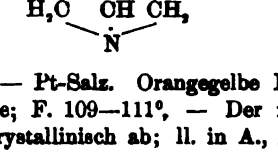
bis 164°) und die Oxydation zu Pimelins. (F. 104—105°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2498—2508. 24/10. [12/10.] München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) RASSOW.

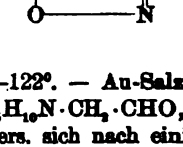
R. Stoermer, *Zur Bildung kondensierter Kerne mit Paraverkettung.* Die Möglichkeit, daſs Verbb. mit Paraverkettungen in der Art, wie sie HARRIES (LIEBIG's Ann. **294**. 336; C. **97**. I. 336) in der von ihm aus Aminotrimethylpiperidin erhaltenen und gemäſs I. formulierten Substanz voraussetzt, existenzfähig sind, ist bekanntlich von LADENBURG Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1586. 3043; C. **97**. II. 360. **98**. I. 399)

I. 

II. 

und FEIST (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1982; C. **97**. II. 759) bestritten worden; im gleichen verneinenden Sinne glaubt sich jetzt auch der Vf. aussprechen zu sollen, da der weiter unten beschriebene Piperidoacetaldehyd bei der Einwirkung von Kondensationsmitteln ($ZnCl_2$ in Eg., Na-Äthylat) in Aldehyd und Piperidin gespalten wurde, statt die Körper II. oder III. durch Wasserabspaltung zu ergeben. — Nach Versuchen von **Schneider** liefert das Piperidoacetal von STOERMER und BURKERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 2016. **28**. 1247; C. **94**. II. 382. **95**. II. 137) beim dreiviertelstündigen Erwärmen mit einem groſsen Überschuſs von Salzs. das Chlorhydrat des *Piperidoacetaldehyds*, $C_7H_{13}ON \cdot HCl$, in luftbeständigen, weiſsen Krystallen

III. 

IV. 

vom F. 103°. — Pt-Salz. Orangegelbe Nadeln; F. 121—122°. — Au-Salz. Kleine gelbe Krystalle; F. 109—111°. — Der freie Aldehyd, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CHO$, scheidet sich aus Ä. krystallinisch ab; ll. in A., Ä.; kl. in W.; zers. sich nach einiger Zeit. Mit salzs. Hydroxylamin entstand eine *Verb.* $C_7H_{14}ON_2$, welche als eine Art inneres Salz der Formel IV aufgefaſst wird; weiſse Flocken aus A. + Ä.; F. 135—136°; sll. in W., A., unl. in Ä., $CHCl_3$. — Das Semicarbazon des Piperidoacetaldehyds ist eine starke Base und schm. bei 76° (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2541—43. 24/10. [Oktober]. Rostock.) STELZNER.

T. H. W. Idris, *Bemerkungen über konzentriertes Citronenöl.* Auſser Limonen, Citral, Citronellal und einer kleinen Menge eines nicht flüchtigen Bestandteils enthält das Citronenöl, wie Vf. vorläufig mitteilt, zu etwa 4% eine oder einige Substanzen, die schwerer wie Terpen sind. — Reines Citronenöl erleidet, wahrscheinlich durch eine Umwandlung des Terpens, in Berührung mit kohlens. W. eine rasche Veränderung und ist daher zur Darst. von Limonaden wenig geeignet. Vf. vermeidet diesen Übelstand dadurch, daſs er 90% des Citronenöls bei einer Temperatur unter 100° im Vakuum abdestiliert, dann die Dest. unterbricht und den Rückstand (D. 0,902—0,905), der beim Erkalten ein weiſses Sediment und beim Vermischen mit 90%igem A. einen weiſsen, flockigen Nd. bildet, zweckmäſsig mit Wasserdampf übertreibt. Er erhielt so in einer Ausbeute von 6—7% ein mattgelbes Öl von reinem Citronenaroma, das ein vom Citral sehr verschiedenes Prod. darstellt. Aus dem Umstand, daſs das gröſstenteils aus Terpen bestehende, eigentlich wertlose Vakuumdestillat zu $^1/_3$ des Citronenölpreises willige Abnehmer fand, schlieſst Vf., daſs aus diesem Prod. durch Vermischen mit Citral aus Lemongrasöl ein künstliches Citronenöl hergestellt wird, das allen Anforderungen der B. P. genügt und daher als Kunst-

prod. nur nach Ausführung des oben erwähnten Trennungsverf. durch das Aroma des Rückstandes erkannt wird. Dasselbe gilt vom Orangenöl. (Pharm. Journ. **61**. 161—62. 13/8. British Pharmaceut. Conference at Belfast.) DÜSTERBEHN.

John C. Umney u. R. S. Swinton, *Ein neuer Bestandteil des Citronenöls.* Ein durch Fraktionieren des natürlichen Citronenöls im Vakuum hergestelltes, sogen. konz. Citronenöl, frei von Stearopten und harzigen Prodd. besitzt einen anderen Geruch, wie ein durch Mischen von Citral und Citronellal dargestelltes künstliches, konz. Öl, woraus Vff. schlossen, daſs noch ein neuer, unbekannter riechender Bestandteil im Citronenöl enthalten sein müsse. Sie destillierten 2000 ccm Citronenöl im Vakuum bis auf 200 ccm ab, behandelten den Rückstand mehrfach mit einer 30%igen Natriumbisulfitlsg. und fanden, daſs eine beträchtliche Menge des Öles nicht in Rk. trat, das jetzt einen an Geranylacetat erinnernden Geruch besaſs. Die weiteren Verss. der Vff. bestätigen das V. von etwa 1,2—1,4% *Geranylacetat* in Messina- u. Palermocitronenöl. (Pharm. Journ. **61**. 196. 13/8. British Pharmaceut. Conference at Belfast.) DÜSTERBEHN.

E. J. Parry, *Notiz über Eucalyptusöl.* Das Öl von Eucalyptus toxophleba, des York-Gummibaums, zeigt einen unangenehmen, beim Einatmen zum Husten reizenden Geruch. $D^{15,5}$. 0,8828; schwach rechtsdrehend (etwa 5° im 100-Millimeterrohr). Von 168—171° destillierten 68%, von 171—176° 14%, von 176—182° 2%, von 182—87° 8%, Rückstand 8%. Durch H_3PO_4 wurde das Öl sirupartig. Die erste Fraktion war fast frei von Cineol, während die zwischen 176—182° sd. Fraktion fast ganz aus Cineol bestand. Das Öl enthält insgesamt etwa 15, sicher nicht mehr wie 20% *Cineol.* Vf. wies ferner *Phellandren* und die Ggw. von Aldehyden oder Ketonen nach, konnte aber Amylalkohol nicht auffinden. (Pharm. Journ. **61**. 198. 13/8. British Pharmaceut. Conference at Belfast.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

E. Saville Peck, *Bemerkungen über Ferrum reductum B. P. 1898.* Bei der Unters. einer Anzahl Proben von Ferrum reductum verschiedener Provenienz ergab sich folgendes: Die Proben von silbergrauer Farbe enthielten am meisten freies Fe. Bei der Behandlung mit HCl blieb bei allen Proben ein unl. Rückstand von C u. SiO_2; der entweichende H roch nach KW-stoffen und färbte feuchtes Bleipapier mehr oder weniger stark dunkel, ohne jedoch in den meisten Fällen den Geruch des H_2S erkennen zu lassen, da dieser durch den der KW-stoffe verdeckt wurde. Neun von 12 Proben enthielten Spuren von As, fünf solche von Alkaliverbb. Die genau nach der Methode der 1898er B. P. ausgeführten Wertbestimmungen lieferten erst dann gut übereinstimmende Resultate, wenn die Ausführung unter gewissen, bei analytischen Arbeiten üblichen Kautelen und u. a. bei Verwendung k., anstatt h. Kupfersulfatlsg. stattfand. Später wurde zweckmäſsig die Oxydation der $FeSO_4$-Lsg. anstatt mit $K_2Cr_2O_7$ unter Benutzung von Kaliumferricyanidlsg. als Indikator durch $KMnO_4$-Lsg. vorgenommen. Vf. erhielt bei 12 Proben Werte, die zwischen 41,66 und 88,67% an freiem Fe schwankten, von denen fünf die Forderung der 1898er (75%) und sechs die der 1885 er B. P. übertrafen.

Von den vergleichsweise auf ihre Brauchbarkeit geprüften, weiteren Methoden gab die folgende ebenfalls gute Resultate: 0,556 g Ferr. reduct. wurden mit einer Lsg. von 2,5 g $HgCl_2$ in 50 ccm W. übergossen und der Kolben unter häufigem Umschütteln 1 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten und Filtrieren wurde das Filtrat auf 100 ccm aufgefüllt, 10 ccm derselben mit dem gleichen Volum verd. H_2SO_4 versetzt und durch $^1/_{10}$ N.-Permanganatlsg. titriert. Die Resultate der $CuSO_4$-Methode waren immer etwas höher, als die des $HgCl_2$-Verf., doch konnte Vf. den Grund hierfür nicht sicher angeben.

Zum Schluſs fordert Vf. eine gröſsere Sorgfalt bei der Darst. des Ferr. reduct., ferner daſs die Menge des in HCl unl. Rückstandes 1% nicht übersteige, u. wünscht die Aufnahme von Prüfungsvorschriften auf H_2S, Alkaliverbb. und As, sowie einiger Modifikationen in der Wertbestimmungsmethode. (Pharm. Journ. **61**. 159—61. 13/8. British Pharmaceut. Conference at Belfast.) DÜSTERBEHN.

E. C. C. Stanford, *Thyroglandin.* Die vielfach nach der Verabreichung frischer oder getrockneter Schilddrüse beobachteten, unangenehmen Nebenwirkungen haben zur Darst. verschiedener Präparate aus dieser Drüse geführt. Das wirksamste ist das BAUMANN'sche Thyrojodin, doch stellt es nicht die Gesamtmenge der wirksamen Bestandteile des Organs vor. Der Liquor Thyroidei der B. P., ein glycerin- u. phenolhaltiges, wss. Extrakt. enthält wiederum nicht das gesamte Thyrojodin der Drüse. Die Schilddrüse enthält zwei wichtige Grundstoffe, die beide Jod, Thyrojodin und Jodoglobulin führen, welch letzteres bei den meisten der bis jetzt gebräuchlichen Darstellungsverfahren des Thyrojodins gänzlich zerstört wird. Beides, das Thyrojodin und Jodoglobulin ist jedoch in dem vom Verfasser auf folgende Weise dargestellten Thyroglandin enthalten: Vom Fett befreite Schilddrüsen werden zerschnitten, zweimal mit dem 4—5fachen Gewicht kalten Wassers je 24 Stunden maceriert und die so gewonnene Fl. bei 212° zur Trockne verdampft. Das Prod., etwa 17% der rohen Drüse, ist Jodoglobulin, das einige Salze in geringer Menge enthält. Den Macerationsrückstand kocht man darauf mit einer Ätznatronlsg., die im Verhältnis zur ursprünglichen Drüse 1% NaOH enthält, 1 Stunde lang, filtriert die erkaltete Fl., neutralisiert sie genau mit HCl u. dampft sie bei 212° F. zur Trockne. Die pulverisierte, das gesamte Thyrojodin und etwas NaCl enthaltende M., deren Gewicht etwa 8% der Drüse beträgt, wird mit dem obigen Jodoglobulin gemischt. Diese Mischung trägt den Namen „*Thyroglandin*"; es wird in einer Ausbeute von 25% der Drüse erhalten. Seine Dosis ist, da der Trockenrückstand des frischen Organs etwa 29—30% beträgt, etwas kleiner, als die des Thyroideum siccum der B. P. 8,6 grains Thyroglandin entsprechen etwa einer Drüse, deren durchschnittliches Gewicht zu 33 grains gerechnet. Zum Schluſs folgt eine Kritik der Darstellungsverff. verschiedener anderer Schilddrüsenpräparate. (Pharm. Journ. **61**. 166—67. 13/8. British Pharmaceut. Conference at Belfast.) DÜSTERBEHN.

H. A. D. Jowett, *Die Eigenschaften und Prüfungsmethoden der offizinellen Hypophosphite.* Vf. bespricht die bisher gebräuchlichen Bestimmungsmethoden für Hypophosphite und deren Unzulänglichkeit. Vorverss. mit reinem Na-Hypophosphit, gewonnen durch Umkrystallisieren des Handelsprod. aus A., lange, durchsichtige Prismen + H_2O, die unzers. bei 110° getrocknet und ebenfalls ohne Zers. mit luftfreiem W. gekocht werden konnten, bewiesen, daſs sowohl die $KMnO_4$-Methode der U. S. P., als auch die HgCl-Methode unbrauchbar sind. Hingegen liefert das auf der Oxydation des Hypophosphits zu Phosphat mittels $KClO_3$ + HCl beruhende Verf. gute Resultate. Das im Handelsprod. vorkommende Phosphit, welches nach dieser Methode ebenfalls oxydiert u. als Phosphat mit in Rechnung gesetzt wird, entfernt Vf. vorher wie folgt: 0,3 g des getrockneten, käufl. Salzes werden in 10 ccm W. gel., 3 ccm einer 10%igen Bleiacetatlsg. hinzugegeben und die Mischung 12 Stdn. der Ruhe überlassen. Darauf wird filtriert, der Nd. ausgewaschen, im vereinigten, angesäuerten Filtrat das Pb durch H_2S entfernt, von neuem filtriert, gewaschen und die Filtrate auf ein kleines Volum eingedampft. Zwecks Hypophosphitbestimmung fügt man jetzt zur Fl. 5 ccm HCl und 1 g $KClO_3$, erhitzt gelinde $^1/_2$ Stde., konz. die Fl. auf etwa 20 ccm und bestimmt das Phosphat nach einer für das betreffende Salz geeigneten Methode. Andere Verunreinigungen werden wie üblich nachgewiesen, Chloride durch $AgNO_3$ nach vorausgegangenem fünf minutenl. Kochen der Lsg. mit HNO_3, das weitere 5 Min. fortgesetzt wird, wenn die B. eines Nd. erfolgt. — K-Hypophos-

phit ist wasserfrei; im übrigen gilt das beim Na-Salz Gesagte. — Ca-Hypophosphit wird aus seiner mittels Bleiacetat phosphitfrei gemachten, wss. Lsg. durch A. in silberfarbenen Flocken gefällt, l. in 6,43 Teilen W. von 20°, läfst sich ebenfalls ohne Zers. auf 100° erhitzen und mit luftfreiem W. kochen; beim Eindampfen seiner wss. Lsg. unter gewöhnlichem Druck tritt jedoch geringe B. von Phosphit ein. — Ba-Hypophosphit, wie Ca-Hypophosphit. — Mn-Hypophosphit, gewonnen durch Einw. von Mangancarbonat auf freie unterphosphorige S., krystallisiert aus h., wss. Lsg. + H_2O. — Eisenhypophosphit, offizinell nur in der U. S. P., kann erhalten werden durch doppelte Umsetzung entweder von $FeSO_4$ mit Ca-Hypophosphit und Eindampfen des Filtrats und ist dann ein Gemisch von Ferro- und Ferrihypophosphit mit Phosphit und $CaSO_4$ oder eines l. Ferrisalzes mit einem Hyphosphit, Waschen und Trocknen des Nd. und besteht dann gröfstenteils aus Ferrisalz mit den betreffenden Verunreinigungen. Die Wertbestimmung kann hier nur auf indirektem Wege nach der oben erwähnten Methode ausgeführt werden.

Vf. hat dann nach seiner Methode je 5 Handelsmarken von Na-, K-, Ca- u. Fe-Hypophosphiten, von denen je zwei englischen und je drei amerikanischen Ursprungs waren, untersucht und analysiert. Vf. fordert bei einer Neubearbeitung der B. P. eine vollständige Änderung der die Hypophosphite betreffenden Abschnitte, Normierung eines Mindestgehalts an Hyphosphit, und zwar für die Ca- und Ba-Salze auf 98%, für die Na- und K-Salze auf 96% und für das Ferrisalz auf 95% u. empfiehlt ferner die Ansprüche auf Reinheit dergestalt zu steigern, dafs metallische Verunreinigungen und Chloride keinesfalls, die übrigen Verunreinigungen, wie Ca-Sulfat, Phosphat und Carbonat nur in bestimmten Grenzen vorhanden sein dürfen. Eine vereinfachte Wertbestimmung des Na-Hypophosphits z. B. könnte in der Weise ausgeführt werden, dafs man zu einer Lsg. von 1 g getrockneten Salzes in 10 ccm W. 9 ccm einer 1%igen Bleiacetatlsg. hinzufügt u. das Ganze nach ½ Std. filtriert. Das Filtrat soll bei weiterem Zusatz von Bleiacetat klar bleiben, was einem Gehalt von 96% Hypophosphit entspricht. (Pharm. Journ. **61**. 171—76. 13/8. London. Wellcome Research Labor. [British Pharmaceut. Conference at Belfast.]) DÜSTERBEHN.

Karl Dieterich, *Zur Wertbestimmung aromatischer Wässer*. Von den künstlichen, durch Mischen alkoh. Öllsgg. mit W. hergestellten Wässern unterscheiden sich die natürlichen durch Dest. gewonnenen dadurch, dafs sie aufser den äth. Ölen auch noch andere mit Dampf flüchtige Stoffe, wozu namentlich die sog. „Pflanzenwachse“ zu rechnen sind, enthalten. Vf. hat solche Wachsarten von den Destillationswässern verschiedener Drogen, wie Kamillen, Lindenblüten, Hollunder, Melisse, Pfefferminze, gesammelt. Dieselben gehen bei der Dest. zuletzt über u. hatten auch nach wiederholtem Reinigen aus A. einen für die betr. Pflanze charakteristischen Geruch. Es genügt demnach für die Wertbestimmung solcher Wässer nicht nur die übliche RANWEZ'sche Bestimmungsmethode des äth. Öles, sondern die anderen Stoffe müssen auch berücksichtigt werden. (Pharm. Centr.-H. **39**. 772—74. 28/10. Helfenberg.) v. SODEN.

Neue Arzneimittel. *Lanoform* ist eine Bezeichnung für verschiedene Präparate, welche eine Verb. von Formaldehyd mit Fettkörpern (Lanolin?) zur Grundlage haben und 1% wirksamen Formaldehyd enthalten sollen. — *Orthoform neu* ist im Gegensatz zu „Orthoform“ (vergl. EINHORN und HEINZ, Münch. med. Wchschr. **44**. 931; C. **97**. II. 673) *m-Amido-p-oxybenzoësäuremethylester*. — *Oculin* soll der Glycerinextrakt des Corpus ciliare und des Glaskörpers der Augen des Ochsen sein u. dürfte mit dem MERCK'schen Extrakt Corporis ciliaris im wesentlichen identisch sein. — *Serum mit Arzneikörpern*. Normales Serum, also eine von Fibrin befreite Blutfl., von gesunden Haustieren, z. B. der Ziege, übt, direkt in die Blutbahn eingeführt, eine günstige Wirkung auf die Ernährung aus. Solches Serum kann auch nach

Berlioz als Aufnahmemittel für Arzneistoffe dienen. So ist *Seroguajakol* eine Verb. von Serum mit Gujakolphosphit, das *Seroarsenik* eine solche mit arsenige. Na. — *Serum gegen Maul- und Klauenseuche* wird nach einem Verf. von Prof. Löffler (Farbwerke Höchst) aus den sich bei der Überimpfung der Maul- und Klauenseuche auf Schweine bildenden Bläschen gewonnen und soll für ein Jahr immun machen. (Pharm. Ztg. **43**. 769. 26/10.) v. Soden.

H. Haefelin, *Über Sterilisation pharmazeutischer Präparate und Nahrungsmittel.* Vf. macht auf den Sterilisierapp. von J. Weck (Öflingen bei Säckingen in Baden) zur Konservierung von Nahrungsmitteln, Fruchtsäften etc. aufmerksam. Dieser App. besteht aus einem Blechkochtopf, worin sich ein Gestell befindet, auf welches die zur Aufnahme der Konserven dienenden Gläser zu stehen kommen. Das Gestell verhindert, daſs die Gläser den Boden des Kochtopfes berühren, u. hält auſserdem mittels einer Feder die Deckel der Gläser fest. Der obere Rand der Gläser ist oben abgeschliffen, ebenso der untere Rand des Glasdeckels. Die Dichtung erfolgt mittels zwischengelegten Gummiringes durch Luftdruck. Die Sterilisation geschieht durch den im Kochtopf entw. Wasserdampf. (Pharm. Ztg. **43**. 777. 29/10.) v. Soden.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. W. Clarke, *Die alkalische Reaktion einiger natürlicher Mineralien.* Fein gepulverte Proben wurden mit phenolphtaleïnhaltigem W. in Gefäſsen behandelt, die das W. nicht färbten. Der Grad der nach bestimmter Zeit auftretenden Rotfärbung ergab etwa die folgende Reihenfolge der Alkalinität der Mineralien: Muskowit, Lepidolith, Laumontit, Skapolith, Stilbit, Chabasit, Leucit, Heulandit, Nephelin, Orthoklas, Oligoklas, Phlogopit, Thomsonit, Albit, Spodumen, Ägirin, Cancrinit, Sodalith, Natrolith, Pektolith, Apophyllit. Die alkal. Rk. der letztgenannten Mineralien ist so stark, daſs die Rk. auch in der Vorlesung demonstriert werden kann. Von Gesteinen geben Granit und Hornblendegabbro keine, Rhyolith, Trachyt, Leucitbasalt, Feldspatbasalt und Diorit eine schwache, Granitit, Gneis, Phonolith, Diabas und Camptonit eine deutliche alkalische Rk. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 739—42. Oktober.) Bodländer.

Chas. L. Reese, *Petroleumeinschluſs in Quarzkrystallen.* Die Krystalle stammen vom Diamond bei Guntersville, Marshall-County, Alabama. Sie sind gut ausgebildet u. völlig durchsichtig. Ein Einschluſs hat den längsten Durchmesser 2,3 mm den kürzesten 1,8 mm u. die Dicke 1 mm. Der Hohlraum, in dem die Einschlüsse liegen, ist von Flächen begrenzt, die den äuſseren Rhomboederflächen parallel liegen. Erhitzt man den Krystall in h. W., so verteilt sich der Flüssigkeitstropfen so an den Wänden des Hohlraums, daſs in der Mitte eine kugelförmige Libelle zurückbleibt. Die Fl. hat die gelbgrüne Fluoreszenz des Petroleums. Wenn man Krystalle desselben Fundorts zwischen Filtrierpapier zerdrückt, so erkennt man die Ggw. von Petroleum an dem Geruch, den Flecken auf dem Papier und der rufsenden Flamme. Petroleum kommt in der Nähe des Fundortes vor. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 795—97. Oktober.) Bodländer.

A. Bodmer-Beder, *Über Olivindiabase aus dem Plessurgebirge, Graubünden. Mit vier Tafeln und 31 Figuren.* Die untersuchten Diabase lassen sich von aufsen nach dem Kern fortschreitend in folgende Gruppen ordnen: 1. Vitrophyrische, resp. olivinporphyrische und sphärolithische Diabase oder Randdiabase, die wesentlich nur Olivine als Einsprenglinge aufweisen. 2. Diabasophite, eigentlich ophitisch intersertal porphyrisch mit Tholeiittypus, mit Feldspat, Olivin, feinkörnigem Augit in einer bis auf den Olivin vollkommen gleich zusammengesetzten Grundmasse. 3. Hypidiomorph-

körnigen oder Kerndiabas mit Feldspattafeln, isometrischen, unregelmäfsig ausgebildeten Olivinen, wenig Augiten und einer zur Mesostasis herabgesunkenen schlackig-braunen Grundmasse. Diese drei Spezies sind durch Übergänge verbunden. Was die Gemengteile anlangt, so ist Olivin bereits intratellurisch ausgeschieden, Augite u. Feldspäte wurden erst in der Effusivperiode gebildet, und zwar dauerte die B. der letzteren noch an, als die Augite bereits fertig waren. Accessorisch sind: Ilmenit, Magnetit, Pyrit, selten Apatit und als Einschluſs im Olivin Spinelle. Die Diabase sind reich an Variolen (konkretionär angeordnete Feldspatfasern mit Ilmenit-Leukoxenschale) und Vakuolen, welche mit Albit, Quarz, Calcit, Epidot, Chloritserpentin u. einem Titanat angefüllt sind. Auf Klüften erscheinen Albit, Aktinolith, Prochlorit u. Quarz. (N. Jahrb. f. Mineral. 12. Beilageband 238—266 Zürich.) HAZARD.

L. Milch, *Beiträge zur Kenntnis der granitischen Gesteine des Riesengebirges.* Der Granit des Riesengebirges ist normaler Granitit oder Biotitgranit, Hornblende ist in ihm selten und stets spärlich. Die Struktur ist hypidiomorph-körnig, gewöhnlich aber durch hervortretende Kalifeldspate porphyrähnlich, Neigung zu frühzeitiger Ausscheidung des Quarzes führt zu panidiomorph-körniger, resp. poikilitischer Struktur. Echt porphyrische Gesteine stellen eine Strukturfacies dar und erscheinen als geologisch nicht differenzierte Teile des Massivs, aber auch als endomorphe Kontaktb., als gangartige Schlieren und als seitherige sogen. Ganggranite. Die chemische Zus. reiht den Granitit unter die granito-dioritischen Magmen und ist trotz der äuſseren Verschiedenheiten überraschend gleichartig. Als Konstitutionsfazies treten im Granitit auf: 1. Kieselsäurereichere Gesteine, teils granitisch, teils aplitisch oder granitporphyrisch aussehend, charakterisiert durch mehr oder weniger hervortretende panidiomorphe, wesentlich körnige, poikilitische und schriftgranitische Anordnung und Zurücktreten der farbigen Gemengteile und des Plagioklases. Der Entstehung nach zerfallen diese Gesteine in 2 Gruppen: ziemlich früh abgespaltene MM., welche groſse Gebirgsteile zusammensetzen und etwa dem Granitit gleichalterig sind und anderseits jüngere Gesteine (Ganggranite und Pegmatite), welche den beim Auskrystallisieren übrig gebliebenen sauren Rest des Magmas darstellen. Beide Gesteinsreihen sind mit dem normalen Granitit chemisch und strukturell durch Übergänge verbunden. 2. Kalkreichere, zu den Dioriten hinüberführende Gesteinsteile, wie das seither als Syenit bezeichnete, ziemlich kalkreiche, typisch hypidiomorph-körnig struierte Gestein vom Bärenstein bei Buschvorwerk (Schmiedeberg). Analyse 9. — 3. An zweiwertigen Metallen reiche, zu den Lamprophyren hinüberführende Gesteinsteile ohne geologische Selbständigkeit (basische Konkretionen, dunkle Schlieren). Struktur und Zus. entspricht hier in den typischen Fällen vollständig den geologisch selbständig auftretenden Hornblendekersantiten, doch entstehen durch Eintritt von Kiesels., von beträchtlichen Mengen des Alkalithonerdekernes zahlreiche Übergänge zum normalen Granitit. (Analyse 10: lamprophyrisches Gestein von den Höhen westlich von Arnsdorf.) Verwandter Entstehung, aber anderer Zus. sind biotitreiche, von dem Hauptgestein nicht scharf abgegrenzte Gesteinsteile aus der sauren Konstitutionsfazies (4), die mit typisch lamprophyrischen Gesteinen (10) zusammen auftreten, sich von diesen jedoch durch ihre Grobkörnigkeit, ihre granitähnliche Zus. und ihre typisch hypidiomorph-körnige Struktur unterscheiden (Analyse 11). Der Biotit des Granitites (12) u. der der dunklen Schlieren (13) sind annähernd gleich zusammengesetzt (12 Schneekoppe, 13 Höhen westlich von Arnsdorf). — 4. Thonerdereiche Gesteinsteile im Pegmatit von Rabenfelsen bei Wolfshau, die sich durch Korundführung auszeichnen und sich ausschlieſslich aus Korund, Kalifeldspat, Kaliglimmer, an einigen Stellen mit Biotit vergesellschaftet, aufbauen und wesentlich den Kern $KAlSiO_5$ enthalten. Die korundführenden Sphäroide mit einer zum gröſsten Teil aus Biotit bestehenden Schale sind als abgespaltene Schlieren zu betrachten, bei denen die Krystallisation von auſsen

nach innen vorgeschritten ist. — Analysen: 1. Granitit vom Fuſs des Koppenkegels mit annähernd hypidiomorph-körniger Struktur. 2. Granitit, Abruzzen, westlicher Bruch, porphyrische Struktur (granitporphyrische Strukturfazies). 3. Granitit oberhalb der Buche bei Schmiedeberg, granitporphyrische Strukturfazies, porphyrisch-poikilitische Struktur (Ganggranit*). 4. Granitischer, annähernd hypidiomorpher Typus der Höhen westlich von Arnsdorf. Struktur hypidiomorph, porphyrähnlich (Granitit). 5. Aplitischer, panidiomorpher Typus. Bolzenschloſs, halbe Höhe von Jannowitz aus. Struktur

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	72,81	15,22	1,88	1,40	2,77	1,10	1,54	2,10	1,66	100,48
2.	72,37	15,18	1,75	0,71	2,01	1,54	3,54	2,12	1,11	100,33
3.	72,92	17,77	0,20	1,09	2,17	0,79	2,65	1,24	1,35	100,18
4.	74,65	12,64	2,26	0,85	2,12	1,01	2,37	3,41	1,14	100,45
5.	76,13	12,44	0,74	—	3,25	0,83	1,50	3,34	1,52	99,75
6.	77,35	13,16	0,73	0,78	1,09	0,99	2,35	2,67	1,40	100,52
7.	75,21	12,15	1,74	0,38	1,23	0,89	4,25	2,88	0,92	99,65
8.	75,27	13,98	1,90	1,00	2,16	1,44	2,01	1,54	0,91	100,21
9.	61,40	19,98	1,28	4,08	4,43	3,67	1,33	2,21	1,44	99,82
10.	56,31	20,83	4,13	1,87	7,54	4,91	1,07	1,85	1,23	99,74
11.	63,06	18,01	2,48	1,91	2,72	4,55	3,88	2,01	2,20	100,22
12.	40,38	15,40	5,26	7,73	—	19,87	7,11	1,80	1,68	99,23
13.	39,66	14,26	4,01	8,10	—	20,48	7,99	2,60	2,04	99,14.

panidiomorph, untergeordnet poikilitisch (gemeinkörniger Granit). 6. Aplitischer, poikilitischer, bis schriftgranitischer Typus. Wand der groſsen Schneegrube. Struktur poikilitisch, an schriftgranitische Anordnung anklingend (feinkörniger Granit). 7. Panidiamorpher, porphyrähnlicher bis granitporphyrischer Typus. Abruzzen bei Cunersdorf, westlicher Bruch. Struktur panidiomorph und poikilitisch, teils schriftgranitisch, porphyrähnlich bis porphyrisch (Granitit). 8. Schriftgranitischer Typus. Grünbusch bei Hirschberg. Struktur schriftgranitisch und panidiomorph (Ganggranit). Herz, Analytiker. (N. Jahrb. f. Mineral. 12. Beilageband, 115—237. Breslau.) Hazard.

A. K. Dambergis, *Chemische Analyse einer neuen Heilquelle zu Ädipsos.* Die Heilquellen an der Südküste des Nordwestendes von Euböa sind seit alten Zeiten bekannt. Vf. fand 1889, daſs dieselben den starken h. Soolquellen angehören, und konnte 1894 die durch das lokrische Erdbeben hervorgerufenen neuen Quellen untersuchen. Im Juni dieses Jahres nun konstatierte Vf., daſs die neuen Quellen fast sämtlich nebst einigen der alten verschwunden waren, dagegen war man mit einem wegen Brunnenwassers niedergebrachten Bohrloch im Hofe des Gasthauses Tombazi in Ädipsos auf Mineralwasser gestoſsen, das in Athen unter Mithilfe von T. Comninos untersucht wurde. Temperatur 42,6° C. D^{15}. 1,0204. Ein Liter des W. lieſs bei 160° 30,193 g feste Bestandteile zurück, von denen der l. Teil 24,258 g, der unl. 0,935 g betrug. Es ist angegeben unter 1. der Gehalt von 1 l des W., unter 2. die Zus. des l. Teiles eines Liters und unter 3. die des unl. Teiles eines Liters in Grammen.

	Cl	CaO	MgO	SO_3	CO_2	NaCl	KCl	SiO_2	Fe_2O_3	Br
1.	17,370	2,119	0,501	0,883	0,531	—	—	—	—	—
2.	—	1,728	0,480	0,550	—	23,893	0,670	—	—	0,037
3.	—	0,389	0,015	0,338	0,135	—	—	0,050	0,008	—

Nach diesen Resultaten entspricht die neue Quelle vollständig den alten, wird also auch dieselbe Heilkraft besitzen. (Österr. Chemiker-Ztg. 1. 357—58.) Hazard.

*) Zwischen Klammern ist von hier an die seitherige Bezeichnung beigesetzt.

Technische Chemie.

de Chalmot, *Darstellung von amorphem Silicium.* (Am. Pat.) Reduziert man SiO_2 oder Silikate bei Anwesenheit von Kupfer, so bildet sich eine krystallinische Verb. von freiem Cu, freiem, krystallisiertem Si und von einem Kupfersilicid der Formel Cu_2Si. Behandelt man diese Legierung mit SS., so geht der größte Teil des Kupfers, wenn nicht alles, in Lsg., u. das mit demselben verbundene Silicium bildet SiO_2, während das freie Silicium unverändert zurückbleibt und von der Kieselsäure durch HF getrennt werden kann. Obige Cu-Si-Legierung hat im Durchschnitt die Zusammensetzung: Kupfer: 70,05%; Eisen: 0,87%; freies Silicium: 19,21%; gebundenes Silicium: 10,10%. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verf., das gestattet, das mit Cu verbundene Si möglichst vollkommen in freiem Zustande abzuscheiden, da es $^1/_3$ des Gehaltes an Si ausmacht. Zu dem Zwecke wird die fein gepulverte Verb. mit einer auf den Cu-Gehalt berechneten Menge gepulverten Schwefels gemischt und auf 250—300° C. erhitzt. Bei dieser Temperatur vereinigt sich der Schwefel mit dem Kupfer, u. der größte Teil des mit demselben verbunden gewesenen Siliciums scheidet sich in Form eines schwarzbraunen, amorphen Pulvers ab. Bei Anwendung von zu wenig Schwefel bleibt ein Teil des Cu noch an Si gebunden; nimmt man zu viel, so bildet sich in geringer Menge eine Schwefelsiliciumverb. Man kann den Schwefel der Cu-Si-Legierung sowohl in dem Verhältnisse zusetzen, daß sich Cu_2S bildet, als auch, daß CuS entsteht. In letzterem Falle tritt, wie auch bei Anwendung höherer Temperaturen, stets ein geringer Prozentsatz von Schwefelsilicium auf. Bei einer Reihe von Verss. hat der Erfinder nach seinem Verf. genau die theoretische Menge Si erhalten. Er behandelt das Gemenge von Schwefelpulver und freiem Silicium mit verd. HNO_3, die die Cu- u. Si-Verbb. unter B. von H_2S löst. Unveränderter Schwefel wird durch Schütteln des Rückstandes mit CS_2, und SiO_2 durch Digerieren mit HF entfernt. Der dann bleibende Rückstand ist ein Gemenge von amorphem und von krystallinischem, in der Legierung schon enthaltenem Silicium. (Z. f. Elektrochemie **5**. 200—1.) ARENDT.

A. Le Chatelier und **P. Chapuy**, *Über die Färbungen der Email im Scharffeuer des Porzellanofens.* Folgende Beispiele der Zus. einiger Glasuren werden angegeben:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	BaO	K_2O	Na_2O	Bo_2O_3	ErO	ZnO
Erbiumblau . . .	42,5	8,8	1,5	26,0	0,5	1,7	5,4	13,7	—
Erbiumgrün . . .	31,5	6,2	4,9	—	0,4	0,9	—	9,4	48,8
Erbiumrot . . .	60,8	11,6	1,1	18,5	0,7	1,9	—	5,3	—

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	SrO	K_2O	Na_2O	NeO	BaO	Bo_2O_3
Neodymviolett . .	59,9	10,8	2,0	11,8	0,7	1,8	1,3	—	—
Neodymblau . .	63,5	11,8	1,4	17,3	0,6	1,3	4,2	—	—
Neodymgrün . .	47,3	9,3	1,3	—	0,5	1,8	5,8	27,9	6,0

(C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 433—36. 19/9.) HESSE.

Robert Meldrum, *Organische Substanz in gebrannten Thonwaren bei hohen Temperaturen.* Auf porösen Thonzellen, Terrakottawaren, Ziegeln und ähnlichen Prodd., die bei der Herstellung auf 700—1000° erwärmt worden waren, zeigt sich oft, nachdem sie benetzt und an der Luft wieder getrocknet werden, ein grüner bis grüngelber Beschlag, der nicht von Mikroorganismen herrührt. Zieht man die Thon-

waren mit W. aus, so geht neben Alkalisulfat, Calciumsulfat, Thonerde u. Eisenoxyd eine organische Substanz in nicht unbeträchtlicher Menge in Lsg., die das Eisensalz einer organischen S. zu sein scheint. Beim Erhitzen des Rückstandes vom wss. Auszug traten dichte Dämpfe auf, die einen brenzlichen, aber zugleich süfslichen Geruch wie von Fett mit Zucker zeigten. Der Vf. glaubt, dafs die organ. Substanz schon vor dem Brennen in dem Thon vorhanden war. Da sie sich auch in Gegenständen findet, die in der Muffel gebrannt waren, kann sie nicht aus den Feuergasen in die Thonwaren gelangt sein. (Chem. News **78**. 177. 7/10.) BODL.

Orazio Rebuffat, *Studien über die Konstitution der hydraulischen Cemente.* In der Einleitung zu der vorliegenden, sehr ausführlichen Arbeit beschäftigt sich Vf. mit der Fachlitteratur, im ersten experimentellen Teil mit dem freien Kalk der Hydratcemente, im zweiten experimentellen Teil mit den Silikaten und Aluminaten des Calciums, und kommt dann zu den folgenden Schlüssen: Die qualitative Konstitution aller hydraulischen Cemente nach dem Erhärten ist die gleiche; sie bestehen aus einem Gemenge von Kalkhydrat, hydratisiertem Kalksilikat, hydratisiertem Kalkaluminat und geringen Mengen inerter Schlacken. Das Kalksilikat ist das Orthosilikat, welches hydratisiert der Formel $2(SiO_2 \cdot 2CaO) \cdot H_2O$ entspricht. In kieselreichen Cementen mufs auch eine gewisse Menge des Metasilikats $SiO_2 \cdot CaO$ angenommen werden, welches sich zwar nicht hydratisiert, aber mit den Aluminaten Doppelsilikate des Calciums und Aluminiums bildet. Die B. der letzteren Verbb. erklärt die Widerstandsfähigkeit dieser Cemente gegen Meerwasser. Die hydraulischen Cemente vor der Erhärtung können ihrer Konstitution nach in zwei Gruppen getrennt werden: 1. Nicht krystalline, kompakte Cemente, welche bestehen aus Calciumoxyd (kann auch fehlen), Orthocalciumsilikat und Calciumaluminat — hydraulische Kalke und rasch erhärtende Cemente, und 2. krystalline Cemente, bestehend aus einer krystallinen Verb. von $SiO_2 \cdot 2CaO$ u. CaO und einem Calciumaluminat in wechselnden Mengen — Portland u. kieselreiche Cemente. Was den Chemismus der Erhärtung anlangt, so besteht derselbe in der Hauptsache in der Hydratation des Orthocalciumsilikats zu $2(SiO_2 \cdot 2CaO)H_2O$, in der Nebensache in der Hydratation des Calciumaluminats. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 209—47. 4/10. [16/7.] Neapel. Gabinetto di Chimica della R. Scuola per gl'Ingegneri.) FROMM.

Weil u. **Levy**, *Herstellung von Metallniederschlägen auf Aluminium.* Die Herstellung solcher Ndd. durch bloßes Eintauchen in die Lsgg. oder unter Mitwirkung der Elektrolyse gelingt, wenn man dem Bade organische Stoffe zusetzt, die als Entwickler dienen, namentlich Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Gallus., Tannin, Oxals., Weins., Milchs. Zur Versilberung in der Kälte dient ein Bad aus 5,4 l W., 68 g Silbernitrat, 68 g Cyankalium, 900 ccm Ammoniaklsg., 8 g Hydrochinon oder Brenzkatechin. Zum Verkupfern dient eine Lsg. aus 18 l W., 450 g kryst. Kupferchlorid, 540 g Ammoniaklsg., 495 g Cyankalium, 68 g gallus. oder pyrogallus. Ammon; die Lsg. wird bei 38° benutzt. Vor der Vergoldung verkupfert man das Aluminium. WEIL, QUINTAINE und LEPSCH (E. P. 12691 von 1897) empfehlen zur Vernickelung ein h. oder k., am besten bei 60° angewandtes Bad aus 27 l W., 3,4 kg Nickelammoniumsulfat, 1,1 kg Ammoniumsulfat, 135 g Milchzucker. Zur Vergoldung nimmt man eine Lsg. von 5,4 l W., 45 g Natriumphosphat, 3 g Natriumsulfit, 3 g Chlorgold, 3 g Ammoniaklsg., 1,5 g Cyankalium, 18 g Milchzucker. Man verwendet das Bad h. oder k. (E. P. 22961 von 1897; Z. f. Elektrochemie **5**. 141—42 u. 143.) BODLÄNDER.

Leopold Jesser, *Die Veränderung des Zuckers beim Lagern.* Vf. wollte durch seine Verss. feststellen, ob die bei der Lagerung des Rohzuckers entstehenden Gärungsprodd. Invertzucker sind, u. ferner, in welchem Verhältnis ihre Entstehung zur Höhe der Alkalität steht. Zu dem Ende wurde die Alkalität jener SS. bestimmt, welche

sich durch die Einw. des zugesetzten Alkalis auf die Bestandteile des Nichtzuckers in der Siedehitze bilden. Liegt reiner Invertzucker vor, so muſs der nach diesem Verf. mit dem mittels FEHLING'scher Lsg. ermittelten dann übereinstimmen, wenn er in Mengen vorhanden ist, welche die sichere Anwendung der FEHLING'schen Lsg. ermöglichen. Stimmen die Resultate beider Methoden nicht, so liegen reduzierende, bezw. säurebildende Körper anderer, unbekannter Zers. vor, über deren Zunahme allerdings sowohl die Resultate der Reduktionsmethoden als auch die der alkalimetrischen Unters. wenigstens relative Vergleiche zulassen. Die Anwendung des letzteren Verf. gestattet indessen gerade die Anfangsstadien der Prozesse zu verfolgen. Vf. führte seine Verss. durch drei Campagnen durch. Je 1 Ztr. Rohzucker wurde in einen Sack gefüllt und im lagernden Zucker vergraben. Von Zeit zu Zeit wurde der Sack ausgegraben und nach dem Durchmischen des Materials Probe entnommen. Die Unters. geschah nach der usuellen Methode. Die Alkalität wurde unter Verwendung von Lackmus und später von Phenolphtaleïn bestimmt. Zur Invertzuckerbestimmung nach FEHLING wurde mit Bleiessig geklärt. Die alkalimetrische Unters. geschah folgendermaſsen: 150 g Rohzucker wurden in W. gel. und auf 500 ccm gebracht. 100 ccm dieser Lsg. entsprechend 30 g Zucker wurden im ERLENMEYER-Kölbchen mit 30 ccm $^1/_{10}$ N.-Salz — oder Schwefelsäure 10 Minuten am Rückfluſskühler gekocht und nach dem Erkalten titriert. Weitere 100 ccm wurden 10 Min. mit 25 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge am Rückfluſskühler gekocht, mit 50 ccm Säure übersättigt etc. In weiteren 100 ccm wurde die Alkalität wie üblich unter Anwendung von Lackmus bestimmt. Es wurde in der Kälte titriert und die Titration mehrmals wiederholt, indem man die neutralisierte Lsg. durch Zugabe einer gemessenen Menge Lauge wieder alkal. machte u. abermals titrierte. Die Aciditäten der durch Kochen mit Alkali gebildeten SS. wurden sowohl in Grammen CaO, auf 100 g bezogen, als auch als „Invertzucker" angegeben. Letzterer wurde durch Multiplikation der der gebildeten S. entsprechenden Kubikzentimeter $^1/_{10}$ N.-Alkali mit dem Faktor 0,012, oder der neutralisierten Gramme CaO mit dem Faktor 4,285 berechnet. — Aus dem reichen Zahlenmaterial der Verss. ergiebt sich, daſs nicht die chemische Zus. des Nichtzuckers (wenigstens nicht bei normal hergestellten Prodd.) die Ursache der Veränderungen des Rohzuckers beim Lagern ist, sondern daſs das Verderben dieses Prod. auf die Lebensthätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen ist. Der Verlauf dieser Veränderungen ist nicht gleichmäſsig. Hohe Alkalität ist nach Vf.'s, Verss. kein Schutzmittel gegen diese Veränderungen. Für die Praxis ergeben sich aus Vf.'s Unterss. wieder die alten Regeln: Gröſste Reinlichkeit in der Fabrik und namentlich in den Zuckermagazinen, trockene Lagerräume und, wenn möglich, Einlagerung nur ausgekühlter Rohzucker. (Österr. Zeitschr. f. Zucker-Industrie **1898**. 5; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 701—4. Oktober. [Referent BERSCH.].)

HAEFCKE.

N. Rydlewski, *Über das Verhalten des Rohzuckers beim Lagern.* Vf. lagerte verschiedene Zucker 100, 200 und 300 Tage ein und untersuchte sie dann nach den üblichen Methoden. Solange die Zucker alkal. reagieren, liegt nach Vf.'s Ansicht eine Gefahr nicht vor, auch hat die Herstellung des Zuckers, so z. B. die Arbeit mit oder ohne Knochenkohle, auf die Haltbarkeit keinen Einfluſs, sobald nur die Alkalität des einzulagernden Zuckers 0,020 bis 0,030 gegen Phenolphtaleïn beträgt. Füllmassen und daraus hergestellte Rohzucker sollen daher stets seitens der Fabrikanten auf die Alkalität untersucht werden. (Dtsch. Zucker-Ind. **1897**. 1413; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 704—5. Oktober. [Referent BERSCH.].) HAEFCKE.

J. Weisberg, *Versuche über die Kohlensäuresaturation.* Vf. fand, daſs wenn man die mittels Kalk geschiedenen Diffusionssäfte fraktioniert mit Kohlens. behandelt, die filtrierten Säfte, die von diesem fraktionierten Kohlensäureverf. herrühren u. die

infolge dessen verschiedene Alkalinitäten besitzen, welche je nach der verlängerten Einw. des Kohlensäuregases abnehmen, zu gewissen Zeiten bei der Kohlensäuresaturation eine niedrigere Polarisation zeigen als diejenige der ihnen vorhergegangenen, und die gewifs eine stärkere Alkalinität besitzen als die ihnen folgenden Säfte mit geringerer Alkalinität, d. h. dafs in gewissen Momenten bei der fraktionierten Kohlensäurebehandlung der filtrierte Saft, der eine schwächere Alkalinität besitzt, gleichzeitig eine niedrigere Polarisation ergiebt als der Saft mit stärkerer Alkalinität, der ihm vorangegangen ist. Vf. fand dies zunächst bei einem Laboratoriumsversuch u. setzte sodann seine Verss. in den grofsen Pfannen der ersten Saturation in der Fabrik während des vollen Betriebes fort, ohne das mindeste an der gewohnten Arbeitsweise zu ändern. Die Versuche werden eingehend beschrieben. Vf. stellt eine für die genauen Ursachen u. Rkk. der beobachteten Erscheinungen wichtige Grunderscheinung, die man bei der Saturation der Säfte beobachtet, fest. Dieselbe besteht in der Abnahme der Polarisation der filtrierten Zuckerkalkcarbonatlsg. bei einem bestimmten Punkt bei gleichzeitiger Abnahme der Alkalinität in Verbindung mit dem Dickerwerden der M., was eine schwierige Filtration zur Folge hat, und mit dem Beginn der Entfärbung. (Schluſs folgt.) (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **41**. 170—75. 19/10.) HAEFCKE.

E. Simonsen, *Vorläufige Resultate der fabrikmäfsigen Versuche mit Darstellung von Spiritus aus Sägespänen.* Der Vf. beschreibt die Ausführung der Verss. sehr eingehend. Es werden bei den Verss. des Vf.'s Sägespäne mit 0,5%iger Schwefels. auf 173° = 9 Atmosphären erhitzt, und es wird $^1/_4$ Stde. bei dieser Temperatur im Kochen erhalten. Die erhaltene Zuckerlsg. wird abgepreſst, mit Kalk nahezu neutralisiert und nach Zusatz von Hefe und etwas Nährsalzlsg. vergoren. Die 25% Feuchtigkeit enthaltenden Sägespäne lieferten 7,8—12,8% Zucker. Die S. war nach der Inversion etwa 0,22-normal. Die vergorene Fl. enthielt 0,74—1,46% A. Aus 100 kg Spänen wurden 2—3 l absol. A. erhalten. Von dem Zucker werden 23,5% nicht vergoren; von dem vergorenen Zucker geben 95% die theoretische Menge A., so dafs 72% des aus dem Gesamtzucker theoretisch zu erwartenden A. gewonnen werden. Verss., bei denen die nach einer Kochung gewonnene Zuckerfl. mit neuen Spänen erhitzt wurden, gaben kein günstiges Resultat, da die nachfolgende Vergärung schlechter verlief. (Wird fortgesetzt.) (Z. f. angew. Ch. **1898**. 962—66. 18/10.) BODLÄNDER.

E. Prior, *Über die Acidität von Malz, Malzwürze und Bier, sowie die Ursachen der Kohlensäurebindung im Bier.* Die ausführlichen Darlegungen Vf., die sich gegen die Arbeiten OTT's (vgl. C. **98**. I. 148. 149. 226. 276. 277. 352) wenden, führen zu folgenden Schlufsfolgerungen: 1. Die Lackmuspapier-Tüpfelmethode OTT's zur Ermittelung des Gehalts von Phosphaten, Phosphors. u. freien SS. in Fll. ist nur beschränkter Anwendung fähig. — 2. Dieses Verf. liefert wichtige Ergebnisse in Lagg., die nur primäre Phosphate (Phosphors.) enthalten. — 3. Die Richtigkeit der Best. von gleichzeitig neben primärem Phosphat anwesenden freien SS. nach obigem OTT'schen Verf. hängt von Zufälligkeiten ab. — 4. Die Best. von primärem Phosphat neben sekundärem unter Verwendung von zwei Papieren ohne S.-Zusatz ist nach OTT's Lackmuspapier-Tüpfelverf. möglich. — 5. Dieses Verf. liefert bei Bestimmung von primärem und sekundärem Phosphat nebeneinander unter Zusatz von H_2SO_4 unrichtige Ergebnisse. — Das Verf. ist weder zur Best. primären Phosphats allein, noch zur Best. dieses u. freier SS. bei ihrer gleichzeitigen Ggw. brauchbar, wenn die Fl. Salze organischer SS. enthält. — 7. Da Malzauszüge u. Malzwürzen geringe Mengen freie SS., primäre Phosphate, sekundäre Phosphate und Salze organischer SS., und Biere noch Dicarbonate enthalten, so ist die OTT'sche Lackmuspapier-Tüpfelmethode zur Best. der Acidität, geschweige denn zur Best. der einzelnen, die Gesamtacidität verursachenden Säuregruppen in Malz, Malzauszügen, Malzwürzen und Bier nicht an-

wendbar. — 8. Phenolphtaleïn, insbesondere das „rote Phenolphtaleïn", wie es Vf. als Indikator bei der Titration von primären Phosphaten etc. empfohlen hat, ist viel empfindlicher als das empfindlichste Lackmuspapier u. liefert, da die alkal. Rk. des sekundären Phosphats und der N-Körper in Mengen, wie sie im Bier anthalten sind, und CO_2 in der Menge, wie sie bei richtigem Arbeiten in Betracht kommt, praktisch einflufslos sind, absolut genaue Resultate. — 9. Lackmuspapier irgend welcher Nuance ist zur genauen Best. der Gesamtacidität einer Fl. bei Ggw. primärer Phosphate ungeeignet. — 10. Die von Ott gegen Vf.'s Verf. zur Best. der Gesamtacidität, Trennung und Best. der flüchtigen organischen SS., der fixen organischen SS. und primären Phosphate auf Grund der mit seiner Lackmuspapier-Tüpfelmethode erhaltenen Resultate erhobenen Einwände sind irrig und daher ungerechtfertigt. — 11. Die Behauptung Ott's, dafs Malz, Malzauszüge und Malzwürzen keine freien SS. enthalten, entbehrt der Beweisführung u. ist unrichtig. Malz u. Malzauszüge enthalten geringe Mengen freier S. — 12. Die von Ott in Vorschlag gebrachte Lüftungsmethode zur Entkohlensäuerung des Bieres behufs dessen Vorbereitung zur Aciditätsbestimmung bewirkt Umsetzungen, welche die ursprüngliche Acidität des Bieres verändern. — 13. Die Anwendung der Durchlüftungsmethode Ott's giebt daher unrichtige, nicht der wahren Acidität des Bieres entsprechende, und zwar zu niedere Werte. — 14. Da nachweislich zweimaliges Ausschütteln, Filtrieren und Erwärmen des Bieres auf 40—50° die CO_2 aus dem Bier, ohne Änderung der ursprünglichen Acidität des Bieres zu bewirken, so weit entfernt, dafs sie auf die Aciditätsbest. keinen Einfluſs ausübt, ist diese Art der Entkohlensäuerung bei genauen Analysen auszuführen. Für gewöhnliche Analysen genügt es, das Bier in der bisher üblichen Weise zu behandeln. — 15. Die von Ott aus seinen Verss. gezogenen Schlüsse über die Gesamtacidität normaler Biere beruhen auf unrichtigen Voraussetzungen. Es liegt deshalb gar kein Grund vor, und es wäre verkehrt, die bestehenden, auf zahlreiches Analysenmaterial basierten Grenzwerte zu ändern. — Dasselbe gilt auch für alle sonstigen von Ott gezogenen, die Acidität des Bieres betreffenden Schlüsse. — 17. Die Bindung von CO_2 in Bier ist auf die Wechselwirkung zwischen den in der Würze anwesenden Phosphaten und der bei der Gärung entstehenden CO_2, somit auf die B. von Dicarbonat zurückzuführen. — 18. Die Menge der gebundenen CO_2 hängt von dem Mengenverhältnis und der Art der anwesenden Phosphate, sowie der gebildeten freien und flüchtigen SS. ab u. ist um so gröfser, je höher der Gehalt der Würze an sekundärem Phosphat ist, und je weniger organ. SS. in der Würze enthalten sind. (Bayerisches Brauer-Journal **8**. 361—74. Sep. vom Vf. Nürnberg. Vers.-Stat. für Bier-Brauerei.)

Hefelmann.

Moritz, *Ergebnisse der Weinstatistik für 1896.* Vf. hat die Ergebnisse der Weinstatistik in gleicher Weise zusammengestellt, wie in früheren Jahren (Arbb. Kais. Ges.-A. **13**. 152. 307; C. **97**. II. 990). Im Jahre 1896 wurden die Mindestwerte für den Gesamtgehalt an Extraktstoffen bei den unters. Weinen keinmal unterschritten. Der nach Abzug der nichtflüchtigen SS. verbleibende Extraktgehalt von 1,1 g in 100 ccm wurde in 4 Fällen überschritten. Weniger als 1 g Extraktgehalt nach Abzug der freien SS. zeigten 6 Weine. Unter 0,14 g in 100 ccm sank der Gehalt an Mineralstoffen nur bei einem unterfränkischen Weine. Von den untersuchten Weinen aus dem Jahre 1896 zeigte den geringsten Extraktgehalt mit 1,662 g in 100 ccm ein Odenwälder Wein, den geringsten Gehalt an freier Gesamts. mit 0,39 g in 100 ccm ein Wein der hessischen Bergstrafse und den niedersten Gehalt an P_2O_5 ein Wein aus Elsafs-Lothringen mit 3,3 mg in 100 ccm. Der Glyceringehalt sank bei einem Oberhessischen Weine bis auf 0,2907 g in 100 ccm, wobei das Verhältnis von Glycerin zu A. die Zahl 7 : 100 nicht unterschritt. (Arbb. Kais. Ges.-A. **14**. 601—9.)

Proskauer.

Ed. Polenske, *Chemische Untersuchung von Branntweinschärfen und Essenzen, die neuerdings zur Herstellung von Qualitätsbranntweinen Verwendung finden.* Vf. teilt in einer Tabelle die Untersuchungsergebnisse von 97 Branntweinschärfen und Essenzen mit. Die charakteristischen Eigenschaften dieser Essenzen sind zunächst in ihrem Gehalt an „Schärfe", Fuselöl u. Estern zu suchen; in zweiter Linie könnten die äth. Öle u. der Farbstoff genannt werden. Der Alkoholgehalt schwankte pro Liter zwischen 118—777,4 g inklusive des aus den Estern entstandenen. 46 Essenzen enthielten das Harz des spanischen Pfeffers oder verwandter Arten, in 15 Essenzen wurde Piperin, oft in reinem Zustande, in einem Falle bis zu 4,4 g vorgefunden. Drei Proben aus der gleichen Fabrik besafsen das Harz der Paradieskörner (Amomum grana paradisi). Eine Essenz war durch einen starken alkoh. Auszug von Ingwerwurzeln hergestellt worden. 22 Essenzen enthielten 0,13—13 Vol. % Fuselöl, eine Essenz, „Kornfuselöl", bestand aus Fuselöl. Ein sehr häufiger Bestandteil der Essenzen war das Nelkenöl; mehrmals wurde das riechende Prinzip der Veilchenwurzel angetroffen und ein Gemisch anderer äth. Öle, deren Geruch u. Geschmack an Pfeffermünz- und Pommeranzenöl erinnerte. In einem Falle betrug die Menge dieser Öle ca. 20 g. — Mit Ausnahme weniger farbloser und einer grünen Wermutessenz, die auch noch grünen Teerfarbstoff enthielt, besafsen sämtliche Essenzen eine rote oder braunrote oder gelbe Farbe, meistens aus Drogenauszügen oder Zuckerkouleur bereitet. In 4 Essenzen wurden Teerfarbstoffe gefunden.

Die Grenzen des Extraktes lagen zwischen 0,08—1,07 g pro Liter; hoher Extraktgehalt war fast immer mit einem grofsen Zuckergehalt verbunden. (Arbb. Kais. Ges.-A. **14**. 684—95.) PROSKAUER.

A. Zega, *Über Wodnjika.* Wodnjika, ein serbisches Nationalgetränk, ist ein wss. vergorener Auszug von Wachholderbeeren und gedörrtem oder auch frischem Obst mit gewissen Zusätzen (Senf, Meerrettig, für feinere Sorten auch Zitronen und Orangen), Farbe hell bis dunkelgoldgelb, Geschmack bei den gewöhnlichen Sorten säuerlich, bei den feinen süfs. Vf. hat verschiedene Sorten analysiert. D. 1,0022—1,0120, A. 0,34—1,70, Extrakt 0,45—3,38, Zucker 0—2,83. Die bakteriologische Unters. ergab neben Schimmelpilzen und einer weifsen Hefe, Sarcina lutea und eine andere Bakterienart, die Vf. näher charakterisiert. (Chem.-Ztg. **22**. 776. 21/9. Belgrad. Serbisches Staatslab.) MEYER.

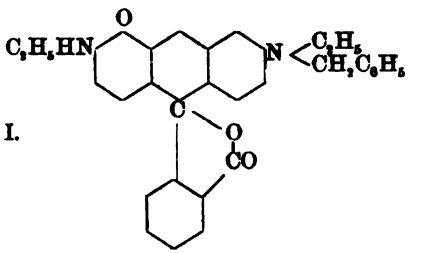
Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

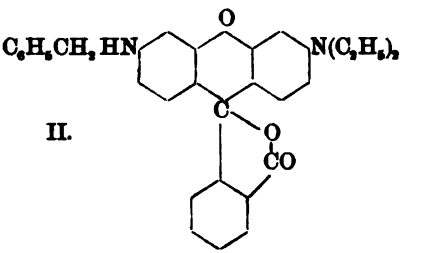
Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Azoxyaminen.* Nach dem Verf. des Hauptpatents werden gelbrote und rote Farbstoffe erhalten, indem die Diazoverbb. von m-Azoxyanilin, m-Azoxy-o-toluidin, m-Azoxy-p-toluidin mit α-Naphtol-α-sulfos. (Piria), β-Naphtoldisulfos. (R-S.), Resorcin, Naphtions. (Piria), β-Naphtylaminsulfos., α-Naphtylamin oder m-Toluylendiamin gekuppelt werden. Nach dem Patente 54655 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 376 und C. **91**. I. 607) werden violette Farbstoffe erhalten, wenn m-Azoxyamine durch p-Azoxyanilin, ersetzt werden. Alle diese Farbstoffe besitzen die gemeinsame Eigenschaft, Baumwolle nach einem speziellen Verf. zu färben. Es gelingt dies in mit Kochsalz beinahe gesättigten Lsgg. und in Ggw. bedeutender Mengen von Ätznatron oder Ätzkalk. Vorzüglich zum Färben der vegetabilischen Faser sich eignende blaue Farbstoffe entstehen nun, wenn p-Azoxyamine (p-Azoxyanilin, F. 187—189°, und p-Azoxy-o-toluidin) als Diazoverbb. auf folgende Naphtalinderivate einwirken, nämlich auf Amidonaphtoldisulfos. H (Patent Nr. 67062, vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. Ref. 460 u. C. **93**. I. 1056) oder Dioxynaphtalinmonosulfos. S (Patent Nr. 67829, vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. Ref. 520 u. C. **93**. II. 312). Diese Farbstoffe sind in den Patentschriften 44045 und 54655 nicht vertreten. Aufserdem besitzen sie gröfsere Affinität zur Faser, so dafs die Ausfärbung ohne Zusatz von Ätznatron stattfindet. Eine Zugabe von

Kochsalz ist nur in geringen Mengen (etwa bis zu 5%) erforderlich. — Dabei sind diese Farbstoffe gegen Säuren und Alkalien beständig, so daſs die Farben ziemlich dieselben sind, ob in saurem, neutralem oder alkalischem Bade gefärbt wird. Die Verf. bilden Ausführungsformen der Verf. nach Patent 74593 u. 54116 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 692 und **24**. Ref. 286, bezw. C. **94**. II. 350 und **91**. I. 520). (Patentbl. **19**. 711. DRP. 98970 vom 27/4. 95.; IV. Zus.-Pat. zu 44045 vom 27/7. 87.; vgl. III. Zus.-Pat. 54529, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 287.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns.* Statt des nach 98971 durch Kondensation von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. Äthylbenzyl-m-amidophenol und 1 Mol. Monoäthyl-m-amidophenol erhaltenen Äthylbenzyläthylrhodamins, bei welchem an dem Stickstoffatom, welches die Benzylgruppe trägt, sich noch ein Alkylrest befindet, läſst sich auch ein isomeres Rhodamin darstellen, bei dem die das Benzyl bindende Amidogruppe nicht durch weiteres Alkyl substituiert ist. Zur Darst. dieses Körpers wird 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. Diäthyl-m-amidophenol gemäſs Patent 85931 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 374 u. C. **96**. I. 1152) und danach mit 1 Mol. *Benzyl-m-amidophenol* kondensiert. Das



I.

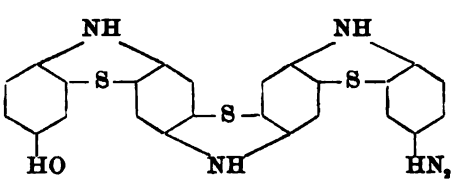


II.

Benzyl-m-amidophenol wird erhalten durch fünfstündiges Erhitzen gleicher Teile Resorcin u. Benzylamin auf 200°; es ist ein dickes Öl, dessen salzsaures Salz eine weiſse, in W. ll. M. bildet. Das in der angegebenen Weise dargestellte Diäthylbenzylrhodamin von der Formel II. läſst sich nun wie das isomere Prod. des Patents 98971 durch Behandeln mit sulfierenden Mitteln in verschiedene Sulfos. von ähnlichen Eigenschaften wie die dort genannten überführen. (Patentbl. **19**. 677. DRP. 98972 vom 4/5. 97.; XI. Zus.-Pat. zu 44002 vom 13/11. 87.; vgl. X. Zus.-Patent 98971, S. 1112.)

Henri Reymond Vidal, Paris, *Herstellung von Farbstoffen, welche ohne Beize* färben. Farbstoffe, welche vegetabilische Fasern direkt in schwarzen, blauschwarzen oder schwärzlich grünen Nuancen färben, werden erhalten, indem man Schwefel auf ein Gemisch von *Paraoxyamidothiodiphenylamin* und *Paradiamidothiodiphenylamin* oder auch auf ein Gemisch von *Paraoxyamidodiphenylamin* und *Paradiamidodiphenylamin* durch Erhitzen im offenen Gefäſs auf 240° einwirken läſst.

Das Reaktionsprod. (*Paraoxyamidotetraphentrithiazin*) hat die Formel:



Je nachdem das eine oder das andere der erwähnten Gemische der Rk. unterworfen werden, wird zwar stets Paraoxyamidotetraphentrithiazin erhalten, aber die beiden erhaltenen Körper sind in ihren physikalischen u. tinktoriellen Eigenschaften etwas von einander verschieden. Die erste Modifikation ist mehr schwammartig, die zweite mehr pulverförmig. Auch die mit diesen erhaltenen Ausfärbungen weisen bei genauer Betrachtung einige kleine Unterschiede auf. Im allgemeinen sind aber die Eigenschaften des Paraoxyamidotetraphentrithiazins die folgenden: Dieser Körper ist in W. unlösl., dagegen in verdünnten Mineralss. mit violetter und in konz. Schwefels. mit bläulich schwarzer Farbe löslich. Er ist in Alkalicarbonaten wenig, aber in Ätzalkalien sehr löslich. Die Auflösung des Produktes in Ätznatron ist violett. Das Paraoxyamidotetraphentrithiazin färbt Baumwolle im Schwefelnatriumbade schwarz und giebt mit letzterem Körper eine flaschengrüne Lösung. Der Farbstoff ist dem nach Patent

85330 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 318 u. C. **96**. I. 1288) in seinen tinktoriellen Eigenschaften ähnlich.

Die flaschengrüne Nuance geht auf der Faser durch Oxydation in Schwarz über. Die Rk. vollzieht sich schon an der Luft, aber am besten durch Einw. von Dichromaten (Patentbl. **19**. 692. DRP. 99039 vom 27/6. 96.)

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur Darstellung substantiver Farbstoffe durch Kondensation von Nitroazo- mit Amidoazofarbstoffen.* Nitrobenzolazofarbstoffe werden in ätzalkalischer Lsg. mit Amidobenzolazo- oder Acetylamidobenzolazofarbstoffen kondensiert.

Das Verf. wird an folgenden Beispielen erläutert:

Nitroazoverbb. aus p-Nitranilin und Naphtoldisulfosäure (R Salz), α-Naphtol-α-sulfos. (Piria) oder SCHÄFFER'sche Naphtolsulfos. werden mit den entsprechenden Amidoazo- oder Acetylamidoazoverbb. vereinigt, oder die Nitroazoverb. aus p-Nitranilin und Naphtoldisulfos. (R Salz) und den Amidobenzolazo- oder Acetylamidobenzolazoverbb. wird mit α-Naphtol-α-sulfos. (Piria) oder SCHÄFFER'scher Naphtolsulfos. vereinigt. Es ist bemerkenswert, dafs der durch Vereinigung eines Nitroazokörpers mit dem entsprechenden Amidoazokörper entstandene Farbstoff verschieden ist von demjenigen, welchen man durch Reduktion desselben Nitroazokörpers mit arseniger S., Traubenzucker oder Zink erhalten würde; so führt die Reduktion des Farbstoffes aus p-Nitranilin (R-Salz) nach dem Patent 56456 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 682 und C. **91**. II. 366) zu einem sehr violetten Blau, während nach dem vorliegenden Verf. durch Paarung des genannten Farbstoffes mit dem entsprechenden Amidoazokörper ein reines Blau erzielt wird. Andererseits ist es möglich, gemischte u. unsymmetrische Verbb. herzustellen, indem man Nitroazoderivate mit Amidoazoderivaten anderer Ableitung verbindet, was nach dem Verf. des Patents 56456 nicht möglich ist. (Patentbl. **19**. 711. DRP. 99040. vom 25/5. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Dichloranthrachrysondisulfosäure und primären aromatischen Aminen.* Die durch Einw. von Chlor auf Anthrachrysondisulfos. in h., wss. Lsg. entstehende Dichloranthrachrysondisulfos. [im Patent 78642 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 312 und C. **95**. I. 464) fälschlich als Dichloranthrachryson bezeichnet und beschrieben] tauscht beim Erhitzen mit z. B. 2 Mol. Anilin oder o-Amidophenol in wss. Lsg. ihre Halogenatome glatt gegen Reste aromatischer Amidoverbb. aus. Als Umsetzungsprodukte entstehen wertvolle Farbstoffe, welche chromgebeizte Wolle in echten Nuancen anfärben; solche lassen sich auch durch Färben im sauren Bade mit nachfolgender Fluorchromentw. erzielen. Eine Tabelle giebt Auskunft über die Farbe der Lsg. in konz. H_2SO_4, in 20%igem Oleum, in Sodalsg.; ferner über die Nuance der sauren Färbung u. der Färbung auf Chrombeize, welche die Farbstoffe aus 22 verschiedenen aromatischen Amidoverbb. und Dichloranthrachrysondisulfos. ergeben. (Patentbl. **19**. 693. DRP. 99078 vom 9/9. 97.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Kalle & Co.**, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von geschwefelten Basen aus Anhydroamidobenzylalkohol u. seinen Homologen.* Anhydroamidobenzylalkohol und seine Homologen liefern beim Schmelzen mit Schwefel, am besten in Ggw. eines Verdünnungsmittels, z. B. Naphtalin, bei 150—200° unter starker Entw. von Schwefelwasserstoff geschwefelte, dem Dehydrothiotoluidin ähnliche Basen. Die so erhaltenen Basen lassen sich mittels rauchender Schwefels. leicht in Sulfoss. überführen. — Die aus *Anhydroamidobenzyl-* oder *-tolylalkohol* erhältlichen Basen, bezw. deren Sulfoss. sind in ihrem chemischen Verhalten und in ihren physikalischen Eigenschaften voneinander kaum verschieden. Die Basen sind unl. in A., Bzl., Toluol, Ä., ll. in Chlf. und verd. Schwefels. Die Sulfate sind ll. In verd. Salzs. sind die Prodd. selbst in der Wärme wl.; aus der h. filtrierten Lsg. scheiden sich beim Erkalten die Hydrochlorate in kryst. Form ab. Die Diazoverbb. sind sll. und lassen sich nicht aussalzen; mit α_1-Naphtol-α_2-sulfos. bilden sie wl. blaurote Farbstoffe. Die Sulfoss. sind in W. unl., in verd. Alkalien und Ammoniak sll.; aus diesen Lsgg. können die entsprechenden Salze durch Aussalzen in fester Form erhalten werden. Die Ba-Salze, gelbe Ndd., sind in W. unl. Die Diazoverbb. bilden braune, in W. unl. Ndd., die mit α_1-Naphtol-α_2-sulfos. leicht lösliche, klare, blaurote Farbstoffe geben. (Patentbl. **19**. 657. DRP. 98813. 10/5. 95.)

Schluſs der Redaktion: den 21. Nov. 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 24. 14. Dezember.

Apparate.

C. Leiss, *Über neue Totalreflexionsapparate.* PULFRICH beschrieb (Z. Instrumentk. **7**. 25; Z. Krystall **15**. 324) einen App., vermittels dessen einigen an den App. herantretenden Personen die geschlossenen Grenzkurven objektiv zur Anschauung gebracht werden können. Vf. beschreibt zunächst einen derartigen von der Firma FUESS (Steglitz-Berlin) seit mehreren Jahren in den Handel gebrachten App., mit Hilfe dessen die prächtigen Erscheinungen einem ganzen Auditorium in der Projektion vorgeführt werden können, u. schildert dann die Einrichtung, welche das Photographieren der Projektionen ermöglicht. Weiter wird ein vervollständigtes Totalreflektometer nach KOHLRAUSCH (WIEDEMANN's Ann. **4**. 1; Z. Krystall **2**. 100) beschrieben, dessen Hauptvorteile darin beruhen, daſs der Krystall genau zentriert, justiert und intensiv beleuchtet werden kann. Daneben kann das Instrument als Goniometer zur Messung von Krystallen während des Wachstums in der Lsg. und zu Axenwinkelmessungen verwendet werden. (Z. Krystall. **30**. 357—72.) HAZARD.

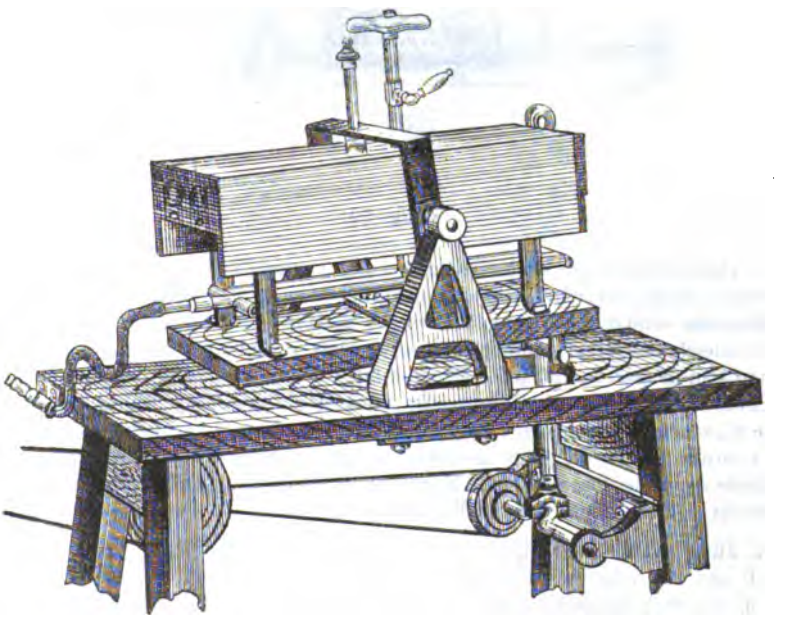


Fig. 71.

W. Meyerhoffer und **A. P. Saunders**, *Ein neuer Fixpunkt für Thermometer. Vorschlag für eine Normalzimmertemperatur.* Im Anschluſs an den Vorschlag von RICHARDS und CHURCHILL (Z. physik. Ch. **26**. 690; C. **98**. II. 622) empfehlen die Vff. als Fixpunkt neben dem Schmelzpunkt des Glaubersalzes den Umwandlungs-

punkt in einem Gemisch von Glaubersalz mit Kochsalz. Es genügt zur Erreichung dieses Punktes, der nach vorläufiger Feststellung bei 17,9° liegt, ein Molekül Glaubersalz mit einem Molekül Kochsalz zu mischen. Da der Umwandlungspunkt der gewöhnlichen Zimmertemperatur so nahe liegt, sind Aufsenbäder nicht nötig, um gute Temperaturkonstanz zu geben. Man könnte den Umwandlungspunkt zweckmäfsig auch als „Normalzimmertemperatur" für die Aichung von Mafsgefäfsen, Pyknometern etc. festsetzen. (Z. physik. Ch. **27**. 367—68. 28/10. Wilmersdorf bei Berlin.) BODLÄNDER.

Max Kaehler u. **Martini**, *Über einige neue Laboratoriumsapparate.* 1. *Heizbarer Schüttelapparat für Schiefsröhren, Flaschen etc.* Der in Fig. 71 abgebildete Apparat dient dem gleichen Zwecke wie der von EMIL FISCHER konstruierte (**97**. II. 164) und ist auch wie dieser im I. chemischen Institute der Universität Berlin im Gebrauch. Er besteht aus einem Tisch von 90 cm Länge, 95 cm Höhe und 40 cm Breite; oberhalb des letzteren befindet sich eine starke Holzplatte, auf die der Schiefsofen aufgeschraubt wird. Dieselbe ist an einem Rahmen befestigt, dessen Achsen in den eisernen Böcken lagern. Unterhalb des Tisches befindet sich ein Krummzapfen, welcher mit der Holzplatte verbunden ist. Durch Antrieb der Schnurscheibe und geeignete Übersetzung wird der Schiefsofen in die richtige schaukelnde Bewegung versetzt. Statt des Schiefsofens kann zum Schütteln von Flaschen u. dergl. ein entsprechender Kasten auf der Platte befestigt werden, der die Vorrichtung zum Festhalten der Flaschen etc. besitzt. Die Heifsluftmotoren kleinerer Gröfse treiben den neuen Schüttelapp. mit Leichtigkeit.

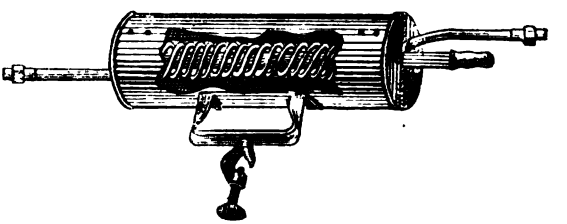


Fig. 72.

2. *Dampfüberhitzer nach Möhlau.* Das spiralförmig gewundene Dampfleitungsrohr (Figur 72) wird von innen durch eine grofse Anzahl blau brennender Stichflammen erhitzt. Die schnell erzeugte Wärme wird durch den äufseren Metallmantel gleichmäfsig zusammengehalten, so dafs es möglich ist, innerhalb weniger Minuten den Wasserdampf auf 200° zu erhitzen. An der Stelle, wo der Dampf das Metallrohr verläfst, ist die Temperatur desselben 330—340°. Eine besonders angenehme Eigenschaft des neuen Dampfüberhitzers ist darin zu erblicken, dafs er mittels eines eisernen Stativs in jeder gewünschten Höhe befestigt werden kann.

Beide App. werden von MAX KAEHLER u. MARTINI, Berlin W., Wilhelmstr. 50, angefertigt. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 1006—7.) ARENDT.

A. Junghahn, *Neue Apparate.* 1. *Verstellbarer Dreifufs.* Derselbe (Fig. 73) besteht aus drei einzelnen Glasfüfsen, an welchen in einem Winkel von 60° je ein Rohr u. ein Stab angeschmolzen sind. Diese drei Elemente sind durch Ineinanderstecken zu einem Dreifufs vereinigt. Durch diese eigenartige Konstruktion läfst sich der Dreifufs durch Herausziehen oder Hineinschieben jedem beliebigen Gefäfse anpassen und in folgender Weise verwenden: Man kann z. B. auf denselben Krystallisier- oder Uhrschalen stellen und gleichzeitig gröfsere Schalen oder Trichter darüber stülpen, ohne dafs die Luftzirkulation dadurch behindert wird. Zum Trocknen von Analysensubstanzen und Präparaten wird dieser Dreifufs daher vorzügliche Dienste

leisten. Aber auch beim Eindampfen und freiwilligen Verdunstenlassen von Fll. kann derselbe als Träger für Glasplatten, Uhrgläser oder Trichter Verwendung finden, um das Hineinfallen von Staub in die Fll. zu verhindern. Der Dreifuſs wird aus Glas oder aus Messing (event. vernickelt) angefertigt. — Bezugsquelle: MAX KAHLER & MARTINI, Berlin W.

2. *Asbestluftbad.* Das in Fig. 74 abgebildete Luftbad besteht aus einem Satz von vier runden Asbestschachteln verschiedener Gröſse. Der obere, mit Eisenblech eingefaſste Rand ist durchlöchert. Der Boden jeder Schachtel hat in der Mitte eine runde Öffnung von entsprechender Dimension, welche mit einem Eisenblech überdacht ist. Das Luftbad ist aus dem Bedürfnis hervorgegangen, dem Chemiker das Arbeiten in Rundkolben zu erleichtern, welche sich bekanntlich infolge ihrer gleichmäſsigen Form wesentlich haltbarer erweisen, als Stehkolben, besonders bei andauerndem Erhitzen, bei Wasserdampfdestillationen, Kochen alkal. Fll. etc. Bei Anwendung dieses Luftbades, an Stelle der sonst üblichen Drahtnetze, ist das lästige Einklemmen der Rundkolben beim Erhitzen überflüssig, da dieselben fest und sicher auf ihrer Unterlage ruhen. Ein etwaiges Umschütteln der Kolben wird hierdurch

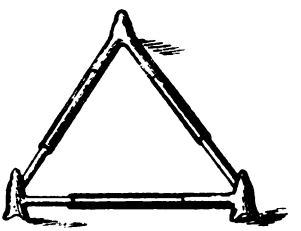


Fig. 73.

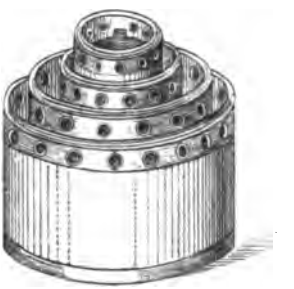


Fig. 74.

wesentlich erleichtert. Das Luftbad dient deshalb auch gleichzeitig als Ersatz für Stroh und Holzkränze, um Rundkolben oder halbkugelige Krystallisierschalen vor dem Umfallen zu bewahren. Ein Springen der Kolben beim Erhitzen ist nicht zu befürchten, da 1. das Erhitzen sehr gleichmäſsig erfolgt, u. die Flamme nicht direkt den Boden des Kolbens berührt, 2. der Kolben infolge der Asbestisolierung nirgends mit Metall in Berührung kommt. Ferner ist der Gasverbrauch ein sehr geringer, da die Wärmestrahlung bedeutend eingeschränkt ist, und die heiſsen Flammengase, welche die untere Hälfte des Kolbens gleichmäſsig umspülen, zur möglichsten Ausnützung gelangen. Infolge der Gleichmäſsigkeit der Erhitzung ist das Luftbad auch in den meisten Fällen an Stelle eines Sand- oder Ölbades gut verwendbar, wobei es dem letzteren gegenüber den Vorzug der Geruchlosigkeit und Sauberkeit besitzt. Auch erfolgt das Erhitzen auf die gewünschte Temperatur wesentlich schneller. — Das Asbestluftbad, eine verbesserte Form des BABO'schen Siedebleches, unterscheidet sich von anderen bekannten Luftbädern, wie z. B. dem „LOTHAR MEYER'schen", durch einfachere Konstruktion und gröſsere Billigkeit. Seine praktische Verwendbarkeit ist durch eingehende Verss. und Vergleiche geprüft worden. Der obige Satz Luftbäder paſst für Kolben von $^1/_4$—3 l Inhalt. Bezugsquelle: MAX KAHLER & MARTINI, Berlin W., Wilhelmstraſse 50. (Chem. Ind. **21**. 451—52. Okt.) ARENDT.

J. J. L. van Rijn, *Apparat zur Erzeugung eines konstant temperierten Warmwasserstromes.* *A* ist das ca. 1 l fassende Warmwasserreservoir, welches in der Mitte einen konisch zulaufenden Hohlraum hat, der die Heizung der inneren Seitenwände ermöglicht u. als Schornstein für die Heizvorrichtung *B* dient. *C* u. *D* sind Röhren,

um das erwärmte W. aus dem Reservoir dem betr. Instrumente, in unserem Falle einem Butterrefraktometer, zuzuführen. Einfüllrohr *E* reicht fast auf den Boden von *A* u. trägt einen Hahn *F*, der beim Transport des App. geschlossen wird, die Größe seines Trichters ist so gewählt, daſs beim Erwärmen des W. dasselbe nicht überflieſsen u. bei der durch Abkühlung vor sich gehenden Zusammenziehung keine Luft in den App. gelangen kann. Die Leitungsröhren tragen die Hähne *G* u. *H* und das Rücklaufrohr *D* noch einen Regulierhahn *M*. Von Wichtigkeit ist es, daſs jede Luftblase aus dem App. u. auch aus dem sehr unregelmäſsigen Refraktometerraum entfernt wird. Dies kann man durch geeignete Benutzung der Hähne *G*, *H* u. *M* bei der Füllung des App. bewerkstelligen. *H* und *G* müssen daher den höchsten Punkt des Systems einnehmen. Mittels *M* läſst sich die Temperatur des Refraktometers einstellen, ohne daſs die Temperatur des Wasserreservoirs geändert wird. *E* ist mit einem ein kleines Loch enthaltenden Deckel verschlossen, so daſs die Verdunstung von W. vermieden wird. — Um höhere Temperaturen zu erzeugen, die bei Benutzung anderer Untersuchungsverff. erforderlich sind, kann man den App. mit höher sd. Fll. füllen. Der App. ist durch Patent (DRP. 93173) geschützt u. bei H. Geissler Nachf. in Bonn zu beziehen. (Milch-Ztg. **27**. 678—79.) Proskauer.

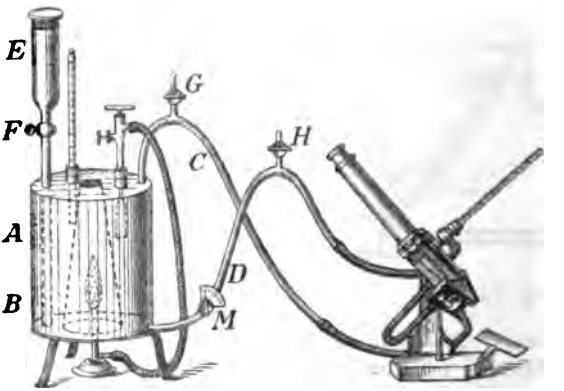


Fig. 75.

A. Jobin, *Über den Einfluſs der Temperatur auf die Anzeigen der Saccharimeter.* Während auf die Angaben der Polarisationsapparate mit Kreisteilung, welche mit gelbem Licht beleuchtet werden und den Drehungswinkel direkt angeben, die Temperatur keinen Einfluſs ausübt, vermag dieselbe die Apparate mit Keilkompensation u. weiſsem Licht, bei welchen die Drehung indirekt durch Verschiebung von Quarzkeilen ermittelt wird, auf verschiedene Weise zu beeinflussen. Einerseits dehnen sich die Quarzkeile verschieden aus, und andererseits ändert sich das Drehungsvermögen des Quarzes mit der Temperatur. Vf. entwickelt eine Formel, welche gestattet, die Angaben der Apparate mit Keilkompensation zu korrigieren, so daſs man sie in die eigentlichen Drehungswerte umrechnen kann, auf welche dann die Gesetze über die Konzentration der optisch aktiven Lsgg. angewendet werden können. (Z. V. Rübenzuck.-Ind. **1898**. 833—36. Paris. Vortrag, gehalten auf dem II. internat. Kongreſs für angew. Chemie.) Haefcke.

Nic. Teclu, *Das Magnetradiometer.* Der Verfasser hat sein früher beschriebenes Diaphanometer (J. pr. Chem. [2] **47**. 578) für praktische Untersuchungszwecke eingerichtet. Die Bestimmungen erfolgen nun nicht mehr auf Grund der gleichen Rotationsgeschwindigkeit der Schaufeln zweier Radiometer, sondern durch

den Schaufelausschlag eines einzigen Radiometers. Die äufserste Spitze einer Radiometerschaufel ist mit einer sehr dünnen Eisenschicht im Gewichte von 2—3 mg festhaftend bekleidet; infolgedessen kann die Bewegung der Radiometerschaufeln nicht nur durch die Wirkung der Strahlen, sondern auch durch das Annähern eines Magnets bewirkt werden. Für den Fall der gleichzeitigen Einw. beider Kräfte auf das Radiometer wird die jeweilige Stellung der mit Eisen versehenen Schaufelspitze der Resultierenden aus der Strahlen- u. Magnetwirkung entsprechen. In bezug auf die weitere Einrichtung des App., seine Handhabung und die damit ausgeführten Unterss. mufs auf die Originalarbeit u. die früheren Mitteilungen des Vf.'s verwiesen werden. Unter Zugrundelegung einer Lichteinheit, z. B. der Amylacetatlampe, kann das Diaphanometer sofort als Photometer benutzt werden, und berichtet Vf. über photometrische Bestimmungen von beispielsweise elektrischen Glühlampen. Zu sehr genauen Bestimmungen verwendet Vf. als Lichteinheit die Weifsglut eines Platiniridiumdrahtes von 70 mm Länge und 0,4 mm Dicke, welcher der Wirkung eines Akkumulatorstromes von 14,4 Amp. und 4,4 Volt ausgesetzt wird. Mit diesem Einheitsmafs geaicht, wird das Magnetradiometer zu photometrischen Zwecken, auch für Lichtquellen von bedeutenderer Intensität verwandt. (J. pr. Chem. [2] **58**. 255—60. [August.] Chem. Lab. Wiener Handelsakademie.) ROTH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Haber u. **S. Grinberg**, *Über die Elektrolyse der Salzsäure.* In dieser ersten Mitteilung über die Vorgänge bei der Elektrolyse der Salzs. werden zunächst die anodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse kalter S. mit blanken Platinelektroden einer eingehenden theoretischen u. experimentellen Erörterung unterzogen. Bei der Elektrolyse von verd. HCl wird an der Anode neben Chlor auch Sauerstoff frei, indem neben Chlorionen auch Hydroxylionen entladen werden. Vff. haben nun zunächst den Volumprozentgehalt der Anodengase an Sauerstoff bei den verschiedenen Stromdichten experimentell festgestellt und die erhaltenen Resultate in der Weise graphisch dargestellt, dafs die Entladungsprozente O bezogen auf das gleichzeitig in einem im Stromkreise befindlichen Voltameter entwickelte Volum O auf der Abszissenaxe und die entsprechenden Säurekonzentrationen ($^1/_1$-, $^1/_2$-, $^1/_{10}$-, $^1/_{50}$-normal in bezug auf H- und Cl-Ionen) auf der Ordinatenaxe eingezeichnet wurden. Die drei — drei verschiedenen Stromdichten entsprechenden — Curven zeigen eigentümliche Überschneidungen, d. h. während bei stärkeren Konzentrationen der S. ($^1/_1$- bis gegen $^1/_2$-n.) mit wachsender Stromdichte auch die „Entladungsprozente Hydroxyl" zunehmen, gestaltet sich mit zunehmender Verd. der S. das Bild umgekehrt: Die Entladungsprozente Hydroxyl fallen mit wachsender Stromdichte. Die theoretische Begründung dieser Erscheinung kann hier nur angedeutet werden. Bei konzentrierterer S., d. h. wenn die Entladungsprozente Hydroxyl gering sind, tritt infolge der Differenz zwischen wandernder und entladener Cl-Menge eine erhebliche Verarmung an Cl-Ionen an der Grenzschicht der Fl. auf, während bei den OH-Ionen infolge ihrer geringen Menge diese Verarmung ganz unerheblich ist. In diesem Zustande treibt naturgemäfs jede Steigerung der Stromdichte die Entladungsprozente OH hinauf. Bei verdünnteren SS. dagegen, d. h. wenn viel OH- und wenig Cl-Ionen entladen werden, läfst sich, da der Stromtransport ausschliefslich von den Ionen H und Cl besorgt wird, aus den Wanderungsgeschwindigkeiten dieser Ionen ableiten, dafs so viel Cl entladen wird, als zuwandert, dafs also hier jene Verarmung an Cl-Ionen wegfällt. Unter diesen Verhältnissen können die Entladungsprozente OH mit wachsender Stromdichte nicht weiter zunehmen, sie müssen vielmehr fallen, weil bei steigender Stromdichte die Hydroxylentladung durch den fallenden osmotischen Druck der Hydroxylionen erschwert wird.

Es kommen nun aber bei der Entladung der Hydroxyle noch andere Prozesse in Betracht, welche die genaue experimentelle Feststellung der „Entladungsprozente Hydroxyl" erheblich komplizieren. Die entladenen Hydroxyle bilden nämlich nicht nur O und H_2O, sondern durch die Vereinigung differenter Ionen im Entladungsmomente noch folgende Verbindungen:

1. $\overline{Cl} + \overline{OH} = HClO$ (unterchlorige S.)
2. $\overline{Cl} + 5\overline{OH} = HClO_3 + 2H_2O$ (Chlorsäure)
3. $\overline{Cl} + 7\overline{OH} = HClO_4 + 3H_2O$ (Überchlorsäure).

In untergeordneter Menge entsteht aufserdem H_2O_2. Alle diese Vorgänge sind als primäre zu betrachten. Die Verfasser haben nun von den sechs Substanzen, die so bei der Elektrolyse der HCl anodisch entstehen, direkt quantitativ nur den Sauerstoff (gasanalytisch) und die Chlorsäure (jodometrisch) bestimmen können. Die Überchlorsäure wurde in gewissen Fällen aus der Differenz der Gesamtacidität von unveränderter $HCl + HClO_3 + HClO_4$ und den Einzelbestimmungen von HCl u. $HClO_3$ indirekt ermittelt. Unterchlorige S. ist unbestimmbar, weil sie sich, wie Vff. nachweisen, selbst in ganz verd. HCl ($^1/_{1000}$-norm.) in Cl u. H_2O zers. Der Nachweis dieser S. gelingt jedoch, wenn man die Anodengase durch einen CO_2-Strom rasch aus der Zersetzungszelle entfernt u. durch W. leitet. Ein kleiner Teil der gebildeten HClO entgeht nämlich der Zers. dadurch, dafs er von den Gasblasen eingeschlossen wird. Chlorsäure ist im Gegensatz hierzu in den bei den Verss. angewandten verd. SS. beständig. Die Best. des entwickelten Chlors wurde als unerheblich und umständlich nicht ausgeführt. Die B. dieser SS. mufs naturgemäfs den Sauerstoffgehalt der Anodengase herabdrücken; es fallen demnach auch die Kurven für die Hydroxylentladung nicht mit denen für die Sauerstoffentladung zusammen. Eine exakte Fixierung der ersteren ist deshalb unmöglich, weil, wie gesagt, nicht alle Umsetzungsprodd. des Hydroxyls quantitativ bestimmbar sind. Infolge dessen ist auch die Lage der Überschneidungspunkte, in den aus den Beobachtungen abgeleiteten Kurven gegen die theoretisch aus den Wanderungsgeschwindigkeiten von Cl- und H-Ionen zu erwartende Lage erheblich verschoben. Die angewandten Methoden der Analyse und die quantitativen Ergebnisse derselben, welche im Original tabellarisch und graphisch wiedergegeben werden, können hier im einzelnen nicht erörtert werden; es möge genügen, zum Schlufs die beobachteten Ausbeuten an den verschiedenen anodischen Prodd. zusammenzufassen:

Chlor entsteht anodisch bei konz. S. in Ausbeuten von 100% bei verdünnter in schlechterer, die bis zu wenigen Prozenten hinabgeht. — *Unterchlorige Säure* tritt in Spuren im Anodengase bei Elektrolyse verd. SS. auf. — SS. zwischen $^1/_1$-n. u. $^1/_{30}$-n. liefern *Chlorsäure* in Ausbeuten bis $^1/_8$ der der Stromquantität theoretisch entsprechenden Menge. — *Wasserstoffsuperoxyd* (durch Titanschwefels. nachgewiesen), begleitet die Chlorsäure in kleiner Menge. — *Überchlorsäure* tritt in den verdünntesten Salzsäuren auf in Mengen, die $^1/_4$ der theoretisch der Stromquantität entsprechenden erreichen können. — *Sauerstoff* begleitet in reichlicher Entwickelung die Elektrolyse der verd. SS. und erreicht im Anodengas Beträge bis ca. 50%. (Z. anorg. Ch. **16**. 198—228. 17/2. [3/12. 97.] Karlsruhe. Chem.-Techn. Inst. d. techn. Hochsch.) MEYER.

Edm. van Aubel, *Über die Messung der Temperaturen mit Hilfe des thermoelektrischen Eisen-Konstantenpaares.* V. FUCHS hat 1893, KLEINER 1894 und der Vf. gemeinsam mit TAILLOT 1895 die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Paares von der Temperatur untersucht. Zwischen 0 und 100° ist die Kurve der elektromotorischen Kraft nach der Temperatur sehr nahe eine gerade Linie. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4.] **6**. August/ Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, *Bemerkung zu den „Studien über elektrische Schwingungen von H. Kauffmann"* (Z. physik. Ch. **26**. 719; C. **69**. 617). Die Vff.

teilen über eine frühere Arbeit (WIEDEMANN's Ann. **56**. 18) mit, in welcher sie den Einfluſs elektrischer Entladungen auf organische Verbb. untersucht und gefunden haben, daſs zahlreiche Körper Elektrolumineszenz mit charakteristischen Spektren zeigen. Nach Ansicht der Vff. beruht die Erscheinung nicht auf Chemilumineszenz, weil die Dämpfe nicht die Kohlenstoffspektren zeigen; dagegen sprechen die analoge Fluoreszenzfarbe im gel. und dampfförmigen Zustande, sowie die Kathodolumineszenzfarbe im geschm. Zustande dafür, daſs die Spektren den Molekülen zukommen. (Z. physik. Ch. **27**. 343—44. 28/10. [Sept.] Erlangen.) BÖTTGER.

H. Hoffmeister, *Über Stromleitung in gemischten Salzlösungen.* Für Elektrolyte mit mehreren Kationen und Anionen gilt der Satz, daſs sich die Stromleitung im Verhältnis ihrer Konzentrationen und Beweglichkeiten verteilt. Die Berechnung der Ionenkonzentration kann nach einer von JAHN abgeleiteten Formel geschehen:

$$C = \frac{N \cdot \lambda}{U \cdot \varepsilon \cdot J},$$

aus N, der analytisch ermittelten Zahl der Ionen, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt getrieben werden, λ, der Leitfähigkeit, U, der Beweglichkeit, ε, der elektrostatischen Ladung u. J der Stromstärke. Werden diese Gröſsen im absoluten Maſse ausgedrückt, so erhält man C ebenfalls in absoluten Einheiten. Die Elektrolyse wurde mit einer Ag-Anode u. Ag-, bezw. Hg-Kathode, welche zur Verhinderung der Abscheidung von H mit konz. Zinknitratlsg. überschichtet wurde, mit verschiedenen Gemischen von $AgNO_3$ und HNO_3 und zwischen Cd-Anode und Hg-Kathode mit Gemischen von Natriumacetat und Essigs. vorgenommen. Der Vergleich der nach obiger Formel gefundenen Werte der Konzentrationen der einzelnen Ionen mit denjenigen, welche nach der RUDOLPHI'schen Formel für die Lgg. der reinen Salze aus der K. berechnet sind, ergiebt für C_{AgNO_3} und C_{HNO_3}, daſs der Dissociationsgrad des ersteren durch HNO_3 nicht merklich geändert wird, solange $AgNO_3$ in gemischten Lgg. im Überschuſs vorhanden ist. Die gleiche Betrachtung gilt für das umgekehrte Verhältnis. Für das Essigs.-Natriumacetatgemisch ergiebt sich das erwartete Resultat, daſs wegen der geringen Dissociation der Essigs. unter diesen Bedingungen eine Teilnahme der H-Ionen an der Stromleitung nicht stattfindet, daſs ferner der Dissociationsgrad des Acetats durch Essigs. nicht geändert wird, läſst sich aus der Übereinstimmung der für C_{Na} berechneten und gefundenen Werte schlieſsen. (Z. physik. Ch. **27**. 345—53. 28/10. [Aug.] Berlin. II. Chem. Inst. d. Univ.) BÖTTGER.

Hans Jahn, *Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung des Herrn Hoffmeister.* Indem der Vf. auf die vorstehende Unters. verweist, spricht er die Vermutung aus, daſs es mit Benutzung der darin gegebenen Formel möglich sein wird, für Lgg. einzelner Elektrolyte die Konzentration der Ionen zu bestimmen, besonders in den Fällen, in welchen die Beziehung $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ nicht gilt. Dies ist der Fall in Lgg., in welchen sehr viel Ionen vorhanden sind, welche sich durch ihre elektrostatische Ladung störend beeinflussen. In mäſsig konz. Lgg. schwach dissociierter Elektrolyte oder in sehr verdünnten stärkerer Elektrolyte ist die Entfernung der Ionen groſs genug, so daſs eine Wirkung der obigen Art nicht mehr stattfindet. Es ist bereits aus Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen die Beziehung abgeleitet worden, daſs für jeden Elektrolyten $C \cdot u \cdot \sqrt{v} =$ konst. Aus dieser Formel ergiebt sich für die Lgg. schwach dissociierter Elektrolyte, für welche u als nahezu konstant angesehen werden kann: C ist $\sqrt{v}$ umgekehrt proportional. Diese Folgerung läſst sich auch aus dem OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz ableiten und ist experimentell bestätigt worden. (Z. physik. Ch. **27**. 354—56. 28/10. [Sept.] Berlin.) BÖTTGER.

R. Luther, *Elektroden dritter Art.* Ein Metall in der Lsg. eines seiner Salze ist eine Elektrode erster Art, deren Spannung von der Konzentration der Metallionen abhängt. Eine Kombination vom Typus der Calomelelektrode, Quecksilber Calomel | Chlorkalium, zeigt eine Spannung, die von der Konzentration der Chlorionen abhängig ist; sie ist eine Elektrode zweiter Art. Bringt man Blei mit festem Bleisulfat und festem Calciumsulfat in die Lsg. eines Calciumsalzes, so ist die Spannung des Bleies von der Konzentration der Bleiionen, diese von der Konzentration der SO_4-Ionen und diese von der Konzentration der Calciumionen abhängig. Wir erhalten also eine Elektrode dritter Art, die so wirkt wie metallisches Calcium einer besonderen Modifikation in der Lsg. eines seiner Salze. In ähnlicher Weise kann man auch andere Elektroden kombinieren, die an Stelle von Elektroden erster Art mit sehr unedlen Metallen benutzt werden können. Eine Kombination Quecksilber, Merkurojodat fest, Zinkjodat fest, Zinksulfatlsg. konz. und verd. gab dieselbe elektromotorische Kraft der Konzentrationskette wie eine mit metallischem Zink hergestellte Konzentrationskette. Ferner ergab eine Konzentrationskette ohne Überführung mit Elektroden von obigem Schema die theoretischen Werte der Calciumkonzentrationskette. Es müssen bei Konstruktion der Elektroden gewisse Bedingungen für die Löslichkeit der angewandten Salze beachtet werden. (Z. physik. Ch. **27**. 364—66. 28/10. Leipzig.) BODLÄNDER.

Edm. van Aubel, *Einwirkung des Magnetismus auf die Spektren der Gase.* Ein mit Chlor gefülltes Geifslerrohr zeigte in dem durch Einschaltung einer Leydener Flasche verstärkten Linienspektrum mehrere neue glänzende Linien, als das Rohr zwischen die Pole eines kräftigen Elektromagnets gebracht wurde, während die alten Linien abgeschwächt wurden. Das Bandensprektrum des Schwefels ging neben dem Einfluſs des magnetischen Feldes in ein glänzendes Linienspektrum über. Zugleich zeigte sich in der Nähe der Kathode eine schöne apfelgrüne Fluoreszenz. Beide Erscheinungen sind vom Sinne der Magnetisierung unabhängig und verschwinden mit ihr. Völlig verändert wird das Linienspektrum des Fluorsiliciums im elektrischen Felde. Es treten im Rot, Orange und Grün Gruppen von hellen Doppellinien auf und eine neue sehr helle Linie im äuſsersten Violett, während die Banden und eine glänzende grüne Linie verschwinden. Diese Erscheinungen sind wahrscheinlich auf eine Veränderung der Leitfähigkeit der Gase im magnetischen Felde zurückzuführen. (Journ. de physique. Juli. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

L. Tschugaeff, *Über den Einfluſs der Association der Flüssigkeiten auf das optische Drehungsvermögen derselben.* CROMPTON nimmt an, daſs das OUDEMANS-LANDOLT'sche Gesetz der Unabhängigkeit des Drehungsvermögens eines Salzes von der Beschaffenheit des Metalles nur ein Spezialfall eines allgemeinen Gesetzes sei. Darnach soll überhaupt das Drehungsvermögen einer Verb. nur abhängig sein von dem aktiven Radikal der Verb., nicht von dem inaktiven Rest. Das Drehungsvermögen aller Arten einer aktiven S. muſste konstant sein. Die Abweichungen in den ersten Gliedern homologer Reihe führt CROMPTON auf Association zurück. Der Vf. zeigt an der Reihe der Mentholester, daſs der Phenylpropionylester die Molekulardrehung — 161,9, der m-Toluylester — 241,0° besitzt, während aus ihren Molekularvolumen sich nach der Auffassung von I. TRAUBE keine Association ergiebt. Es kann also diese keinen vorherrschenden Einfluſs auf das Drehungsvermögen ausüben. Ferner ist Amylalkohol linksdrehend, seine Ester sind rechtsdrehend und die Rechtsdrehung nimmt beim Aufsteigen in der homologen Reihe bis zu einem Grenzwerte zu. Wenn das auf Association zurückzuführen wäre, muſste die Drehung des Amylalkohols sich der der Ester nähern, wenn die Association durch Verdampfung oder Auflg. verringert wird. In Wirklichkeit aber dreht Amylalkohol in verd. wss. Lsg. oder als Dampf noch stärker links als im reinen fl. Zustande. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2451—54. 24/10. Moskau.) BODLÄNDER.

J. M. van Bemmelen, *Die Absorption. III. Abhandlung* (Fortsetzung zu S. 956.) Inhaltsangabe: A. Die Hohlräume. Unters. der Frage, in welchem Stadium der Entwässerung des Hydrogels von SiO_2 wasserleere Instertitien entstehen, und wie diese sich bei der Wiederwässerung verhalten. 1. Einleitung. 2. Die Struktur des Hydrogels von SiO_2. 3. Die Zugspannungen, die bei der Entwässerung auftreten. 4. Der Umschlag und das Entstehen der wasserleeren Räume nach dem Umschlag. 5. Die Ausfüllung der wasserleeren Räume mit W. bei der Wiederwässerung. 6. Die Erscheinung der austretenden Luftblasen bei dem Untertauchen unter W. 7. Die Volumänderungen bei der Entwässerung und Wiederwässerung. 8. Das Volum der Hohlräume und der absorbierten Luft. 9. Einfluſs der Modifikationen des Gels. 10. Die Hysteresis. 11. Ist die Phasenregel zur Erlärung der Erscheinungen anwendbar? — B. Der Verlust des Absorptionsvermögens der Kolloide. 1. Das Verschwinden der Kolloide durch Erhitzung. 2. Der Verlust des Absorptionsvermögens bei anderen Kolloiden. — C. Umsetzung der krystallinischen Hydrate in amorphe Substanzen (Absorptionsverbb.). Zusammenstellung der Resultate. Vf. faſst die Beobachtungen, über die Konstitution der Gels und deren Änderung bei Entwässerung und Wiederwässerung zusammen. Auch aus diesem Resumé können nur einige Punkte hervorgehoben werden, da ohne die der Arbeit beigegebenen Kurvenbilder und Tabellen eine klare Wiedergabe des Ganzen unmöglich ist. Die Koagulation oder Gelbildung läſst sich betrachten als eine Trennung der Fl. in ein Gewebe von SiO_2, das W. absorbiert hält, und in W., das im Gewebe eingeschlossen ist. Bei der Entwässerung zieht sich das Gewebe zusammen und die Volumabnahme entspricht zunächst der verdampften Menge W., d. h. es bilden sich keine wasserleeren Räume. Dabei geht das Gel allmählich aus dem halbfl. in einen festeren, glasartigen Zustand über. Wenn die Entwässerung bis zu einem gewissen Gehalt unter einem gewissen Dampfdruck fortgeschritten ist, so tritt der „Umschlag“ auf, welcher wie eine neue Koagulation betrachtet werden kann, d. h. als eine erneute Trennung des Gels in einen Kolloidkörper und eine Menge W., die nicht so stark gebunden ist, wie vor dem Umschlag. Es tritt eine stärkere Trübung auf. Von jetzt ändert sich bei der weiteren Entwässerung die Struktur des Gewebes. Es bilden sich Hohlräume, welche unter starkem Kapillardruck Luft absorbieren. Dabei findet keine weitere Volumverminderung statt. Diese Entwässerung vom Umschlagpunkte an ist ein umkehrbarer Prozeſs (Aufquellen), mit der Beschränkung, daſs — wie Vf. den Vorgang mit Anspielung an gewisse Erscheinungen beim Magnetisieren und Entmagnetisieren bezeichnet — bei der Wiederwässerung eine „Hysteresis“ auftritt, d. h. ein Zurückbleiben des bei einem bestimmten Drucke absorbierten Wassergehaltes hinter dem bei der vorhergehenden Entwässerung bei demselben Drucke vorhandenen, und daſs die Umkehrung in einem gewissen Abschnitte der Entwässerungskurve nur unter höheren Dampfspannungen zu erreichen ist. — Die Modifikationen, die der Gel erfährt: 1. Durch eine Bildung in einer konzentrierteren SiO_2-Lsg., 2. durch eine langsamere Entwässerung, 3. durch längeres Aufbewahren im gewässerten Zustande, äuſsern sich in einer Abschwächung des Absorptionsvermögens. Glühhitze bewirkt den Verlust des Absorptionsvermögens. — Kolloidale Körper, wie die Gels von Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, SnO_2, MnO_2, MgO, BeO etc. zeigen analoge Erscheinungen. — Kolloidale Körper können in krystallinische übergehen. Hydrogels bilden dann Hydrate nach einfachen konstanten Atomverhältnissen. Umgekehrt können letztere, z. B. $Be(OH)_2$, $Al_2(OH)_6$, in amorphe übergehen bei höheren Temperaturen. Chemische Hydrate wandeln sich dabei in unbestimmte Verbb. (Absorptionsverbb.) um. Diese zeigen dann denselben Charakter wie die Kolloide bei Verlust und Wiederaufnahme von W., in Abhängigkeit von Temperatur und Dampfspannung etc. — Die Gels folgen den Gesetzen der amorphen Substanzen. Sie gehen kontinuierlich vom fl. in den festen Zustand über. Sie bilden keine chemischen Verbb. mit W.,

A., SS. etc., sondern Absorptionsverbb., in denen Molekularkräfte das Gleichgewicht beherrschen. (Z. anorg. Ch. **18**. 98—146. 31/10. [31/5.]. Leiden. Anorg.-chem. Lab. der Univ.) MEYER.

Giuseppe Bruni, *Über das Gleichgewicht in Systemen von zwei und drei Komponenten mit einer flüssigen Phase.* Es wurden für binäre Gemische die Löslichkeits- oder Gefrierpunktskurven unter vier verschiedenen Bedingungen erörtert. Die beiden Bestandteile verbinden sich nicht und sind nicht isomorph, sie bilden eine beständige Molekularverb., sie bilden eine nur in Ggw. eines Überschusses einer Komponente beständige Molekularverb., oder sie bilden eine isomorphe Mischung. Die allgemeine Gestalt der Kurven bleibt unverändert, wenn ein dritter Stoff hinzutritt, der mit den beiden ersten sich nicht mischt und nicht verbindet. Es existiert nur bei ternären Gemischen eine Phase mehr; es ist dies der dritte Bestandteil im festen Zustand. Während z. B. die Schmelzpunktkurve einer isomorphen Mischungsreihe eine kontinuierliche, ohne Maximum und Minimum verlaufende Linie ist mit einer festen und einer fl. Phase, ist die kryohydratische Kurve einer Lsg. von Zinksulfat und Magnesiumsulfat gleichfalls eine homogene ohne Maximum und Minimum verlaufende Linie, in der neben der fl. Phase und der festen Mischung als dritte Phase Eis auftritt. (Vgl. BRUNI, Gaz. chim. ital. **27**. 537; C. **97**. II. 566.) Vorausgesetzt ist bei diesen Erörterungen, daſs in dem System nicht zwei fl. Phasen auftreten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **7**. II. 198—205.) BODLÄNDER.

W. Kistiakowsky, *Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes, speziell in Gemischen von Alkohol und Wasser.* Der Vf. hat die Geschwindigkeit der Esterbildung und Zers. bei Ggw. von Salzs. studiert und in einer russischen Arbeit zusammengefaſst, wovon er in dieser Abhandlung einen Auszug giebt. Der zeitliche Verlauf einer Rk. mit Gegenrk. läſst sich durch die bekannte Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k\cdot(a - x)\cdot(b - x)\cdot\cdots - k_1\ (c + x)\cdot(d + x)\cdot\cdots$$

darstellen. Dadurch, daſs man in dem obigen Falle b (die Konzentration des A.) u. d (die des W.) sehr groſs und daher praktisch konstant macht im Vergleich zu a (der der S.) bei $c = o$ (Konzentration des Esters), nimmt die Gleichung für den Fall der Esterbildung die einfache Gestalt an:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x) - k_1\,x,$$

und durch Integration gelangt man zu Gleichungen:

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{\xi}{a}\cdot\text{log. nat}\,\frac{\xi}{\xi - x},\quad k_1 = \frac{1}{t}\cdot\frac{a - \xi}{a}\cdot\text{log. nat}\,\frac{\xi}{\xi - x},$$

$$k + k_1 = \frac{1}{t}\cdot\text{log. nat.}\,\frac{\xi}{\xi - x},$$

welche gestatten, die Konstanten und deren Summe zu berechnen. Die mitgeteilten Verss. ergeben, daſs die Konstanten von den Mittelwerten wenig abweichen, u. daſs $(k + k_1)$ und $\frac{\xi}{a}$, der Grenzwert des gebildeten Esters, bei sonst gleichen Verhältnissen von der Anfangskonzentration a unabhängig sind. Für die Esterzersetzung gilt eine dem obigen Ausdrucke ganz analoge Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1\,(c - x) - k\,x,$$

und es müssen bei gleichen Werten von b u. d, d. h. bei gleicher Zusammensetzung der Fl. die Konstanten dieselben sein. Dies wird durch die angeführten Verss. be-

stätigt. Der Einfluſs der anorganischen S. äuſsert sich so, daſs dieselbe die Geschwindigkeit nahezu proportional ihrer Konzentration vergröſsert. Temperatursteigerung vergröſsert die Konstanten bei Lgg. mit 13—70% A. um 10% pro Grad, in solchen mit 70—90% A. um 8%. Einen Übergang zu den organischen SS. bilden die gechlorten Essigss., welche kleinere Konstanten haben, während sich bei organ. SS. die Geschwindigkeit in ähnlicher Weise wie der Dissociationsgrad ändert.

Erfolgt die Veresterung ohne Zusatz einer starken S. so ändert sich während der Rk. die Konzentration der S., u. es tritt die Erscheinung der Autokatalyse ein. Die Esterbildung verläuft daher immer langsamer, die Konstanten nehmen ab, während der Vorgang der Zers. mit zunehmender Geschwindigkeit verläuft. Der Einfluſs des zunehmenden Gehaltes an A. äuſsert sich bei der Esterifikation der Ameisens. ohne HCl so, daſs die Konstanten stark abnehmen, mit Zusatz von HCl erfolgt erst eine kleine Abnahme, und später eine beträchtliche Steigerung der Konstante. (Z. physik. Ch. **27**. 250—66. 28/10. [Juli 1898. Petersburg 1895.] Leipzig.) BÖTTGER.

J. W. Brühl, *Über die Ursachen der dissociierenden Kraft der Lösungsmittel.* H. P. CARDY hat gefunden, daſs flüssiges Ammoniak aufgelöste Salze stark zu dissociieren vermag, und daſs deren Lgg. ein gröſseres Leitvermögen besitzen als wss. (The Journ. of Physical Chem. **1**. 707). Der Vf. knüpft an die früher von ihm gegebenen Darlegungen (Z. physik. Ch. **18**. 514; C. **96**. I. 88) an, wonach die Fähigkeit, gelöste Stoffe zu dissociieren und zu ionisieren, selbst sich dagegen zu polymerisieren, besonders sauerstoffreichen Lösungsmitteln, am ausgeprägtesten dem W. eigentümlich sein soll. Er schreibt dieses Verhalten der Aktivität des O zu und verallgemeinert die früheren Anschauungen dahin, daſs alle Elemente, welche ein sehr groſses Verbindungsbestreben haben, diese Fähigkeit haben können. Solche Elemente sind z. B. N, P, As, und es ist für Verbb., welche besonders reich daran sind, zu erwarten, daſs dieselben eine starke dissociierende Kraft besitzen. Für flüssiges Ammoniak trifft die Vermutung zu; es sind aber wahrscheinlich das Hydrazin, Nitrile, Nitroverbb., Amine und Diazoverbb. ebenfalls Lösungsmittel von hoher Ionisierungskraft. Von DUTOIT und ASTON (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 240; C. **97**. II. 561), DUTOIT und FRIEDERICH (Bull. Soc. Chim. Paris **19**. 321; C. **98**. I. 1258) ist dies bereits für Aceto-, Propio- und Butyronitril, sowie für Nitroäthan nachgewiesen, und dies deckt sich mit den Werten der Dielektrizitätskonstante, welche gleichfalls in enger Beziehung zu dieser Eigenschaft steht. HCN, die Chloride von P und As, die Merkaptane und Alkylsulfide sind nach Ansicht des Vf.'s vielleicht auch stark dissociierende Lösungsmittel u. Dielektrika. Da es jedoch zahlreiche ungesättigte Verbb. giebt, die diese Eigenschaften nicht besitzen, scheint es, daſs die Art der Valenzen dafür maſsgebend ist. Die KW-stoffe, die aliphatischen und die aromatischen, sind, obwohl teilweise ungesättigt, Körper von sehr kleiner Reaktionsfähigkeit und dissociierender Kraft. (Z. physik. Ch. **27**. 319—22. 28/10. [Juli.] Heidelberg.) BÖTTGER.

J. J. van Laar, *Zurückweisung der Einwände von A. A. Noyes gegen meine Löslichkeitsformel.* Die Abhandlung betrifft die Frage, ob bei Zugrundelegung des OSTWALD'schen oder RUDOLPHI-VAN'T HOFF'schen Verdünnungsgesetzes zur Best. des Dissociationsgrades für die Berechnung der Lösungswärmen von Salzen Werte erhalten werden, welche den experimentell gefundenen näher kommen. NOYES hat angegeben (Z. physik. Ch. **26**. 699; C. **98**. II. 623), daſs bei vollständiger Dissociation die Gleich. zur Berechnung der Lösungswärme unabhängig von jedem Verdünnungsgesetz werde. Vf. führt die Rechnung, daſs dies nicht der Fall sein wird. Der Vf. hält die von ihm aufgestellte Formel zur Berechnung der Lösungswärme gegenüber derjenigen von NOYES, welche unter bestimmten Verhältnissen mit jener identisch wird, aufrecht. Verschiedene Einwände, welche NOYES gemacht hat, werden

völlig frei von Albumosen. (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 48—55. 26/10. [3/8.] Wien. Pathologisch-chem. Lab. d. Krankenanstalt Rudolfstiftung.) SIEGFRIED.

Ernst Edw. Sundwik, *Xanthinstoffe aus Harnsäure. II. Mitteilung.* Vf. hat früher (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 496; C. **97**. II. 776) als wahrscheinlich dargethan, daſs durch Reduktion von Harns. Xanthin u. Hypoxanthin entstehen. Er teilt jetzt Analysen von Hypoxanthinsilberoxyd mit, welche die B. von Hypoxanthin bei der Reduktion von Harns. mit Chlf. und Natriumhydrat ergeben. Die Entstehung von Xanthin bei dieser Rk. zeigen die früher mitgeteilten Silber- und Stickstoffbestimmungen, sowie die Rkk. des erhaltenen Körpers. (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 131—32. 26/10. [12/9.] Helsingfors. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

Henri Moreigne, *Über das Stickstoffverhältnis oder das Verhältnis des Harnstoffstickstoffes zum Gesamtstickstoffe im Harn. Verschiedene Ursachen, welche seinen Wert verändern.* Das Verhältnis der angeführten Stickstoffsubstanzen, welches für den normalen u. pathologischen Harn vielfach bei den Betrachtungen in physiologischer und klinischer Hinsicht zu Grunde gelegt zu werden pflegt, ist nicht von allen Autoren gleich groſs angegeben worden; es sind hier mitunter groſse Schwankungen vorhanden. Zum Teil liegt diese Differenz an den Verff., welche zur Bestimmung der N-Substanzen angewandt wurden. Vf. studierte in der vorliegenden Abhandlung die Haupteinflüsse, welche den Wert des normalen Verhältnisses zu modifizieren im stande sind. Hierzu gehört in erster Linie die Methode der Bestimmung des Gesamtstickstoffes selbst. Die hierzu ausschlieſslich angewandte Methode von KJELDAHL-HENNINGER schlieſst eine Menge von Fehlerquellen in sich, über welche Vf. früher berichtet hatte. (Thèse Doct. en Med. Paris 1895. 18; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **11**. 958; C. **94**. II. 1062; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. März). Damals wurde gezeigt, daſs man zur Zerstörung der org. Substanz auf die Anwendung des Hg und seiner Verbb., auf das $CuSO_4$, CuO, $KClO_4$ u. einiger anderer Oxydationsmittel verzichten muſs, daſs auch die Menge der Schwefels., die Höhe der Temperatur u. a. m. nicht gleichgültig sind. — Was den Harnstoffstickstoff anlangt, so sind nach Vf. alle Methoden, welche man zu seiner Bestimmung bisher anzuwenden pflegt, mehr oder weniger ungenau. Vf. führt hierbei die Fehler an, welche der am meisten gewählten Hypobromitbestimmung anhaften; selbst wenn man den Harn vorher mit bas. Bleiacetat behandelt, erhält man fehlerhafte Zahlen, weil viele amidartige Verbb. dann noch immer der Zers. durch Hypobromit unterworfen sind. Möglichst genaue Resultate kann man aber erzielen, wenn man den Harn genügend verdünnt, so daſs er 0,4 bis 0,5% Harnstoff enthält, und bei allen Bestimmungen die gleiche Menge Hypobromit (12—13 ccm) in konz. Lsg. u. Glucose (25%ige Lsg.) zusetzt. — Die Wahl des Ureometers zur Bestimmung der D. ist ebenfalls von Wichtigkeit, wie dies Vf. früher bereits dargethan hatte (J. Pharm. Chim. [6] **5**. 321. 372; C. **97**. I. 1069. 1171).

Vf. beschreibt die Verss., welche er mit reinen Harnstofflsgg. verschiedener Konzentration ausgeführt hat, welche zeigten, daſs bei einem Harnstoffgehalt von 0,4% die durch Natriumhypobromit entwickelte Stickstoffmenge der theoretisch berechneten am nächsten lag. Zur Darst. der Natrimhypobromitlsg. soll man auf 120 ccm Natronlauge (36° B.) u. 70 ccm ausgekochtes dest. W. 10 ccm Bromlsg. nehmen Die von ESBACH empfohlene Hypobromitlsg. giebt geringere N-Quantitäten; bei letzterer übt wahrscheinlich die geringe Menge von Alkali einen schädigenden Einfluſs auf das Resultat aus, da ESBACH nur 40 ccm Natronlauge von 36° B. (auf 100 ccm W. u. 2 ccm Brom) verwendet.

Vf. zeigt nun im folgenden, wie sich der Verhältniswert des Harnstickstoffes ändert, sobald man für die einzelnen Gruppen der N-Substanzen verschiedene Bestimmungsmethoden anwendet. Von groſsem Einfluſs auf dieses Stickstoffverhältnis ist ferner die Art der Ernährung; hierauf ist bei Stoffwechselunterss. sehr zu achten.

Berthelot, *Untersuchungen über die Beziehungen welche zwischen den Lichtenergien und den chemischen Energien bestehen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 332—58. November. — C. **98**. II. 465.) HESSE.

Organische Chemie.

E. Knoevenagel, *Kondensationen zwischen Malonester und Aldehyden unter dem Einfluſs von Ammoniak und organischen Aminen.* Die Wirkung des NH_3 und der Amine bei der Kondensation von Malonester mit Aldehyden ist die gleiche wie beim Acetessigester, welche kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 738; C. **98**. I. 1099) vom Vf. aufgeklärt wurde; wie sich durch die Darst. des *Methylenbismalonesters*, $CH_2[CH(COOC_2H_5)_2]_2$ (Vf. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2345; C. **94**. II. 737), aus Methylenbispiperidin oder Methylenbisanilin u. Malonester beweisen lieſs, spielen auch hier Alkylidenamine u. Alkylidenbisamine die Rolle von Zwischenprodd. — *Methylenbispiperidin*, $CH_2(C_5H_{10}N)_2$, von EHRENBERG (J. pr. Chem. [2] **36**. 126; C. **87**. 1283) aus Trimethylenoxyd u. Piperidin erhalten, wird bequemer dargestellt durch gelindes Erwärmen von 2 Mol. Piperidin mit 1 Mol. 40%ig. wss. Formaldehydlsg.; Kp_{15}. 115°; Kp_{760}. 235°. — Aus Methylenanilin (GEIGY, DRP. 75 854) und Malonester war der Methylenbismalonester auffälligerweise nicht darstellbar. — Die Kondensation von Malonester mit Aldehyden in Ggw. von Aminen verläuft in der Fettreihe immer der Art, daſs 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Ester zusammentritt, findet jedoch in der aromatischen Reihe so statt, daſs sich gleiche Mol. Ester und Aldehyd vereinigen; beim Acetessigester bilden sich nach früheren Unterss. des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 172; C. **96**. I. 542) bekanntlich bei der Kondensation mit aromatischen Aldehyden bei niederer Temperatur Alphylidenacetessigester, bei höherer Alphylidenbisacetessigester. — Die im folgenden beschriebenen Prodd. sind gewöhnlich unter Anwendung von Diäthylamin, Piperidin oder NH_3 erhalten worden; neuerdings hat sich gezeigt, daſs auch Pyridin oder Äthylamin verwendbar sein dürfte, und daſs die Kondensation — wenn auch mit geringer Ausbeute — selbst bei Abwesenheit von Aminen eintreten kann. Die in den einzelnen Fällen erzielten Ausbeuten sind vom Vf. angegeben; die Verss. wurden gemeinschaftlich mit den Herren **Paweck, Baebenroth, Giese, H. Hoffmann** und **Groos** durchgeführt.

I. Malonester und Aldehyde der Fettreihe. Läſst man *Acetaldehyd* und Malonester bei Ggw. von Diäthylamin längere Zeit unter Eiskühlung oder in der Kältemischung auf einander einwirken, so entsteht, neben dem *Äthylidenbismalonester*, $CH_3 \cdot CH[CH(COOC_2H_5)_2]_2$, auch *Äthylidenmalonester*, $CH_3 \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$; ersterer siedet unter 17 mm Druck bei 208—209°, letzterer bei 115—118°; beide sind von KOMNENOS (LIEBIG's Ann. **218**. 145; C. **83**. 491) bereits beschrieben worden. Durch Kochen mit 20%ig. Salzs., bis fast alles in Lsg. gegangen ist, wird der Äthylidenbismalonester unter Abspaltung von A. und CO_2 in *β-Methylglutars.*, $CH_3 \cdot CH(CH_2 \cdot COOH)_2$, übergeführt; letztere ist mit Wasserdämpfen so leicht flüchtig, daſs das Eindampfen ihrer Lsgg. bei möglichst niederer Temperatur vorgenommen werden muſs; F. 87°; geht beim Destillieren in das Anhydrid (F. 47°) über. — *Isobutylidenbismalonester*, $C_{18}H_{30}O_8$. Kp_{19}. 198°. — *β-Isopropylglutarsäure*, $C_8H_{14}O_4$. Krystalle aus W.; F. 96,5—97°; wl. in Lg., $CHCl_3$, CS_2, A.; ll. in Ä., Bzl., W. — Ag-Salz, $C_8H_{12}O_4Ag_2$. Käsiger Nd.; swl. in W. — Diäthylester, $C_{12}H_{22}O_4$. Dickflüssiges Öl von angenehmem Geruch; Kp. 250°. — *Isoamylidenbismalonester*, $C_{19}H_{32}O_8$. Kp_{15}. 204°. — *β-Isobutylglutarsäure*, $C_9H_{16}O_4$. Nadeln; F. 48°; sll. in Ä., A., Bzl., Eg., W.; zll. in CS_2, Lg. — Ag-Salz, $C_9H_{14}O_4Ag_2$. Käsiger Nd. — Diäthylester, $C_{13}H_{24}O_4$. Dickflüssiges Öl von angenehmem Geruch; Kp. 262—263°. — *Önanthylidenbismalonester*, $C_{21}H_{36}O_8$. Kp_{16}. 195°; lieferte bei der Verseifung mit 20%ig. Salzs. ein bei 215° schm., in W. mit saurer Rk. l. Prod. — 2. Malonester und aromatische

Aldehyde. Der *Benzylidenmalonester*, $C_6H_5 \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$, ist aus den Komponenten von CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 345) mittels HCl bei 0°, von CLAISEN und CRISMER (LIEBIG's Ann. **218**. 130; C. **83**. 490) mittels Essigsäureanhydrid bei 100° erhalten worden; man gewinnt ihn auch leicht in einer Ausbeute von 70% bei Anwendung von Piperidin oder NH_3. — *Cuminylidenmalonester*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$. Gelbliches Öl; $Kp_{11,5}$. 205—208°. — *p-Nitrobenzylidenmalonester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$. Nadeln aus A.; F. 94°; ll. in h. A., Lg., Bzl.; wl. in Ä. — *Cumarincarbonsäureester*, $C_6H_4 < \begin{matrix} O—CO \\ | \\ CH : C \cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$, bildet sich aus gleichen Mol. Salicylaldehyd und Malonester in Anwesenheit von Piperidin oder NH_3 in sehr guter Ausbeute; F. 94°. — *Anisylidenmalonester*, $(CH_3O)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$. Krystalle aus A.; F. 38—40°; Kp_{14}. 200—217°; ll. in Ä., Bzl., A. — *Methylsalicylidenmalonester*, $(CH_3O)^3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$. Öl; Kp_{14}. 193 bis 195°. — *Piperonylidenmalonester*, $H_2C < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > C_6H_3 \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$. Prismen aus A.; F. 63°; Kp_{11}. 216—219°; ll. in Bzl., Eg.; sll. in w. Ä., A.; wl. in sd. Lg. Zur Erzielung einer guten Ausbeute mufs man 1 Mol. Piperonal mit 2 Mol. Malonester unter allmählicher Zugabe von 50 Tropfen Piperidin etwa 24 Stdn. auf 110 bis 120° erhitzen. — Der *Furalmalonester*, $C_4H_3O \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$, der von MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1081; C. **88**. 737) und LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 289; **94**. I. 458) unter Anwendung von Essigsäureanhydrid bezw. Eg. in guter Ausbeute gewonnen wurde, ist mittels Piperidin zu 60%, mittels Pyridin zu ca. 20% und ohne Kondensationsmittel zu ca. 8% der theoretischen Menge aus gleichen Mol. Furfurol und Malonester erhältlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2585 bis 2595. 14/11. [18/10.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

E. Knoevenagel, *Kondensation von Malonsäure mit aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine.* Wie im voranstehenden Ref. erläutert ist, kann man den Diäthylester der Malons. mit Aldehyden bei Ggw. von primären u. sekundären Aminen kondensieren; es hat sich nun gezeigt, dafs die bei diesen Rkk. als Zwischenprodd. vorauszusetzenden Alkylidenalkylamine, $R \cdot CH : N \cdot R$, und Alkylidenbisdialkylamine, $R \cdot CH : (NR_2)_2$, mit freier Malons. sich in der Art umsetzen, dafs Alkylidenmalonss., $R \cdot CH : C(COOH)_2$, entstehen, aus welchen durch Abspaltung von CO_2 leicht substituierte Akrylss., $R \cdot CH : CH \cdot COOH$, hervorgehen. Die Rk. ist jedoch nur mit den Derivaten aromatischer Aldehyde durchführbar; sie tritt ferner nicht bei Benzyliden-α- und -β-naphtylamin ein; beim Diphenylamin scheitert sie schon daran, dafs es überhaupt nicht gelingt, diese Base mit Benzaldehyd zu kondensieren. — An Stelle der primären u. sekundären Basen kann auch das NH_3, bezw. das Reaktionsprod. desselben mit Benzaldehyd, das Hydrobenzamid, zur Darst. von Benzylidenverbb., verwendet werden. — In welcher Reihenfolge man die Reagenzien: Aldehyd, Amin und Malons. zusammenbringt, ist — wenn überhaupt — nur von Einfluſs auf den quantitativen, nicht aber auf den qualitativen Verlauf der Rk. — Den Prozefs bei seiner ersten Phase, der B. der Alphylidenmalonss., festzuhalten, gelingt im allgemeinen nur bei Anwendung von NH_3 und bei einer 55—70° nicht übersteigenden Temperatur; fast immer ergab das NH_3 auch bei der Darst. der Akryls. bessere Ausbeuten, als sich mit Anilin etc. erzielen liefsen. Es empfiehlt sich ferner, nicht zu hoch u. zu lange zu erhitzen, da hierbei aus den Aldehyden und Aminen leicht N-haltige Prodd. entstehen, die in der gewünschten Richtung nicht weiter verändert werden und deshalb die Ausbeute herabdrücken.

Aus dem experimentellen Teil der Arbeit, in welchem in sehr ausführlicher Weise die unter den verschiedenartig variierten Versuchsbedingungen erzielten Resultate verzeichnet sind, sei hier nur folgendes hervorgehoben: *Zimmtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$,

wird nach dem Verf. des Vf.'s am vorteilhaftesten dargestellt, wenn man den Benzaldehyd in Form von *Benzylidenbispiperidin* (EHRENBERG, J. pr. Chem. [2] **36**. 130; C. **87**. 1283) mit Malonsäure erwärmt; auch die Anwendung von je 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und Malonsäure auf 2 Mol.-Gew. alkoh. NH_3 ergab eine Ausbeute von 80—85%. — Da die *Benzalmalons.*, $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH)_2$ (vgl. CLAISEN, CRISMER, LIEBIG's Ann. **218**. 135; C. **83**. 490), welche, für sich erhitzt, erst bei ihrem F. 195—196° CO_2 abgiebt, bei Anwesenheit aromatischer Amine oft schon unter 100° in Zimmts. übergeht, so bereitet man sie am besten mittels alkoh. NH_3 bei 55—65°. — Die von PERKIN (Jahresber. **1877**. 72; EIGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2530; C. **87**. 1353) aus Anisaldehyd mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat bei 175° erhaltene *p-Methoxyzimmts.*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$, wird leichter und in besserer Ausbeute aus Anisaldehyd, Malons. und alkoh. NH_3 dargestellt. — Die *p-Anisylidenmalons.*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C : C(COOH)_2$, wurde, vermutlich nicht ganz frei von p-Methoxyzimmts., in Form weifser, bei 185—190° unter starkem Aufblähen schm. Flocken gewonnen, als Anisaldehyd mit neutralem malons. NH_3 u. etwas A. erwärmt wurde. — Die *Piperonylakryls.*, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$, von LORENZ (Ber. Dtsch. chem Ges. **13**. 757) nach dem PERKIN'schen Verf. bereits dargestellt, kann man in guter Ausbeute aus Piperonal, Malons. und alkoh. NH_3 bereiten. — Überschreitet man hierbei nicht eine Temperatur von 60—70°, so kann man aus dem Reaktionsprod. die *Piperonalmalons.*, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3 \cdot CH : C(COOH)_2$, in Gestalt weifser Flocken isolieren, die bei 190—195° unter starker Zers. schm. und schon bei dem Versuch, sie aus A. umzukrystallisiren, CO_2 abgeben. — Behufs Gewinnung der *o-Nitrozimmts.*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$, kondensiert man o-Nitrobenzaldehyd mit Anilin (gleiche Mol.-Gew.) durch 10 Min. langes Erwärmen auf dem Wasserbad zunächst zu *o-Nitrobenzylidenanilin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ (grofse hellgelbe Blätter aus 80%ig. A.; F. 69,5°; Kp_{15}. 220°; auch bei gewöhnlichem Druck unzers. destillierbar), und erwärmt dann mit Malons.; die Ausbeute erreicht nur 50%. — *m-Nitrobenzoës.* ist aus m-Nitrobenzylidenanilin u. Malons. oder m-Nitrobenzaldehyd, Anilin u. Malons. mit 50% Ausbeute erhältlich; letztere steigert sich auf 70% bei Verwendung von alkoh. NH_3 oder neutralem malons. NH_3, doch entsteht hierbei nebenher immer etwas *m-Nitrobenzalmalons.*, die wiederum zum Hauptprod. wird, wenn man die Reaktionstemperatur nicht über 70° gehen läfst. — *p-Nitrozimmts.* ist aus p-Nitrobenzylidenanilin und Malons. nicht erhältlich, bildet sich aber mit sehr guter Ausbeute aus p-Nitrobenzaldehyd u. Malons. bei Ggw. von Anilin oder alkoh. NH_3. — Die schon AON STUART (J. Chem. Soc. London **43**. 408; **47**. 155; C. **83**. 758; **85**. 184) beschriebene *p-Nitrobenzalmalons.* wurde aus p-Nitrobenzaldehyd u. neutralem malons. NH_3 mit 54% Ausbeute gewonnen. — *Furfurylidenanilin*, $C_4H_3O \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ (Kp_{14}. 158°; vgl. DE CHALMOT, LIEBIG's Ann. **271**. 12; C. **92**. II. 522), ergab bei der Einw. von Malons. keine *Furfurylakryls.*, $C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot COOH$; diese, von C. LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 286; C. **94**. I. 458) bereits untersuchte S. liefs sich jedoch, wenn auch nur mit 40% Ausbeute, aus Furfurol und Malons. mittels (1 Mol.-Gew.) alkoh. NH_3 erhalten; bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. alkoh. NH_3 bildete sich, nach 6—7stündigem Erhitzen, die bereits von MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1081; C. **88**. 737) und von LIEBERMANN (l. c.) dargestellte *Furfuralmalons.*, $C_4H_3O \cdot CH : C(COOH)_2$, in einer Ausbeute von 73%. — Die Gewinnung der *Cumenylakryls.*, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$ (F. 157—158°), gelang am besten mittels Anilin. — *Cuminalmalons.*, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(COOH)_2$, konnte nach dem Verf. des Vf.'s nur schwer erhalten werden. — Die Kondensation von Zimmtaldehyd mit Malons. zur *Cinnamenylakryls.*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$, war nur mittels Anilin möglich; bei Anwendung von alkoh. NH_3 blieb selbst bei 100°

die Abspaltung von CO_2 aus, und entstand lediglich *Cinnamylidenmalons.*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(COOH)_2$ (STUART, J. Chem. Soc. London **49**. 365; C. **86**. 517; LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1438; C. **95**. II. 224). — Salicylaldehyd und Malons. reagierten in abweichender Form; wie auch die Reaktionsbedingungen gewählt wurden, immer bildete sich, infolge intramolekularer Wasserabspaltung aus der primär entstehenden Salicylidenmalons. die bereits bekannte *Cumarincarbons.*, $C_6H_4<\begin{matrix}O—CO\\ CH:C\cdot COOH\end{matrix}$; bei zu langem Erhitzen litt die Ausbeute durch das Auftreten niedrig schm., N-haltiger Prodd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2596—2619. 14/11. [18/10.] Univ.-Lab. Heidelberg). STELZNER.

Gustav Komppa, *Über Oxytrimethylbernsteinsäure und ihre Abkömmlinge.* Die *Oxytrimethylbernsteinsäure*, $\begin{matrix}COOH\cdot C———C—COOH\\ CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3 \quad OH\end{matrix}$, die keinen Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden enthält, ist ein Beispiel einer eigentümlichen dynamischen Gleichgewichtslage und läßt in gewisser Beziehung abnorme Rkk. erwarten, die Vf. auch in einigen Fällen nachweisen konnte. Man erhält die S. in guter Ausbeute, wenn man 18 g Dimethylacetessigester in 40 g Ä. löst, 9,2 g pulverisiertes 99%iges Cyankalium zusetzt u. unter Abkühlen 11,4 ccm 37%iger Salzs. in kleinen Portionen zu dieser Mischung gießt. Man läßt die verschlossene Flasche eine Woche stehen, gießt die äth. Schicht ab u. behandelt dieselbe mit der doppelten Menge konz. Salzs. erst 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur, dann einen ganzen Tag am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Die beim Verdunsten der Lsg. verbleibende M. wird durch Umkrystallisieren aus W. oder aus Essigester gereinigt. Wasserhelle, rhombische Krystalle, deren F. mit der Schnelligkeit des Erhitzens variiert u. beim Aufbewahren der S. allmählich sinkt, aber etwa bei 155—159° liegt. Ob die S. mit den von TIEMANN durch Oxydation von Pinen und von KACHLER durch Oxydation von Campher erhaltenen SS., die von diesen Forschern für Oxytrimethylbernsteinsäure gehalten wurden, identisch ist, erscheint fraglich, da die Eigenschaften nicht ganz übereinstimmen. Die vorliegende S. ist ll. in W., A. u. h. Essigester, zl. in Ä., swl. in Bzl. u. Lg. Ammoniumsalz, flache, konzentrische Nadeln, sll. in W. Silbersalz, $C_7H_{10}O_5Ag_2$, weißer, amorpher Nd., unl. in W. Calciumsalz, $C_7H_{10}O_5Ca + {}^1/_2H_2O$, unl. in W., wird aber bei langem Stehen mit W. l. Diese Lsg. giebt beim Verdunsten eine spröde, glasige M., die ll. in W. ist. Die S. giebt Fällungen mit Kupfersulfat, Eisenchlorid und besonders mit Bleinitrat. Das *Anil* der Säure, $\begin{matrix}(CH_3)_2:C—CO\\ CH_2 \quad\quad |\\ OH>C—CO\end{matrix}>NC_6H_5$, entsteht beim Kochen derselben mit Anilin. Kleine Nadeln aus verd. A., F. 145°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, wl. in W. u. Lg. Das entsprechend entstehende *p-Tolil*, $C_{14}H_{17}O_4N$, bildet schöne Nadeln (aus A.) vom F. 185°. Beim Behandeln mit Acetylchlorid entsteht daraus das *Acetyl-p-tolil*, $C_{16}H_{19}NO_5$, flache Nadeln aus h. A., F. 131°, wl. in k. A. Läßt man Trimethyloxybernsteins. längere Zeit mit Acetylchlorid stehen oder kocht damit, so erhält man beim Abdampfen des überschüssigen Chlorids das *Anhydrid der Acetyloxytrimethylbernsteinsäure*, $C_9H_{12}O_5$, flache, konzentrische Nadeln aus Lg., F. 68°. Daneben entsteht noch ein zweiter Körper vom F. 142°, der unl. in Lg. ist, und dessen Zus. noch nicht ermittelt ist. Beim Esterifizieren der S. mit A. u. Salzs. geht nur ein Teil derselben in den normalen Ester über; der *Äthylester der Oxytrimethylbernsteinsäure*, $C_{11}H_{20}O_5$, wird daher besser aus dem Silbersalz und Äthyljodid dargestellt. Fl. vom Kp_{15}. 122 bis 123° und D_{18}^{18}. 1,066.

Man löst 10 g Oxytrimethylbernsteinsäureester in 50 g Chlf., versetzt die Lsg. mit 9,5 g Phosphorpentachlorid u. erwärmt auf 83°. Nach Beendigung der Rk. wird

in W. gegossen und durch Schütteln mit Sodalsg. gereinigt. Die beim Verdunsten des Chlfs. verbleibende Verb. ist *Chlortrimethylbernsteinsäureäthylester*, $C_2H_5COO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(Cl)COOC_2H_5$, Kp_{12}. 114,5—115,5°. Beim Verseifen des Esters mit Salzs. entsteht nicht die erwartete freie Säure, sondern eine halogenfreie Verb., die wahrscheinlich eine β-Laktoncarbons. ist. Bei der Einw. von Phosphorpentabromid wurde nur ein kompliziertes Gemisch erhalten. Die Ggw. der vielen Alkyle erschwert scheinbar die Austauschbarkeit des Hydroxyls gegen andere Gruppen. (Acta soc. scient. Fennicae **24**. 1—14. Mai. [23/5.*] Sep. vom Vf. Helsingfors, Polytechnikum.)

POSNER.

Gust. Komppa, *Beitrag zur Kenntnis des Methylenmalonsäureesters*. Bei der Darst. des Methylendimalonsäureesters, $CH_2<\begin{matrix}CH(COOC_2H_5)_2\\CH(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$, aus Formaldehyd und Malonsäureester durch Einw. von Diäthylamin erhielt Vf. einen weifsen, festen Körper. Derselbe ist, wie sich zeigte, polymerer Methylenmalonsäureester u. identisch mit der Verb., welche ZELINSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3204; C. **90**. I. 312) aus Malonsäureester, Methylenjodid u. Natriumäthylat erhielt. Man stellt die Verb. am besten dar, indem man 1 Mol. Malonsäureester und 1 Mol. Formaldehyd mit Diäthylamin einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst. Man trennt das ausgeschiedene Öl vom W. u. destilliert ersteres im Vakuum. Die erstarrte Fraktion vom Kp_{35}. 140 bis 200° wird auf Thon getrocknet u. aus A. umkrystallisiert, F. 155°. Amorph, ll. in h. A., Chlf. u. Bzl. Wird die Verb. bei gewöhnlichem Druck destilliert, so geht bei 190—220° der monomolekulare Ester über, der sich später wieder in die polymere, feste Form verwandelt. Der monomolekulare Ester addiert Brom und liefert den *Dibrommethylenmalonsäureester*, $CH_2Br—CBr(COOC_2H_5)_2$, Kp_5. 130—140° unter Abspaltung von etwas HBr. (Oefversigt af Finska Vet.-Soc. Förhandlingar **40**. Sep. vom Vf. Mai. Helsingfors, Polytechnikum.) POSNER.

Gust. Komppa, *Über Nitrierung des Guajakols*. Nitroprodukte des Guajakols lassen sich direkt erhalten, wenn man reines Guajakol im vierfachen Volum Eg. löst, mit Eis kühlt und mit einem eiskalten Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpeters. u. 4 Vol. Eg. versetzt. Nach kurzem Stehen wird W. zugesetzt. Das ausgeschiedene Öl wird mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat scheidet feine, lange, schwefelgelbe Nadeln vom F. 65° ab, welche vielleicht *Mononitroguajakol* sind. Der Rückstand der Destillation wird aus W. umkrystallisiert. Gelbe, glänzende Blättchen vom F. 123°. Die Verbindung ist identisch mit dem *Dinitroguajakol* von HERZIG (Monatshefte für Chemie **3**. 825), das inzwischen auch noch auf anderem Wege erhalten worden ist. Beim Kochen dieses Körpers mit Acetylchlorid entsteht *Acetyldinitroguajakol*, $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)(OCOCH_3)$, gelbliche, tafelförmige Krystalle vom F. 114°, zll. in h. A., wl. in k. A., unl. in W. (Oefversigt af Finska Vet.-Soc. Förhandlingar **40**. Sep. vom Vf. Mai. Helsingfors, Polytechnikum.) POSNER.

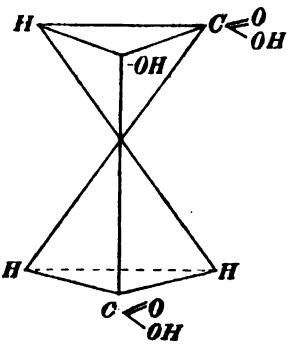
J. H. Aberson, *Die Isomerie der Äpfelsäure*. Die Äpfels. aus Vogelbeeren zeigt gewisse Unterschiede von der aus verschiedenen Crassulaceen erhaltenen. Vf. unterzog die Crassulaceens. einer neuen Unters. Dieselbe wird nur als Sirup erhalten u. hat nach dem Trocknen bei 110° die Zus. $C_4H_4O_4$ wie Fumar- und Maleïnsäure, ist jedoch von diesen SS. verschieden. Das saure Kalksalz hat die Zus. $(C_4H_5O_5)_2Ca \cdot 6H_2O$. Es kryst. im regulären System, während das Salz der gewöhnlichen Äpfels. rhombisch ist. Das neutrale Ba-Salz bildet schöne Nadeln von der Zus. $(C_4H_4O_5)Ba$. Das Ag-Salz ist mikrokryst., Zus. $(C_4H_4O_5)Ag_2$. Das Bleisalz wird aus warmer verd. Lsg. in prächtigen Nadeln von der Zus. $(C_4H_4O_5)_2Pb \cdot 3H_2O$, erhalten, das saure Ammoniumsalz ist amorph.

Das optische Verhalten der Crassulaceenäpfels. ist ein sehr eigentümliches. Die verd. sowohl wie die konzentrierteren Lsgg. sind rechtsdrehend, wird die Lsg. aber

zum Sirup eingedampft und längere oder kürzere Zeit auf 100° erhitzt, so zeigt die Lag. des Sirups jetzt stärkere oder schwächere Linksdrehung. Es erinnert diese Erscheinung an das Verhalten der von WISLICENUS untersuchten rechtsdrehenden Milchs., welche beim Eindampfen in linksdrehendes Anhydrid übergeht.

Die Best. des Mol.-Gew. nach der Gefrierpunktserniedrigung ergab für ziemlich konz. Lagg. schon höhere Zahlen als 134—$C_6H_8O_5$; also war auch hier schon Anhydrid gebildet. Die Analyse des neutralen Na-Salzes, sowie die Best. der elektrischen Leitfähigkeit ergaben, daſs die S. zweibasisch ist. Durch Reduktion mit rotem P und HJ entsteht Bernsteins., also bilden die C-Atome eine normale Kette. Durch Kochen mit Natronlauge wird die Linksdrehung wohl vermindert, aber nicht aufgehoben. Das Amid der Crassulaceensäure hat F. 174—178°, es ist ll. in W., wl. in A.

Beim Behandeln mit A. u. HCl bildet sich ein *Diäthyläther*, $C_{12}H_{16}O_8$, der sich von einer S. $C_8H_8O_8$ ableitet, welche $[\alpha]_D = -39{,}1°$ hat. Durch Verseifung des Ä. wird Äpfels., $C_4H_6O_5$, gebildet. Der Äther hat $[\alpha]_D = -30{,}9°$, es ist ein dickes Öl, Kp. 245—250°. Der *Dimethyläther* hat normale Zus. und F. 102°. Beim Verseifen mit KOH bildet sich Fumarsäure. Beim Esterifizieren mit Methylalkohol und Schwefels. bildet sich die Verb. $C_{10}H_{12}O_8$. Doppelte Kohlenstoffbindungen und OH-Gruppen konnten in der Verb. nicht nachgewiesen werden. Bei Verseifung mit wenig KOH scheint sich eine S. $C_8H_8O_8$ zu bilden, bei Überschuſs von KOH dagegen Äpfelsäure.



Bei der trockenen Destillation entstehen Fumar- und Maleïns. nur in ganz untergeordneter Menge, vielleicht aus etwas beigemengter gewöhnlicher Äpfels., der Hauptsache nach destilliert die Crassulaceen-Äpfels. unverändert über in Form ihres Anhydrids, $C_8H_8O_8$. Dem ganzen Verhalten nach dürfte für die Crassulaceens. beistehende stereochemische Formel am besten entsprechen. Dieselbe erklärt, daſs bei der Dest. keine ungesättigten SS., sondern ein Anhydrid entsteht. Da dies Anhydrid sehr leicht zu verseifen ist, erfolgt der Wasseraustritt wahrscheinlich aus der Carboxylgruppe des einen u. der alkoh. OH-Gruppe des zweiten Moleküls. (Verh. der Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. Juni; Sep. v. Vf.) MUHLERT.

Johannes Thiele und **Frankland Dent**, *Über die Einwirkung von Chloroform auf wässeriges Alkali.* *Chloroform* wird in der Kälte leicht durch wss. KOH in CO verwandelt. 50—100 ccm reines *Kohlenoxyd* lassen sich leicht erhalten, wenn ein Azotometer mit w. 40%iger Kalilauge gefüllt wird, einige Tropfen Chlf. zugesetzt werden und umgeschüttelt wird (vgl. DESPREZ, C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 780; C. **98**. I. 32). Vff. beschreiben einige quantitative Versa., bei welchen eine reichliche Entw. von CO beobachtet wurde. Es bildet sich bei der Einw. von KOH auf Chlf. wahrscheinlich intermediär Chlormethylen, CCl_2. — Bei Einw. von Chlf. und NaOH auf Phenol in der Kälte und in der Wärme entsteht *Salicylaldehyd*, aber nicht in besserer Ausbeute als nach dem Verf. von TIEMANN-REIMER. (LIEBIG's Ann. **302**. 273—74. 20/10. München. Akadem. der Wiss.) HESSE.

Marcel Delépine, *Über die von Aldehyden sich ableitenden Amine und Amide.* Aus den früheren Arbb. des Vf.'s (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 650. 888; C. **96**. II. 1023; **97**. I. 34; C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 817; C. **97**. I. 1119; C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 178. 951; C. **97**. II. 524; **98**. I. 200; C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 343. 648. 964. 1033. 1794; C. **98**. I. 500. 781. 845. 989. 1032. 1281; **98**. II. 350) ergeben sich eine Reihe allgemeiner Schluſsfolgerungen. Einige der aus Aldehyden

u. NH_3 entstehenden Verbb., z. B. Hexamethylenamin, Aldehydammoniak, aromatische Hydramide können durch SS. leicht in ihre Generatoren wieder gespalten werden, während die den Hydramiden isomeren Basen (Glyoxalidine) und die Chinolin- und Pyridinbasen nicht spaltbare Verbb. sind. Es fragt sich nun, in wieweit die thermochemischen Daten eine Unterscheidung dieser beiden Verbindungsreihen gestatten. Es ergeben sich folgende Resultate: 1. Bei der Einw. der Aldehyde auf 1 Mol. NH_3 werden bei Benzaldehyd, Anisaldehyd, Pyromucinaldehyd und Acetaldehyd unter B. einer festen Verb. weniger als 13,7 Cal. entwickelt. Salzs., welche bei der Vereinigung mit NH_3 13,7 Cal. entwickelt, wird also die entstandenen Verbb. wieder in die Komponenten zerlegen können. Das findet thatsächlich ausnahmslos statt. Gelöster Formaldehyd zers. ebenfalls diese Verbb.

2. Bei der B. der isomeren Glyoxalidine (Amarin, Anisin, Furfurin) entsteht eine Wärmeentw. von $\geqq$17 Cal. Hieraus ergiebt sich, dafs eine Spaltung dieser Verbb. nicht möglich ist. Aus der Unters. der Salze des Furfurins ergab es sich, dafs die Nichtspaltbarkeit auch bei konz. SS. besteht. Aus der thermochemischen Unters. des Hydrocinnamids, welches bisher zu den Hydramiden gezählt würde, konnte Vf. folgern, dafs diese Verb. zu den Glyoxalidinen gehört. Wird *Benzaldehyd* mit fein pulverisiertem NH_4Cl auf 180—185° erhitzt, so entsteht den Voraussetzungen der Theorie entsprechend, *Amarinchlorhydrat*.

3. Aus den Wärmeentwickelungen von 15, 30 u. 40 Cal. bei der B. der Chinolin- und Pyridinbasen ergiebt es sich schon, dafs diese Verbb., welche eine dem Ausgangsmaterial analoge Basizität besitzen, durch Hydratation nicht spaltbar sind.

4. Das *Hexamethylenamin* entsteht nach der Gleichung:

$$6CH_2O\ (gel.) + 4NH_3\ (gel.) = C_6H_{12}N_4\ (gel.) + 6H_2O\ (flüss.) + \cdots 4 \times 16{,}6\ Cal.$$

Diese Verb. nimmt also eine Zwischenstellung zwischen den Hydramiden u. Glyoxalidinen ein. Dementsprechend giebt Hexamethylenamin, wie die letzteren, Salze und wird, wie die ersteren, von konz. SS. zers. Aber beim Hexamethylenamin tritt eine Begrenzung der Reaktion ein, denn der Formaldehyd zersetzt die Ammoniaksalze (vergleiche Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 163, und Cambier und Brochet, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 392). Um die hierbei entstehende Base zu isolieren liefs Verfasser auf 30%ige Formaldehydlsgg. Ammoniaksalze und aufserdem eine Substanz einwirken, welche mit der Base unl. Verbb. bilden konnte. Bei der Einw. von $6CH_2O$ auf $4NH_4Cl$ und Jod (in KJ gel.) und bei Einw. von $6CH_2O$ auf eine Lsg. von $4NH_4J$ und J_4 in 1 l W. entstand die *Hexamethylenverbindung*, $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_2O \cdot HJ \cdot J_{2-4}$; bei Einw. von 6 bis $16CH_2O$ auf $4NH_4J$ u. HgJ_2, welche in 1 l W. gel. waren, wurde die *Hexamethylenverbindung*, $5(C_6H_{12}N_4 \cdot CH_2O \cdot)6HJ \cdot 4HgJ_2$, Krystalle F. 154°, und bei der Einw. von $6CH_2O$ auf eine Lsg. von $4NH_4Cl$ und $HgCl_2$ in 1 l W. die *Hexamethylenverbindung*, $2(C_6H_{12}N_4 \cdot CH_2O) \cdot 2HCl \cdot 3HgCl_2$, kryst. Blättchen, F. 145°, gewonnen. Das Hexamethylenamin bindet also in allen Fällen noch 1 Mol. CH_2O. Umgekehrt erhält man bei Zusatz von J_n + KJ zu einem System $C_6H_{12}N_4$ + 4HCl, dasselbe Jodsalz $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_2O \cdot HJ \cdot J_n$. Das Endresultat ist dasselbe, ob man von $6CH_2O + 4NH_4Cl$ oder von $C_6H_{12}N_4$ + 4HCl ausgeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 622—25. [24/10*.].) Hesse.

H. v. Pechmann, *Über Diazomethan und Nitrosoacylamine*. Bei der Darst. des Diazomethans, $CH_2{<}^{N}_{N}$, aus Nitrosomethylurethan und alkoh. KOH erhält man nur 50% der theoretischen Ausbeute, ohne dafs Ausgangsmaterial unverändert bleibt; bei dem homologen Nitrosoäthylurethan sinkt die Ausbeute an Diazoäthan bereits auf 20%, Phenyldiazomethan ist auf analogem Wege überhaupt nicht mehr erhältlich. — Die Aufklärung dieser Rkk. ergab, dafs folgende Prozesse neben einander verlaufen: I. Spaltungen: Zunächst geht die *Verseifung des Nitrosomethylurethans*,

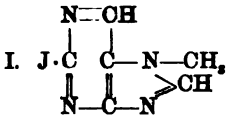
$CH_3 \cdot N(NO) \cdot COOC_2H_5$, auf dreierlei Weise vor sich: Hauptrk. ist die B. von primärem Äthylcarbonat, $HO \cdot CO \cdot OC_2H_5$, und Nitrosomethylamin, $CH_3 \cdot NH \cdot NO$, resp. Diazomethan, Nebenrkk. sind 1. Abspaltung der NO-Gruppe unter Entstehung von HNO_2 und Methylurethan, 2. Abspaltung beider Acyle unter B. von $HO \cdot CO \cdot OC_2H_5$, HNO_2 und $NH_2 \cdot CH_3$. — Die Hauptrk. ließ sich am besten studieren, als das alkoh. KOH durch Benzylamin ersetzt wurde, die Nebenrkk. wurden am Nitrosobenzoylbenzylamin weiter verfolgt (s. u.). — Mit der Verseifung läuft eine Spaltung parallel, bei welcher N und (wahrscheinlich) Methyläthylcarbonat, $CH_3O \cdot CO \cdot OC_2H_5$, entstehen. — II. Sekundäre Rkk. des Diazomethans. 1. Zerfall in N_2 u. Äthylen, analog dem Übergang des Diazoessigesters in Furmarsäureester (CURTIUS); vgl. unter Nitrosobenzylurethan. 2. und 3. Methylierende Wirkung des Diazomethans auf die primären Kohlensäureester und auf Alkohole.

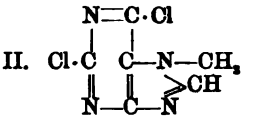
Experimenteller Teil. Bei Verss., unmittelbar aus Diazomethan N abzuspalten, ergab sich, daß bei 200° das Gas unter heftiger Explosion zerfällt; durch Cu-Pulver, Platinmohr etc. ließ sich der Prozeß ebenso wenig im gewünschten Sinne leiten. — *Nitrosoäthylurethan*, $C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot CO_2C_2H_5$, wie die Methylverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 856; C. **95**. I. 1109) dargestellt; lachsfarbiges Öl; D_{15}^{15}. 1,0735; Kp_{26}. 86°; Kp_{40}. 90°. — Beim Erwärmen der äther. Lsg. mit methylalkoh. KOH destillierte mit den Ätherdämpfen *Diazoäthan* ab, das sich dem Diazomethan ganz gleich verhält, dessen äther. Lsg. jedoch dunkler gelb gefärbt ist, als die des letzteren. — Beim Zufügen von Benzylamin zu ätherischen Nitrosoäthylurethanlsgg. tritt lebhafte Entw. von N ein und entsteht *Benzylurethan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, zu 80% der Theorie. Letzteres wurde auch aus Benzylamin u. Chlorameisensäureester bei Ggw. von NaOH bereitet; es krystallisiert aus Lg. in Blättern vom F. 44° und siedet bei 262—264°. — *Nitrosobenzylurethan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CO_2C_2H_5$. Rotgelbes, nicht unzers. destillierbares Öl; fügt man zur alkoh. Lsg. einen Tropfen alkoh. KOH, so bilden sich, unter stürmischer Entw. von N, *Stilben*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, und *Benzylmethyläther*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, ein eigentümlich riechendes Öl vom Kp. 167—168°. — *Nitrosobenzoylbenzylamin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, wird durch Einleiten von N_2O_3 in die gekühlte, äther. Suspension von Benzoylbenzylamin gewonnen; rosastichige, am Licht allmählich grün werdende, ll. Prismen vom F. 46—47°; verpufft beim Erwärmen in konz. Lsgg.; zerfällt beim Aufbewahren nahezu quantitativ in N u. Benzylbenzoat; wird von alkoh. KOH leicht angegriffen, ohne daß jedoch Phenyldiazomethan entsteht; erwärmt man mit A. allein, so bilden sich: Benzoës., salpetrige S., Äthylnitrit, Benzylamin, *Benzyläthyläther*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (aromatisch riechendes Öl; Kp. 184—186°), *Benzylbenzoat*, $C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Kp. 323°; schwerflüchtig mit Wasserdampf) und *Benzoylbenzylamin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Blättchen aus Bzl.; F. 105°; im Dampfstrom nicht flüchtig). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2640—46. 14/11. [24/10.]. Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

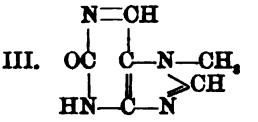
Emil Fischer, *Über Hydurinphosphorsäure*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2546—2549. — C. **98**. I. 52.) STELZNER.

Emil Fischer, *Über das Purin und seine Methylderivate*. Die Gewinnung des *Purins*, $C_5H_4N_4$ (XII.), des Stammkörpers der Harnsäuregruppe, aus dem Trichlorpurin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2220; C. **97**. II. 1004) durch Einw. von HJ war nicht möglich, da diese Rk. zur Hydurinphosphors., $C_5H_{13}N_4PO_4J$, führt (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **44**. 932; Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2546; C. **98**. I. 52); dagegen gelang es, auf diesem Wege aus dem 7-Methyl-2,6-dichlorpurin (II.) kleine Mengen von 7-Methylpurin (VII.) zu erhalten. Läßt man HJ in großem Überschuß bei niederer Temperatur auf die Verb. II. einwirken, so bildet sich in guter Ausbeute 7-Methyl-2-jodpurin (I.), welches beim Kochen mit W. und Zinkstaub in 7-Methylpurin (VII.) umgewandelt wird. In ähnlicher Weise wird Trichlorpurin von HJ +

PH_4J bei 0° in 2,6-Dijodpurin (X.) übergeführt, aus welchem durch Kochen mit Zinkstaub und W. das Purin (XII.) hervorgeht, eine gut krystallisierende Substanz, welche mit SS. und Basen Salze zu bilden vermag. — Die Reduktion des 9-Methyltrichlorpurins (XIII.) zum 9-Methylpurin (XV.) mußte wie folgt geleitet werden: Beim Kochen mit W. und Zinkstaub werden bereits 2 Atome Cl durch H ersetzt; das entstehende 9-Methyl-2-chlorpurin (XIV.) verwandelt sich durch Behandlung mit HJ bei gewöhnlicher Temperatur in das analoge 9-Methyl-2-jodpurin, und dieses ergiebt schließlich beim Kochen mit Zinkstaub u. W. das gesuchte 9-Methylpurin (XV.).

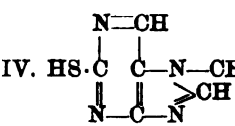


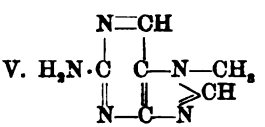


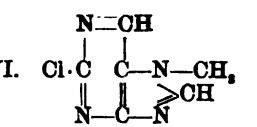


— Das aus 7-Methyltrichlorpurin (VII.) oder 7-Methyl-2,6-dichlorpurin (II.) mittels Zinkstaub u. W. bequem erhältliche 7-Methyl-2-chlorpurin (VI.) tauscht das Halogen bei der Einw. von Alkalien leicht aus u. diente deshalb zur Bereitung von 2-Oxy- (III.) und 2-Amino-7-methylpurin (V.).

7-Methyl-2-jodpurin (I.) entstand aus 7-Methyl-2,6-dichlorpurin (II.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2402; C. **97**. II. 1108) durch andauerndes Schütteln mit HJ der D. 1,96 und etwas PH_4J bei 0°; ziemlich große, meist spindelförmige Krystalle aus ca. 35 Tln. sd. W., F. 229° (korr.); verkohlt bei höherer Temperatur unter Entw. von Joddämpfen; l. in ca. 40 Tln. sd. A. — Chlorhydrat, Nädelchen aus wenig Salzs. —

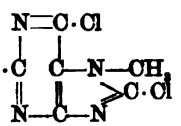


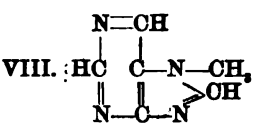


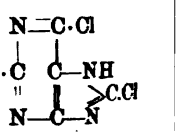


Nitrat, etwas derbere, häufig plattenartige Krystalle. — Sulfat, aus mkr. Nädelchen bestehendes Pulver. — Jodhydrat, Nädelchen aus W.; langgestreckte Blättchen eines anscheinend HJ-reicheren Salzes, welches aber bei der Berührung mit W. in das erstere übergeht, scheiden sich aus Jodwasserstoffs. ab. — Das Ag-Salz fällt aus viel h. W. in gezackten Blättchen, aus sehr verd. h. Salpeters. in feinen Nädelchen aus. — *7-Methyl-2-oxypurin* (III.) wird aus der Jodverb. I. gewonnen, wenn man dieselbe mit Normalkalilauge zum Sieden erhitzt u. die entstehende Lsg. noch $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; kommt aus ca. 10—15 Tln. sd. W. in derben Kryställchen heraus, die 1 Mol. H_2O enthalten, das sie bei 120° abgeben; sintert oberhalb 300° und schm. unter Zers. gegen 323°. — Nitrat, häufig büschelförmig verwachsene Nadeln oder Prismen; sll. in h. verd. Salpeters. — Chlorhydrat, körnigkrystallinische, sll. M. — Pt-Salz, würfelähnliche Platten oder dicke Säulen. — Au-Salz, gelbe Nadeln oder Prismen aus sehr verd. Salzs. — Ba-Salz, biegsame Nädelchen; zwl. in k. W. — Ag-Salz, kleine, glänzende Blättchen aus Salpeters.; in viel w. NH_3 l. — Durch mehrstündiges Erwärmen mit KSH-Lsg. geht das 7-Methyl-2-jodpurin in *7-Methyl-2-thiopurin* (IV.) über; glänzende, gelbe Blättchen aus W., die sich gegen 280° braun färben und gegen 295° stürmisch zers. — *7-Methyl-2-aminopurin* (V.) wird durch dreistündiges Erhitzen der Jodverb. mit alkoh. NH_3 auf 145—150° gewonnen; seidenglänzende Nadeln aus 80%igem A., die an der Luft trübe werden, F. 283° (korr.); scheidet sich aus weniger als der gleichen Menge sd. W. in glänzenden, oft sternförmig verwachsenen Nadeln ab. — Chlorhydrat, Blättchen aus sehr wenig Salzs. — Nitrat, kleine, schmale, oft büschelförmig verwachsene Prismen, die sich in der Mutterlauge in derbe, durchsichtige Krystalle umwandeln; ist, wie auch

das Sulfat, ll. — Pt-Salz, häufig federartig verwachsene Nädelchen; löst sich in h. verd. Salzs. ziemlich leicht u. krystallisiert in Form gelbroter, derber, unregelmäßig ausgebildeter Formen wieder aus. — Au-Salz, feine, gelbe Blättchen; zll. in verd. Salzs. — $HgCl_2$-Doppelsalz, in h. W. swl. Nadeln. — Das 7-Methyl-2-aminopurin ist bequemer, als aus der Jodverb. durch vierstündiges Erhitzen des analogen *7-Methyl-2-chlorpurins* (VI.) mit alkoh. NH_3 auf 145—150° erhältlich; letzteres entsteht bei $^1/_2$-stündigem Kochen von 7-Methyl-2,6-dichlorpurin mit Zinkstaub in wss. Lg. Nadeln oder Prismen aus etwa 5 Tln. sd. W., F. 200—201° (korr.); zll. in sd. A. — Chlorhydrat und Sulfat sind sll. — Nitrat, kleine, häufig rosettenförmig verwachsene Prismen aus verd. Salpeters. — Pt-Salz, rote, derbe, manchmal spießartige Krystalle aus verd. Salzs. — Au-Salz, gelbe Nadeln; zll. in h. Salzs. — Ag-Salz, Blättchen. $HgCl_2$-Doppelsalz, Nadeln aus W., F. 206—207°; swl. in k. W. — Auch aus *7-Methyltrichlorpurin* (VII.) ist die Verb. VI. darstellbar, wenn man 1 Tl. des ersteren, gel. in ca. 320 Tln. sd. W., mit 5 Tln. Zinkstaub eine Stunde kocht. — Erwärmt man 7-Methyl-2-chlorpurin mit 2 Mol. Normalkalilauge $1^1/_2$ Stdn., so scheiden sich Nadeln einer *Verbindung* $C_6H_7N_4Cl$ ab, während 7-Methyl-2-oxypurin (III.) in Lsg. bleibt. Die Verb. $C_6H_7N_4Cl$, die vielleicht das doppelte Mol.-Gew. besitzt, kommt aus ca. 35 Tln. sd. A. in glänzenden, meist schief abgeschnittenen Prismen heraus, die gegen 251° unter Zers. schm. — *7-Methylpurin* (VIII.) entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des 7-Methyl-2-jodpurins (I.), doch wird es leichter durch einstündiges Kochen des letzteren mit Zinkstaub und W. gewonnen; biegsame, zum Teil verfilzte Nadeln aus etwa 9 Tln. sd. A., F. 184° (korr.); sll. in k. W.; zl. in Bzl. — Nitrat (Prismen oder Tafeln), Chlorhydrat u. Sulfat sind in W. sll. — Jodhydrat, glänzende Nadeln aus Methylalkohol. — Pt-Salz, gelbe Nadeln; zl. in verd. Salzs., aus welcher es in kleinen Krystallkörnern wieder abgeschieden wird. — Au-Salz. Fällt als Öl aus, das sich bald in ein Haufwerk gelber Nadeln umwandelt. — Ag-Salz, mkr., wetzsteinförmig oder wie flache Doppelpyramiden aussehende Kryställchen aus konz. Lsg. — $HgCl_2$-Doppelsalz, meist schief abgeschnittene Prismen, F. 252° (korr.). — Jodmethylat, $C_6H_6N_4 \cdot CH_3J$, schwach gelbe, lanzettartige Nadeln aus Holzgeist, F. 231 bis 232° (korr.); sll. in W.; bei der Einw. von Ag_2O auf die wss. Lsg. entsteht eine alkal. reagierende, ammoniakalisch riechende Fl. — Beim Zufügen von Brom zur Lsg. des 7-Methylpurins in konz. Salzs. fällt ein gelbroter, krystallinischer Nd. aus, der sich beim Erwärmen löst und in Form gelbroter Prismen wieder abscheidet.

VII.


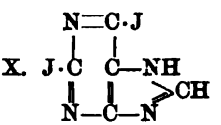
VIII.


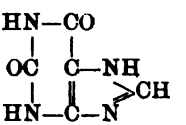
IX.


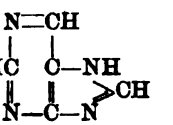
Schüttelt man *Trichlorpurin* (IX.) mit der zehnfachen Menge HJ (D. 1,96) und überschüssigem PH_4J erst 12 Stdn. bei 0° und bewahrt die Mischung dann noch die gleiche Zeit bei derselben Temperatur auf, so erhält man *2,6-Dijodpurin* (X.), das durch Überführung in das in glänzenden, ziemlich kompakten, flächenreichen Krystallen aus NH_3 herausfallende Ammoniumsalz gereinigt wird; die Base schm. gegen 224° unter Zers.; l. in 800—900 Tln. sd. W., 65 Tln. sd. A.; swl. in h. konz. Salzs.; ll. in verdd. Alkalien; w. Salpeters. (D. 1,4) zerstört die Verb. unter Abscheidung von J. — Na-Salz, krystallinisches Pulver, u. Mkr. wie Kombinationen von Prisma u. Doma aussehend. — K-Salz, äußerst feine, meist kugelig verwachsene Nädelchen. — Auch das Ba-Salz ist sll. — Der Beweis, daß die J-Atome, wie angenommen, in 2 und 6 stehen, ließ sich durch Erhitzen des Dijodpurins mit konz. Salzs. auf 100° erbringen, wobei *Xanthin* (XI.) erhalten wurde. — Letztere Base läßt sich, wenn auch nicht mehr als $^1/_2$ g derselben zur Verfügung steht, mit Sicherheit durch die

Reihe folgender Rkk. erkennen: Durch zwölfstündiges Erhitzen mit der fünffachen Menge trockenem Br auf 100° entsteht *8-Bromxanthin*, dieses geht, wie die analoge Chlorverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2237; C. **97**. II. 1006) methyliert, in *Bromcaffeïn* (1,3,7-Trimethyl-8-brom-2,6-dioxypurin) über, das aus W. sich in feinen, häufig besenförmig verwachsenen Nädelchen vom F. 206° abscheidet u. sich beim 5 Minuten langen Kochen mit etwa der siebenfachen Menge 10%ig. alkoh. KOH in *Äthoxycaffeïn* (Nadeln aus h. W., F. 140°) verwandelt; letzteres wird dann noch durch Kochen mit der zehnfachen Menge 10%iger Salza. in *Hydroxycaffeïn* vom F. 345° übergeführt.

Die Reduktion des Dijodpurins zum *Purin* (XII.) wurde durch 1-stünd. Kochen mit 900 Tln. W. und 6 Tln. Zinkstaub unter Einleiten eines lebhaften CO_2-Stromes bewirkt; die Base ist alsdann völlig als unl. Zinkverb. abgeschieden; um sie in freier Form zu erhalten, filtriert man ab, erwärmt das auf dem Filter Gebliebene mit der 5-fachen Menge W. und leitet $^1/_2$—$^3/_4$ Stdn. H_2S ein; die gewonnene Lsg. wird verdampft u. die Rohbase durch Überführung in das Nitrat, Umkrystallisieren desselben aus W., Zerlegen durch Barythydrat u. Umkrystallisieren der Base aus Toluol gereinigt. Man erhält dann das Purin (2 g aus 35 g Dijodpurin) völlig rein in mkr., häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen, die bei 216—217° (korr.) schm. u. bei raschem Weitererhitzen zum Teil unzers. sublimieren; sll. in W., A., weniger in h. Essigester, Aceton; swl. in Ä., $CHCl_3$. — Nitrat. Knollige Aggregate aus W.; sll. in h. W., zwl. in h. A.; F. 205° unter Zers. — Pikrat, $C_5H_4N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe glänzende Blättchen aus ca. 20 Tln. sd. W., die gegen 208° schm. — Chlorhydrat. Das aus konz. Salzs. in Form unregelmäßig ausgebildeter, in W. und 20%ig. Salzs. außerordentlich ll. Nadeln oder Prismen ausfallende Prod. ist vielleicht ein saures

X. 

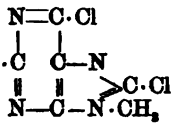
XI. 

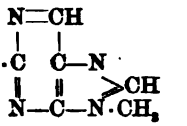
XII. 

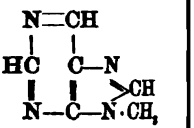
Salz. — Jodhydrat. In W. sll. — Sulfat. Dicht verwachsene, ebenfalls ll. Nädelchen. — Pt-Salz. Gelbe, in der Wärme ll. Nadeln. — Au-Salz. Öliger oder harziger Nd., der sich nach einiger Zeit in eine gelbe körnige M. verwandelt. — Na-Salz. Meist büschelförmig verwachsene Nadeln aus NaOH; sll. in W., schwerer l. in konz. Natronlauge. — Das noch leichter l. K-Salz bildet äußerst feine Nädelchen. — Auch das Ba-Salz ist in W. sll. — Ag-Salz. Körnig-krystallinisches Pulver aus verd. Salpeters. — Das im h. W. swl. Zn-Salz wurde bereits oben erwähnt. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Krystallinisches Pulver. — In Purinlsgg., welche von KJ, NESSLER's Reagens, Ferrocyankalium oder Ferrocyanwasserstoff nicht gefällt werden, ruft Phosphorwolframs. einen weißen, äußerst feinen Nd. hervor, der die Fl. milchig trübt; Tanninlsg. bewirkt eine flockige Fällung, und Jodwismutjodkalium scheidet aus der angesäuerten Fl. einen roten körnigen Nd. ab, der sich beim Erhitzen ziemlich leicht löst. — Brom fällt aus Lsgg. des Purins in rauch. Salzs. eine schön krystallinische, gelbrote M., die sich beim Erwärmen l. — Gegen Oxydationsmittel ist Purin relativ beständig; die Murexidrk. giebt es nicht.

9-Methyltrichlorpurin (XIII.) wird am besten aus 9-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin durch 10-stündiges Erhitzen mit der 25-fachen Menge $POCl_3$ auf 160—165° unter Schütteln dargestellt; bei der Reduktion mit konz. HJ + PH_4J liefert es als Hauptprod. einen wl. Körper, der ein Methylchlorjodpurin zu sein scheint; beim Kochen mit Zinkstaub in wss. Lsg. entsteht dagegen ein *9-Methylchlorpurin*, das wahrscheinlich die Formel XIV. besitzt und aus weniger, als der doppelten Menge sd. W. in feinen, häufig zu kugeligen oder strahligen Aggregaten vereinigten Nadeln krystalli-

siert; F. 135—136° (korr.); zll. in A., $CHCl_3$, schwerer l. in Ä. — Sulfat u. Chlorhydrat sind in W. sll.; das in k. W. etwas schwerer l. Nitrat kommt aus verd. Salpeters. in kleinen, kompakten, flächenreichen Krystallen heraus. — Pt-Salz. Gelber krystallinischer Nd. — Au-Salz. Gelbe, flächenreiche, ziemlich kompakte Krystalle aus sehr verd. Salzs. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Unregelmäfsige Blättchen. — Ag-Salz. Nadeln. — *9-Methyl-2(?)-aminopurin*, $C_6H_7N_5$, bildet sich aus Verb. XIV. durch 5-stündiges Erhitzen derselben mit alkoh. NH_3 auf 150°; scheidet sich aus weniger, als der doppelten Menge W. in meist zu Büscheln vereinigten Nadeln ab, die von

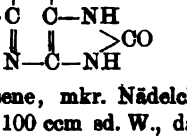
XIII. 

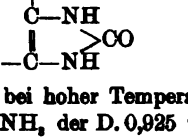
XIV. 

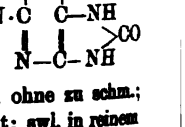
XV. 

235° an sintern, bei 247° (korr.) schm. u. bei höherer Temperatur grofsenteils unzers. flüchtig sind; aus 6—8 Tln. sd. A. werden ziemlich grofse, unregelmäfsig ausgebildete Prismen erhalten; wl. in $CHCl_3$, Bzl. — Chlorhydrat. Flimmernde Blättchen aus 20%ig. Salzs.; zll. in W. — Nitrat. Derbe Krystalle aus verd. Salpeters.; zll. — Oxalat. In w. W. ll. Krystalle. — Pt-Salz. Gelbe, federartige Krystallaggregate, die sich beim Kochen mit der Mutterlauge in ein wl., kleine Prismen oder Nadeln bildendes Salz umwandeln. — Au-Salz. Gelbe Nädelchen. — Ag-Salz. Kugelförmig verwachsene Nädelchen aus w. verd. Salpeters. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Äufserst kleine Nädelchen aus viel h. W. — Beim Schütteln mit der 12-fachen Menge farbloser HJ der D. 1,96 bei gewöhnl. Temp. geht die Chlorverb. in das analoge *9-Methyl-2(?)-jodpurin*, $C_6H_5N_4J$, über; dessen Jodhydrat sich in goldglänzenden Blättchen abscheidet. Die freie Base krystallisiert aus etwa 12 Tln. sd. W. in glänzenden Prismen, die gegen 165° sintern und bei 171—172° (korr.) schm.; zll. in h. A., $CHCl_3$, Bzl. — Ag-Salz. Nädelchen. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Sehr feine, glänzende, meist sechsseitige Blättchen. — Pt-Salz. Gelbe, körnig-krystallinische M. — Nitrat. Ziemlich derbe Krystalle aus verd. Salpeters.; wird von W. zerlegt. — Die Überführung der Jodverb. in das *9-Methylpurin* (XV.) gelingt durch 1-stündiges Kochen mit 13 Tln. W. und 4 Tln. Zinkstaub; meist federartig verwachsene, kleine Nadeln aus 5—6 Tln. Toluol, die bei 162—163° (korr.) schm. und sich bei höherer Temp. verflüchtigen; sublimiert in geringem Maíse schon bei 100°; sll. in W., A. — Chlorhydrat, Nitrat u. Sulfat sind in W. sll. — Pt-Salz. Federartig verwachsene Nädelchen. — Au-Salz. Gelbe, häufig spiefsartige Nadeln. — Pikrat. Gelbe Nadeln aus viel h. A. — $AgNO_3$ und $HgCl_2$ fällen aus der wss. Lsg. krystallinische Ndd., von welchen der erstere zll., der letztere zwl. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2550—74. 14/11. [10/10.] I. Berl. Univ.-Lab.) STELZNER.

Emil Fischer, *Verhalten des 2-Amino-6,8-dioxypurins gegen Chlorphosphor*. Als behufs Rückverwandlung in Chlorguanin und Guanin das vom Vf. aus Bromguanin erhaltene *2-Amino-6,8-dioxypurin* (I.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 572; C. **97**. I. 748) mit $POCl_3$ und PCl_5 15 Min. gekocht wurde, bildete sich auffälligerweise das der erwarteten Verb. isomere *2-Amino-8-oxy-6-chlorpurin* (II.); vielfach büschelförmig

I. 

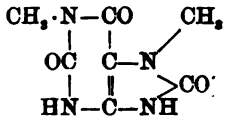
II. 

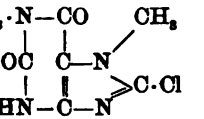
III. 

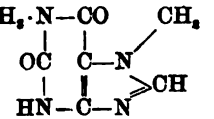
verwachsene, mkr. Nädelchen, die sich bei hoher Temperatur zers., ohne zu schm.; l. in ca. 100 ccm sd. W., das mit 4 ccm NH_3 der D. 0,925 versetzt ist; swl. in reinem W., noch weniger l. in A.; liefert beim Erhitzen mit konz. Salzs. auf 120—130° salz-

saures 2-Amino-6,8-dioxypurin zurück. — Läfst man auf die Verb. II. HJ der D. 1,96 und PH_4J 4 Stdn. bei 100° einwirken, so tritt nicht die vorauszusehende B. von 2-Amino-8-oxypurin ein, sondern entsteht *2-Amino-8-oxy-6-jodpurin* (III.), welches sich aus 140 Tln. sd. W. + 14 Tln. h. NH_3 der D. 0,925 als körniges Pulver abscheidet, das der Chlorverb. ähnlich, doch schwerer l. und weniger gut krystallisiert ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2619—21. 14/11. [24/10.] I. Berl. Univ.-Lab. Berlin.)
STELZNER.

Emil Fischer und **Hans Clemm**, *Neue Synthese des Paraxanthins*. Wie die 3-Methyl- und 3,7-Dimethylharns. (E. FISCHER, F. ACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1980; C. **98**. II. 769) tauscht auch die 1,7-Dimethylharns. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3095; C. **98**. I. 325) bei der Einw. von $POCl_3$ das O-Atom in 8 gegen Cl aus; es entsteht Chlorparaxanthin, das durch Reduktion mit HJ Paraxanthin ergiebt. Die neue Synthese, welche es ermöglicht, von Monomethylalloxan bis zum Paraxanthin zu gelangen, entspricht der Überführung des Dimethylalloxans in Hydroxycaffeïn (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 564; C. **97**. I. 748). — Erhitzt man *1,7-Dimethylharnsäure* (I.) mit $POCl_3$ 3 Stdn. auf 135—140° unter Schütteln, so tritt Lag. unter B. von *1,7-Dimethyl-2,6-dioxy-8-chlorpurin (Chlorparaxanthin)* (II.) ein. Meist netz-

I. 

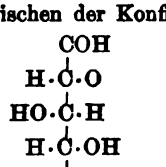
II. 

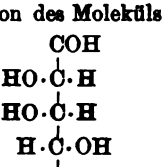
III. 

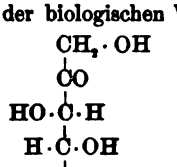
artig verwachsene Prismen aus ca. 170 Tln. sd. W., die bei 295° (korr.) unter teilweiser Sublimation schm.; in A. leichter l., als in W.; zll. in konz. Salzs., verd. NH_3. — Na-Salz. Glänzende Nadeln aus W.; zwl. in k. W. — K-Salz. Vielfach kugelförmig verwachsene Nädelchen aus Wasser; viel leichter l., als das Na-Salz. — Ag-Salz. Nädelchen aus verd. Salpeters. — Die Reduktion von II. zum *Paraxanthin* (III.) gelang leicht durch Erwärmen mit der zehnfachen Menge HJ (D. 1,96) unter Zusatz von PH_4J. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2622—23. 14/11. [24/10.] I. Berl. Univ.-Lab.)
STELZNER.

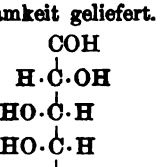
Physiologische Chemie.

Emil Fischer, *Bedeutung der Stereochemie für die Physiologie*. Seit BIOT's Unterss. ist bekannt, dafs vorzugsweise optisch aktive, also unsymmetrische Molekülе im lebenden Organismus gebildet werden, und durch PASTEUR ist zuerst gezeigt worden, dafs niedere Organismen, Schimmelpilze, in verschiedener Weise auf räumlich isomere Verbb. reagieren, indem sie die eine Form racemischer Verbb. schneller verarbeiten, als die andere. PIUTTI wies nach, dafs auch der höher entwickelte Organismus auf zwei optische Antipoden verschieden reagiert, da von den beiden Asparaginen das eine süfs, das andere fade schmeckt. Die Unterss. des Vf.'s über die Kohlehydrate und Glykoside haben ein ausgedehntes Material über die Beziehungen zwischen der Konfiguration des Molekülс und der biologischen Wirksamkeit geliefert.

I. 
d-Glucose.

II. 
d-Mannose.

III. 
d-Fruktose.

IV. 
Galaktose.

Konfiguration und alkoholische Gärung der Monosaccharide. d-Glucose (I.), d-Mannose (II.) und d-Fruktose (III.) werden durch Hefe ziemlich gleich schnell vergoren. Hiermit stimmt die sterische Gleichheit überein, die durch vorst. Formeln gezeigt wird.

Wesentlich verschieden ist die Konfiguration der Galaktose (IV.). Dieselbe wird viel langsamer von Hefe vergoren und von einigen Hefearten, wie Sacch. apiculatus und Sacch. productivus, überhaupt nicht. Die nicht vergärbaren Hexosen unterscheiden sich durch andere räumliche Anordnung der Atome, bezw. Atomgruppen.

Konfiguration und enzymatische Spaltung der Glucoside. Durch Erhitzen der Aldosen mit sehr schwacher alkoh. Salzs. entstehen zwei isomere Glykoside, die α- u. β-Verb. Von diesen wird die β-Verb. sehr leicht, die α-Verb. unter denselben Bedingungen nicht gespalten, während ein in der Bierhefe enthaltenes invertierendes Enzym gerade umgekehrt die α-Verb. spaltet u. die β-Verb. unberührt läfst. Da für diese Verbb. die Strukturisomerie nicht ausgeschlossen ist, liefert ihr Verhalten keinen strengen Beweis für die Abhängigkeit der Enzymwirkung von der Konfiguration. Hingegen wird sie deutlich durch die Unwirksamkeit des Hefenzyms und des Emulsins gegen die beiden Methylglucoside der l-Glucose, welche sicher die Spiegelbilder der entsprechenden d-Verbb. sind. Diese und andere Beispiele zeigen, dafs das weitere Studium der enzymatischen Prozesse berufen zu sein scheint, auch die Anschauungen über den molekularen Bau komplizierter Kohlenstoffverbindungen zu vertiefen.

Konfiguration und Enzymwirkung bei den Polysacchariden. Milchzucker wird von Emulsin leicht, Maltose nicht gespalten, umgekehrt spaltet das Hefenzym Maltose, nicht aber Milchzucker. Die Strukturformel des letzteren unterscheidet sich von der der Maltose dadurch, dafs die eine Hälfte derselben die Konfiguration der Galaktose besitzt, während der entsprechenden Hälfte der Maltose die Konfiguration der Glucose zukommt. Da die Melibiose von dem Hefenenzym, nicht aber von Emulsin gespalten wird, ist es wahrscheinlich, dafs sie mit der Maltose u. dem Milchzucker stereoisomer ist.

Enzyme der Hefe und Gärbarkeit der Polysaccharide. Aus getrockneter Hefe läfst sich ein wss. Auszug herstellen, der sowohl den Rohrzucker, als die Maltose hydrolysiert. Die Invertase ist jedoch nur gegen Rohrzucker wirksam, während die Spaltung der Maltose durch ein anderes Enzym, die *Hefenmaltase* geschieht. Deshalb ist es wahrscheinlich, dafs die Maltose vor der Gärung gespalten wird. Diese Ansicht wird durch die Thatsache bestätigt, dafs einzelne Hefen, welche Maltose und Rohrzucker nicht vergären, auch kein invertierendes Enzym enthalten. Die Kefirhefe, welche im Gegensatz zur Bierhefe Milchzucker vergärt, enthält neben Invertase ein den Milchzucker spaltendes Enzym, die Laktase. Die Melibiose wird von den in der Brauerei gebräuchlichen Unterhefen vergoren, dagegen nicht von manchen Oberhefen. In den Unterhefen vom Typus Frohberg und Saaz läfst sich nun ein Enzym nachweisen, das diesen Zucker spaltet, die Melibiase.

Theoretische Betrachtungen. Der Umstand, dafs die Enzyme spezielle Reagenzien sind, welche nur bestimmte, für die einzelnen Enzyme verschiedene Körper spalten, erklärt ihre Bedeutung für den lebenden Organismus u. macht die Enzyme zu bequemen Hilfsmitteln bei präparativen chemischen Arbeiten. So lassen sich die verschiedenen Monosaccharide und Disaccharide durch Vergärung mit Hefe trennen. Besonders geeignet sind ferner die Enzyme zur Erkennung stereochemischer Differenzen. Das verschiedene Verhalten der Enzyme gegen stereoisomere Körper erklärt sich durch den asymmetrischen Bau des Enzymmoleküls. Damit ein Angriff des Enzyms auf ein Molekül geschehen kann, mufs eine Ähnlichkeit der molekularen Konfiguration des Enzyms und des Angriffsobjektes bestehen, wie zwischen Schlofs und Schlüssel. Deshalb ist auch das verschiedene Verhalten stereoisomerer Verbb. im tierischen

Körper erklärlich. Da die gegenseitige Verwandlung von Traubenzucker, Mannose und Fruchtzucker im Laboratorium durch abwechselnde Oxydation und Reduktion gelingt, kann man annehmen, daſs auch im Organismus die Hexosen in einander durch gleichzeitige Oxydation und Reduktion an einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatomen wechselseitig verwandelt werden. So würde sich auch der im Organismus stattfindende Übergang von Traubenzucker in Galaktose erklären.

So kann man auch in betreff der Assimilation der Kohlens., durch die in den Pflanzen ausschlieſslich aktive Zucker entstehen, neue und plausible Vorstellungen gewinnen. Auch die künstliche Synthese verläuft in asymmetrischem Sinne, wenn optisch-aktive Materialien daran beteiligt sind. Die Verwandlung der Kohlens. in Zucker geschieht unter Mitwirkung der optisch-aktiven Substanzen des Chlorophyllkornes. (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 60—87. 26/10. [15/8.].) SIEGFRIED.

Anusch. Kalanthar, *Über die Spaltung von Polysacchariden durch verschiedene Hefenenzyme.* Durch die Verss. von E. FISCHER ist festgestellt, daſs nicht nur der Rohrzucker, sondern auch die übrigen Polysaccharide, ehe sie alkoh. Gärung durch Hefe erleiden, in Monosaccharide gespalten werden. In diesem Sinne hat Vf. Verss. mit folgenden Hefearten und Mikroorganismen angestellt: 1. Sechs Weinhefen, und zwar von Bordeauxwein 1893, Ungarwein Mener 1894, italienischem Wein Bari Italiana 1893, Rheinweinen (Rauenthaler Berg 1894, Aſsmannshäuser 1892, Steinberg 1893). 2. Bierhefen aus Bayern und Rostock. 3. Weiſsbierhefen von Berlin und Lichtenhain u. Hefe des Negerbieres Pombe u. Logoshefe. 4. Hefen des russischen Getränkes Kissly-Schtschi. 5. Hefen des armenischen, kefirähnlichen Getränkes Mazun.

Rohrzucker und Raffinose wurden von fast allen Hefen gleich stark gespalten. Auch bei 60° war das Invertin noch wirksam. Maltose und α-Methylglucosid verhielten sich gegenüber den meisten Hefeenzymen sehr ähnlich, während verschiedene Weinhefen die Maltose nicht, wohl aber das α-Methylglucosid spalteten. Bei der Melibiose war die Temperatur von groſsem Einfluſs, da trockene Bari Italiana-Hefe bei 25—30° nicht, aber deutlich bei 40° hydrolysierte. Aſsmannshäuser Weinhefe spaltete hingegen schon bei 25°. Die Melibiose und der Milchzucker, die beide die gleichen Komponenten, d-Glucose und d-Galaktose, enthalten, verhielten sich gegenüber Hefenenzymen ganz verschieden. Die trockenen Hefen wirken besser, als die frischen. Auch die Trehalose wurde von den Hefen, mit Ausnahme der Mazunhefe, erheblich gespalten. In bezug auf die Einzelheiten wird auf die Tabellen des Originals verwiesen.

Beschreibung der einzelnen Hefen. Das aus Armenien stammende Mazun ist kefirähnlich, besitzt aber einen eigenartigen, angenehmen Geschmack u. wird am besten aus Büffel- oder Ziegenmilch bereitet. Die Mazunhefen wachsen vorzüglich auf Bierwürzegelatine u. Laktosegelatine. Es wurden folgende Mazunhefen genauer untersucht. 1. Eine Anomalusart erregt in Würze keine Gärung und wächst mycodermaähnlich. Sie verflüssigt Gelatine und bildet hutförmige Sporen. 2. Eine in Würze gärende Anomalusart, welche hierbei angenehm riechenden Fruchtäther bildet. Sie wächst auf Bierwürzegelatine in flachen, soliden Kolonien mit monotoner, graugelblicher, matter Oberfläche. Bildet groſse, hutförmige Sporen. Enthält keine Laktase, spaltet aber schwach α-Methylglucosid und Maltose. 3. Torulaart, bildet mehr gewölbte Kolonien mit matter, schwach rosagelber Oberfläche; enthält Trehalose und Invertin, spaltet aber nicht Maltose, α-Methylglucosid und Laktose. 4. Orangerote Riesenkolonien mit konzentrischen Leisten, ziegelförmiges Aussehen; vergärt nicht Bierwürze, Traubenmost, Rohrzucker-, Laktosenährlsgg., wächst in Laktosenährlsg., Molken, Milch, 2% Chinas. spärlich, enthält nur Invertin, keine anderen Polysaccharide spaltende Enzyme. 5. α-Mazunhefe, wächst fast genau wie Hefe Saaz; wächst sehr schnell auf Pflaumendekokt, Most, Bierwürze, vergärt Traubenmost und Rohr-

zucker, spaltet Rohrzucker und Trehalose, nicht Laktose. 6. Grünliche Mazunhefe, Riesenkolonien mit wenigen radialen Linien, wächst auf Pflaumendekokt- und Bierwürzegelatine, vergärt sehr schwach Traubenzucker und Traubenmost, spaltet Rohrzucker und Trehalose, nicht Laktose, Maltose und α-Methylglucosid. 7. Kahmhefe, Riesenkolonien kräftig wachsend, dabei locker, schwammig, etwas crèmefarben; verflüssigt nicht Gelatine. 8. β-Mazunhefe, flache, einfache Kolonien mit matter, bräunlichgrauer Oberfläche; vergärt Most sehr schwach, spaltet Rohrzucker und Trehalose. 9. Ebenso wie β-Mazunhefe. Vergärt Molken.

Pombehefe, aus Negerhirsebier isoliert. Die Riesenkolonien wachsen langsam, sind kompakt, bilden einen steilen Kegel und zeigen keine Gliederung. Vergärt bei gewöhnlicher Temperatur Dextrin sehr langsam, bei 25° R. energisch. Vermehrt sich durch Sprossung. Spaltet energisch Maltose, Trehalose sehr schwach, stark auch die Melicitose. — Die Logoshefe, aus brasilianischem Biere isoliert, wächst sehr charakteristisch in Riesenkolonien, vergärt bei gewöhnlicher Temperatur Dextrin, spaltet stark α-Methylglucosid, schwach Maltose, nicht Trehalose und Laktose. — Hefe aus dem russischen Getränk Kissly-Schtschi vergärt Bierwürze nur wenig. Zart gekräuselte Riesenkolonien von grauweifser Farbe. Die trockene Hefe spaltet energisch Rohrzucker, schwach Maltose, α-Methylglucosid und Trehalose. (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 88—101. 26/10. [15/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.) SIEGFRIED.

Bourquelot und **H. Hérissey**, *Tyrosin, Leucin und Asparagin in der grünen Hülse der „dicken Bohne"; Ursache des Schwarzwerdens dieser Hülse bei der Reifung.* Aus den Verss. folgern Vff., dafs in der Bohnenfrucht zwei chromogene Substanzen existieren: die eine oxydiert sich freiwillig an der Luft, die andere nur unter dem Einflusse der Oxydase. Diese Chromogene sind in der Hülse abgelagert u. befinden sich weder in der Samendecke, noch im Kerne. Vff. suchten aus der Hülse diese Chromogene zu isolieren. Es gelang, daraus Tyrosin zu gewinnen, welches Vff. als das chromogene Prinzip bei Ggw. von Oxydase ansprechen. Dasselbe oxydiert und schwärzt sich infolge eines ähnlichen Vorganges, welcher bei der Schwärzung des Pilzes Russula nigricans (J. Pharm. Chim. [6] **3**. 180; [6] **4**. 145; C. **96**. I. 756; II. 799) festgestellt wurde. Fügt man eine Spur der wss. Lsg. von Russula delica zu einer wss. Lsg. von 0,1% Tyrosin hinzu, so färbt sich diese Lsg. zunächst rot, dann schwarz. Analoge Verss. mit den grünen Hülsen der gewöhnlichen Bohne ergaben ein negatives Resultat; weder die alkoh. Auszüge, noch die wss. färbten sich auf Zusatz einer oxydierenden Lsg. genannter Art. Sie enthalten kein Tyrosin und schwärzen sich daher auch nicht beim Reifen. Es ist aber möglich, dafs sich in den anderen Hülsen von Leguminosen, welche sich wie die dicken Bohnen schwärzen, z. B. in der Feldbohne (Faba vulgaris), ferner in der Cassiaschote, dem Johannisbrot, der Tamarinde Tyrosin vorfindet, solange sie noch grün sind.

Neben Tyrosin liefsen sich noch Leucin und Asparagin nachweisen. Er ist bemerkenswert, dafs diese drei Verbb. schon in den Samen oder Pflanzenkeimen einiger Leguminosen beobachtet worden sind, und es ist nicht zweifelhaft, dafs ihre B. einem identischen Prozesse, vielleicht einer Art von Verdauung, zuzuschreiben ist, welche in einer Periode stattfindet, wo das Leben dieser Pflanzen sehr aktiv ist. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 385—90. 1/11.) PROSKAUER.

Ernst Erw. Sundwik, *Über das Wachs der Hummeln (Bombus sp.).* Aus der mit Pollen zusammen gekneteten Wachsmasse aus Nestern von Bombus muscarum und Bombus lapidarius wurde durch Ausziehen mit Ä. oder Chlf. ein Wachs von braungelber Farbe, F. 35—40°, erhalten. Es besafs einen angenehm honigartigen, durchaus nicht ranzigen Geruch. Zur Reinigung von Fett wurde das Rohwachs mit schwacher Kalilauge auf dem Wasserbade behandelt und das auf der Fl. sich abscheidende Wachs mehrmals aus A. umkrystallisiert. Durch sehr häufiges Umkry-

stallisieren wurde ein Prod. F. 75° erhalten. Das Wachs krystallisiert aus A. in sehr feinen, wolligen Nadeln. Es ist wahrscheinlich ein A. von der Zus. $C_{24}H_{70}O$. (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 56—59. 26/10. [8/8.] Helsingfors. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

L. Maquenne, *Über die Änderungen der Zusammensetzung, welche ölhaltigen Samen im Verlaufe des Keimens erfahren.* Während des Keimens ölhaltiger Samen beobachtet man eine Zersetzung des Fettes und das gleichzeitige Erscheinen von Zucker, eine Thatsache, auf welche neuerdings BOUCHARD hinweist. Diese Erscheinung hat noch keine chemische Erklärung gefunden. Es fragt sich zunächst, ob das durch die Spaltung der Fette entstehende Glycerin Kohlehydrate bilden kann. Andererseits fragt es sich, ob die Fettss. gleichzeitig mit dem Glycerin in Rk. treten, und ob, wenn dieses der Fall ist, zwischen den gesättigten und ungesättigten SS. ein Unterschied besteht. Vf. hat daher die Keimung von zwei ölhaltigen Samen von verschiedener chemischer Natur: den Arachissamen, der reich an gesättigter Arachins., $C_{20}H_{40}O_2$, und den Ricinussamen, welcher hauptsächlich eine ungesättigte Oxys., die Ricinols., $C_{18}H_{34}O_3$, enthält, eingehend untersucht. Die Samen wurden in mit feuchtem Sand gefüllten Porzellantöpfen zum Keimen gebracht, dann sorgfältig gereinigt und analysiert. Die folgende Tabelle enthält die Analysenresultate bezogen auf 100 Teile der normalen, trockenen Samen. Die saccharifizierbaren Substanzen wurden als Saccharose berechnet und mittels FEHLING'scher Lsg. nach der Hydrolyse mit H_2SO_4 bestimmt. Unter „Cellulose" wird das Prod. verstanden, welches nach dem Erschöpfen mit PAe., verd. H_2SO_4 und 10%igem KOH zurückbleibt. Es ist das ein Gemenge von eigentlicher Cellulose mit verschiedenen kohlenstoffreicheren und wasserstoffärmeren Prodd. und auch mit N-haltigen Prodd.

Dauer des Keimens	Öl	Saccharisierbare Produkte	Cellulose und unl. Bestandteile	N-haltige Produkte, als Albuminoide berechnet	Asche	Unbekannte Substanz	Gesamtsubstanz
			1. Arachissamen.				
Anfangs	51,39	11,55	2,51	24,83	2,78	6,94	100,01
6 Tage	49,81	8,35	3,46	23,40	2,80	8,70	96,52
10 „	36,19	11,09	5,01	23,96	3,01	15,48	94,74
12 „	29,00	12,52	5,22	25,20	3,27	19,38	94,59
18 „	20,45	12,34	7,29	24,31	4,09	21,44	89,92
28 „	12,16	9,46	9,48	24,87	4,70	22,26	82,93
			2. Ricinussamen.				
Anfangs	51,40	3,46	16,74	18,36	2,65	7,39	100,00
6 Tage	33,71	11,35	15,48	18,71	3,01	16,04	98,30
10 „	5,74	24,14	11,98	18,32	4,08	29,20	93,46
12 „	6,48	19,51	15,11	16,69	3,21	30,24	91,24
18 „	3,08	8,35	17,68	17,50	3,83	21,92	72,36

Bei der Berechnung der N-haltigen Substanzen wurde die Umwandlung in Asparagin etc. nicht in Betracht gezogen. Die Zahlen geben nur an, daſs der N-Gehalt des Samens fast unverändert geblieben ist. Das Anwachsen der Kohlehydrate beläuft sich auf $\frac{5 \cdot 6}{100}$ beim Arachissamen und auf $\frac{16}{100}$ beim Ricinussamen. Die Umwandlung ist bei dem letzteren bedeutend schneller, als beim Arachissamen. Die Menge der Kohlehydrate, welche das vom Arachisöl oder Ricinusöl stammende Glycerin liefern könnte, beträgt ca. $\frac{5}{100}$, eine Zahl, welche der beim Arachissamen beobachteten Ver-

mehrung nahe kommt, dagegen sehr viel kleiner ist, als die beim Ricinussamen erhaltene Zahl. Wahrscheinlich sind in letzterem Falle auch die Cellulose genannter Prodd. umgewandelt worden. Es scheint also, als ob die Arachiss. nicht an der Zuckerbildung Teil nimmt, während ein beträchtlicher Teil der Ricinols. bei der B. des Zuckers mitwirkt. Die gesättigten SS. sind also anscheinend weniger geeignet zur Umwandlung in Zucker, sie dienen im wesentlichen zur Unterstützung der Atmung. Bei den ungesättigten SS., insbesondere bei der Ricinols. hängt die B. der Kohlehydrate von der Ggw. einer Allylgruppe in der Konstitutionsformel des S. ab, welche beim Freiwerden in Glycerin und dann in Kohlehydrate verwandelt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 625—28. [24/10.*].) Hesse.

Erich Meyer, *Über das Verhalten und den Nachweis des Schwefelwasserstoffes im Blute.* Der Nachweis von Schwefelwasserstoff im Blute geschieht entweder auf chemischem Wege, indem man das Glas, in welchem sich das zu untersuchende Blut befindet, mit einem alkal. Bleipapier bedeckt stehen läßt oder durch das Blut einen Luftstrom leitet, der in einer salzsauren Lsg. von p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid bei Ggw. von Schwefelwasserstoff Methylenblau bildet, oder auf spektroskopischem Wege, durch Nachweis des Sulfohämoglobinspektrums. Enthält das Blut nur wenig Schwefelwasserstoff, so ist der Sulfohämoglobinstreifen nur in konz. Blutlsgg. erkennbar, wenn die ganze kurzwellige Seite des Spektrums verdunkelt ist. Ein scharfer Sulfohämoglobinstreifen ist noch bei einem Schwefelwasserstoffgehalte des Blutes von 0,002 88%, eine Verdunkelung zwischen C u. D noch bei 0,000 72% Schwefelwasserstoff sichtbar. Chemisch ließ sich jedoch Schwefelwasserstoff noch sicher bei einem Gehalte von 0,000 072% nachweisen.

Wird Blut mit Schwefelwasserstoff versetzt und darauf durch dasselbe ein Luftstrom bis zum Verschwinden der Schwefelwasserstoffrk. der austretenden Luft geleitet, so wird nachher durch Kohlens. kein Schwefelwasserstoff abgespalten, wohl aber durch Zusatz verd. Salzs. Dieser fester gebundene Schwefelwasserstoff ist nicht aus dem Serum, sondern im Hämoglobin enthalten. Wird die Alkaleszenz des Blutes durch Zusatz von etwas Natriumcarbonat erhöht, so erzeugen die gleichen Mengen Schwefelwasserstoff, die in nicht mit Soda versetztem Blute Sulfohämoglobin bilden, noch keine Veränderung des Spektrums. Auch die Temperatur ist von Einfluß, indem auf 40° erwärmtes Blut den Absorptionsstreifen des Sulfohämoglobins nach einiger Zeit nicht mehr zeigt, während bei kühler Temperatur gehaltenes, dem ebensoviel Schwefelwasserstoff zugefügt war, den Streifen noch erkennen läßt. Ferner unterscheiden sich die Blutsorten verschiedener Tiere in der Leichtigkeit der Sulfohämoglobinbildung.

Bei Vergiftungen von Tieren mit Schwefelwasserstoff ist der Sulfohämoglobinstreifen nur dann nachweisbar, wenn die Tiere während des Einatmens einer an Schwefelwasserstoff sehr reichen Luft zu Grunde gehen. Atmen sie darauf wieder schwefelwasserstofffreie Luft, so verschwindet das Spektrum des Sulfohämoglobins wieder. Aber schon die lockere Absorption des Schwefelwasserstoffgases durch das Blut bewirkt Vergiftung. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 324—44. 27/10. Halle. Pharmakol. Inst.) Siegfried.

Otto v. Fürth, *Zur Kenntnis der brenzkatechinähnlichen Substanz der Nebennieren. II. Mitteilung.* Zur Darst. der brenzkatechinähnlichen, eisengrünenden Substanz werden die zerkleinerten Nebennieren mit 5%iger Lsg. von Zinksulfat wiederholt extrahiert. Die eingeengten und darauf filtrierten Extrakte werden mit Ammoniak im Überschusse versetzt. Der gelbbraune Nd. wird abfiltriert, anhaltend mit W. und A. gewaschen, in 95%igen A. suspendiert und durch Zusatz von Schwefels. bis zur bleibenden sauren Rk. zers. Das saure Filtrat wird durch kurzes Kochen mit Zinkstaub reduziert u. mit Zinkoxyd neutralisiert. Aus dem Filtrate wird durch

A. u. Ä. bei längerem Verweilen bei kühler Temperatur vollständig gefällt. Durch Eindampfen des alkoh.-äther. Filtrates erhält man die Substanz als firnisartigen Rückstand. Da die Zinkfällung nicht vollkommen ist, ist die Ausbeute nur sehr gering, 0,5 g aus 200 Rindsnebennieren.

Die Eigenschaften der Substanz stimmen im allgemeinen mit den früher beschriebenen überein, mit Ausnahme des Verhaltens gegen Eisenchlorid u. der Haltbarkeit der Substanz. Eisenchlorid erzeugt bei saurer Rk. eine smaragdgrüne Färbung, die durch vorsichtigen Zusatz von Alkali in Blaugrün, Stahlblau, Amethystblau und Karminrot übergeführt wird. Durch Zusatz von S. wird dasselbe Farbenspiel in umgekehrter Reihenfolge hervorgerufen. Die Substanz ist ziemlich beständig, sie kann ohne Zers. bei saurer und alkal. Rk. eingedampft werden. Die blutdrucksteigernde Wirkung ist eine außerordentlich intensive.

Während die Verss., durch Benzoylierung zu analysenreinen Präparaten zu gelangen, erfolglos blieben, führten Acetylierungsverss. zu besseren Resultaten. Die bei verschiedenen Darst. erhaltenen, sehr leicht verseifbaren Präparate enthielten durchweg mehr als 5% Stickstoff. Selbst durch stundenlanges Kochen mit verd. Alkali wird aus der Substanz kein Stickstoff abgespalten. Die HOFFMANN'sche Isocyanürrk. fällt negativ aus, und es gelingt nicht, eine Diazoverb. darzustellen, weshalb das Vorhandensein einer NH_2-Gruppe unwahrscheinlich ist. Bei der trockenen Dest. mit Zinkstaub wurden Pyrrol und Pyridin, durch Rkk. nachgewiesen, erhalten. Vielleicht ist die wirksame Substanz ein hydriertes Dioxypyridin. (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 15—47. 26/10. [3/8.] Straßburg. Physiol. chem. Inst.) SIEGFRIED.

F. Blum, *Die Jodsubstanz der Schilddrüse und ihre physiologische Bedeutung. Kritische Studie.* Aus den Unterss. des Vf.'s (Münch. med. Wchschr. **1898**. Nr. 8, 9 u. 11; C. **98**. I. 992) geht hervor, daß das Jodothyrin nicht in der Schilddrüse präextistiert, sondern durch Spaltung entsteht, 2. Die Jodsubstanz der Schilddrüse ein Jodeiweißkörper ist, 3. Der Jodierungsprozeß in der Thyreoidea ein Entgiftungsvorgang ist, indem durch ihn toxische Substanzen unschädlich gemacht werden. Gegenüber den entgegengesetzten Anschauungen von ROOS (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 1 u. 242; C. **98**. II. 46 u. 499) macht Vf. in betreff des ersten Satzes geltend, daß Jodothyrin den Schilddrüsen nicht durch 80—90%igen A. entzogen werden kann, obgleich es darin ziemlich ll. ist. Verschiedene, aus Schilddrüsen dargestellte Präparate des Jodothyrins differieren im Jod- u. Schwefelgehalte wesentlich, so daß das Jodothyrin nicht als chemisches Individuum angesehen werden kann. Durch Sättigen der Jodsubstanz der Schilddrüse mit Jod erhält man den gesättigten Jodeiweißverbb. entsprechende Körper. Die Jodsubstanz der Schilddrüse gelangt nicht in den Kreislauf, da Versuchstiere des Vf., welche monatelang kein Jod aufgenommen hatten, doch noch Jod in den Schilddrüsen besaßen. (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 160—74. 26/10. [17/9.] Frankf. a/M.) SIEGFRIED.

F. Seegen, *Über ein in der Leber neben Zucker und Glykogen vorhandenes Kohlehydrat.* Wird Leberbrei sorgfältigst mit h. W. extrahiert, so findet sich in der Lsg. ein von Glykogen und Dextrose verschiedenes Kohlehydrat. Durch Zers. mit Salzs. wird aus den Extrakten mehr Zucker erhalten, als der Menge des vorhandenen Glykogens u. Zuckers entspricht. In Hundelebern, die unmittelbar nach dem Tode der Tiere untersucht wurden, war das neue Kohlehydrat stets in größerer Menge als der Zucker vorhanden und kommt etwa der Menge des Glykogens gleich. Bisweilen wächst die Menge des Kohlehydrates nach dem Tode. Das Kohlehydrat reduziert nicht FEHLING'sche Lsg., wird durch A. aus der wss. Lsg. gefällt u. scheint durch die Jodkaliumquecksilberfällung nach KÜLZ-BRÜCKE mit niedergeschlagen zu werden. Vf. schlägt für dasselbe den Namen *Leberdextrin* vor. (Centr.-Bl. f. Physiol. **12**. 505—15. 15/10. [19/9.] Wien.) SIEGFRIED.

Wl. Gulewitsch, *Über Neurin und einige Verbindungen desselben.* Das nach HOFMANN (C. r. d. l'Acad. des sciences **47**. 558) dargestellte Neurin verhält sich gegen Salze der Schwermetalle wie ein starkes Alkali u. verhindert die Koagulation des Eiweifses durch Kochen. Es treibt Ammoniak aus seinen Salzen schon in der Kälte aus. Neurinchlorid wird gefällt durch Porphormolybdäns., Porphorwolframs., Kaliumwismutjodid, Kalinmkadmiumjodid, Kaliumzinkjodid, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Bromw., Sublimat, Goldchlorid, Platinchlorid, Gerbs., Pikrins., nicht durch Quecksilbercyanid. Das Neurin giebt die Ndd. in viel verdd. Lagg. als das Cholin. — *Neurinpikrat*, $C_5H_9(NO_3)_3—O—N(CH_3)_3CH=CH_2$, kryst. aus konz. wss. Lag. in federartig gruppierten, goldgelben Nadeln. Dieselben erscheinen unter dem Mikroskop als parallele Aggregate von engen, schiefen Tafeln. F. 263—264°, ll. in h. A. und W., swl. in k. A., W., Chlf., unl. in Ä., Bzl. u. Petroläther. 100 Teile W. lösen 1,09 Teile bei 23. *Neurinplatinchlorid* krystallisiert im regulären System, in Kombination von Oktaeder mit Würfel. Spaltbarkeit vollkommen nach Oktaeder. Die Krystalle sind also verschieden vom Cholinplatinchlorid. F. 195,5—196°. *Neuringoldchlorid*, krystallisiert aus h. W. in goldgelben, nadelförmigen, 1,5 cm langen Krystallen. Die unter dem Mikroskop sich als parallele Aggregate von langen u. sehr engen Tafeln erweisen. Es enthält kein Krystallw., F. 228—232°. — *Neurinquecksilberchlorid*, $C_5H_{13}NCl + 6HgCl_2$ u. $C_5H_{13}NCl + HgCl_2$. Beide Salze fallen beim Vermischen alkoh. Lagg. von Neurin- und Quecksilberchlorid aus und lassen sich schwierig durch fraktionierte Krystallisation trennen. Die Verb. mit 6 Mol. HgCl, scheidet sich aus W. in kleinen, farblosen, matten, zerbrechlichen, tafelförmigen Krystallen aus, F. 230,5—234°. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als parallele Aggregate von sehr kleinen Prismen. Krystallsystem asymmetrisch. Die Verbindung $C_5H_{13}NCl + HgCl_2$ ist leichter l. als die mit 6 Mol. $HgCl_2$, F. 198,5—199,5°.

Neurin ist sehr widerstandsfähig gegen konz. Barytwasser, Natriumalkoholat u. verd. Salzs. Neurinplatinchlorid geht nicht beim Umkrystallisieren in Cholinplatinchlorid über. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 175—88. 26/10. [19/9.] Moskau. Med. chem. Lab.) SIEGFRIED.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Vater, *Beitrag zur Kenntnis der Umsetzungen zwischen Calciumbikarbonat und Alkalisulfat, sowie über die Bildung der Alkalikarbonate in der Natur.* Vf. mufste sich Rechenschaft zu geben suchen über die Umsetzungen, welche bei seinen dem Einflufs der Lösungsgenossen (Ca-, K-, Na-Sulfat) auf die Krystallisation des Calciumcarbonates geltenden Verss. in den verwendeten Lagg. vor sich gehen. Er konstatierte, dafs in keinem Falle die Ausscheidung von Gips aus der Lag. erfolgte. Bei Auflösung von Kaliumsulfat entstand bei Mengen unter 0,225 Grammmolekulargewicht (= 39,2 g) kein Nd., bei diesem Betrag und höheren Mengen fiel ein Doppelsalz aus. Bei der Auflsg. von Na-Sulfat entstand selbst bei Sättigung mit diesem Salz kein Nd. Dieses Verhalten dürfte vielleicht auf der Neigung des Ca-Sülfates, übersättigte Lagg. zu bilden, beruhen. Was das Doppelsalz $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ anlangt, so bildete sich dasselbe bei 15—20° C. und 0,255 Grammmolekulargewicht (= 39,2 g) Kaliumsulfat, und zwar auffallend langsam. Der flockige Nd. im Gewicht von 0,808 g aufs Liter, welcher in einer Lag. von 1 g $CaCO_3$ und 0,45 Grammmolekulargewicht = 78,4 g K_2SO_4 pro Liter entstand, enthielt

K	Ca	SO_4	H_2O	Summe
24,39	12,13	58,72	5,41	100,65

woraus hervorgeht, dafs das Doppelsalz 1, nicht $1^1/_2$, wie DITTE angiebt, Molekül Krystallw. enthält. In dieser Weise dargestellt, bildete das Salz eine verfilzte, seiden-

glänzende, monokline, dem Syngenit krystallographisch identische M. — An die Möglichkeit der B. eines Natriumcalciumsulfates glaubt Vf. nicht, da die Synthese eines solchen mit Gipslg. nicht gelungen ist, und Calciumdicarbonat für die B. von Calciumsulfatdoppelsalzen ein ungünstigeres Agens ist als Gips. — Was die Erscheinungen beim Verdunsten von alkalisulfathaltigen Calciumdicarbonatlsgg. anlangt, so gelangt Vf. zu folgenden Ergebnissen: Calciumdicarbonatlsgg. mit einem Gehalt an Kaliumsulfat unter ca. 0,2 Grammmolekulargewicht im Liter scheiden beim Verdunsten das Ca ausschließlich als Calciumcarbonat ab. Lsgg. mit einem höheren Gehalte lassen jenes Element anfangs als Kaliumcalciumsulfat, dann ebenfalls als Calciumcarbonat auskrystallisieren. In natriumsulfathaltigen Calciumdicarbonatlsgg. entsteht beim Verdunsten als feste Phase eines Calciumsalzes bei allen Sulfatgehalten ausschließlich Calciumcarbonat. (Z. Krystall. **30**. 373—86. Tharandt.) HAZARD.

H. Bäckström, *Über Phenakit von Kragerö.* Der Phenakit kommt bei Kragerö in einer Feldspatgrube am Kammerfosflusse in bis mehrere Dezimeter langen, in Quarz oder blättrigem Albit eingewachsenen, farblosen oder grauen, bisweilen schwach rötlichen oder gelblichen, selten wasserklaren, häufig dagegen getrübten Krystallen mit meist ziemlich gut spiegelnden Flächen vor. Als krystallographische Eigentümlichkeiten dieses Vorkommnisses werden folgende aufgezählt: 1. Die Krystalle zeigen keine ausgeprägte Tetartoedrie. 2. Der Habitus des Krystalle ist prismatisch. 3. Die sonst so gewöhnliche Form x $\{12\bar{3}2\}$ $\{21\bar{1}\}$ ist selten und schlecht entwickelt, während die entsprechende spitzere Form s $\{21\bar{3}1\}$ $\{20\bar{1}\}$ dagegen selten fehlt und bisweilen die herrschende terminale Form ist. 4. Ebenso ist das sonst ziemlich seltene spitze negative Rhomboeder m $\{02\bar{2}1\}$ $\{11\bar{1}\}$ hier gewöhnlich und bisweilen recht groß für r $\{01\bar{1}1\}$ $\{221\}$ gilt gerade das Gegenteil. 5. Zwillinge nach dem Prisma erster Ordnung kommen vor, und zwar sowohl Penetrations- wie Juxtappositionszwillinge. (Z. Krystall **30**. 352—56. Stockholm.) HAZARD.

J. A. Antipow, *Über Lonchidit aus der Umgegend von Olkusch.* Eine 4—5 cm messende faserig-sphäroidische Konkretion von Markasit enthält nach einer Analyse des Vf.'s 5% As und 0,3% Te. (Verh. Russ. mineral. Ges. [II.] **34**. 1. Lief. 24. 1896; Z. Krystall. **30**. 388. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

P. von Jeremejeff, *Über Kupfer, Bornit und Petalit aus dem Kaukasus.* Eine Erwähnung kubischer Monstrositäten von gediegenem Kupfer aus der KEDABECK'schen Grube, würfelförmiger Krystalle von Bornit mit konvexen Flächen von der SIDON'schen Kupfergrube, Distrikt Sangesursk, Gouv. Elisabetpol, und von Petalit vom Gletscher Amanaus, Revier Batalpaschinsk. Letzterer hat nach ANTIPOW folgende Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MnO	$Na_2O + K_2O$	Li	Glühverl.
77,28	14,82	1,08	0,58	Sp.	2,07	1,97	0,45.

(Verh. Russ. mineral. Ges. [II.] **34**. 1. Lief. 55. 1896; Z. Krystall. **30**. 388. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

P. Zemiattschensky, *Kaolinitablagerungen in Südrußland.* Mineralogisch wichtig sind folgende Schlußfolgerungen der ausgedehnten Arbeit. Die chemische Zus. der Kaolinite kann man auf folgende chemische Formeln zurückführen: $2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, $(2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, $2Al_2O_3 \cdot 7SiO_2$, $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Al_2O_3 \cdot 5SiO_2)$, $Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, $3Al_2O_3 \cdot 20SiO_2$, $8Al_2O_3 \cdot 15SiO_2$. Das H_2O der Kaolinite fängt bei 300° C. an zu entweichen; volle Dehydratation tritt bei 700—770° ein; das W. besteht augenscheinlich aus zwei Teilen, von denen der kleinere bei 300—400° entweicht. Im allgemeinen betrachtet der Vf. dieses H_2O als Konstitutions-, nicht als Krystallwasser. Kaolinit ist nach ihm ein sehr bewegliches Mineral, welches verschiedener Rkk. fähig ist und die B. vieler Mineralien bewirkt;

es zeigt die Eigenschaften einer S. und tauscht leicht sein H oder einen Teil desselben gegen Metalle um. Eine Rk. des Kaolinits mit Haloidverbb. der Alkalimetalle bewirkt die B. von Prodd., welche chemisch dem Muskovit sehr nahe stehen. Eine Rk. mit Schwefelverbb. bewirkt das Ausscheiden von H_2S, was die Bildungsweise vieler Schwefelwasserstoffquellen erklären könnte. Bei einer erhöhten Temperatur u. grofsem Drucke reagiert Kaolinit auf schwefelsaures Eisenoxydul und giebt einerseits ein chloritartiges Prod., andererseits Sillimanit. (Travaux de la Société des naturalistes de St.-Pétersbourg **1896**. 1—322; Z. Krystall. **30**. 389. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

K. Glinka, *Der Glaukonit, seine Entstehung, sein chemischer Bestand und seine Verwitterung.* Der Glaukonit wurde durch Schlämmen im W. vom Thon getrennt und dann durch THOULET'sche Lsg. dunkelgrüne Körner mit D. 2,7—2,8 und gelblichgrüne mit D. 2,4—2,5 isoliert; die nochmals unter der Lupe ausgelesenen Körner enthielten weder Quarz, noch durch Salzs. nicht zersetzbare Silikate. Dieselben verlieren den letzten Anteil an W. erst bei Rotglut; während das bei 100° abgegebene W. schon nach 24 Stunden vollständig wieder aufgenommen wird, ist dies um so weniger der Fall, je höher das Mineral erhitzt war. Siedende 5%ige Lsg. von K_2CO_3 löst Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, während der Glaukonit K_2O aufnimmt, die Einw. ist bei 200° nicht stärker und hört fast ganz auf, wenn alles CaO in Carbonat verwandelt ist. Lsgg. von $MgCl_2$, $CaCl_2$ u. KCl reagieren nicht, resp. nicht mehr als W. Dasselbe Verhalten gegenüber Temperaturerhöhungen und Salzlsgg. zeigte auch der Seladonit vom Monte Baldo, mit welchem der Glaukonit in chemischer Zus., mikroskopischer Struktur und D. übereinstimmt. Der letztere wird daher ebenfalls als ein Prod. der Metamorphose von Augit (u. vielleicht Hornblende) angesehen, welches mit dem Seladonit identisch ist, und in den Sandsteinen als Detritus, in den Kalken auf sekundärer Lagerstätte auftritt. Das Endprod. der Verwitterung ist ein eisenhaltiger Thon, Analysen: Glaukonit 1. aus Kreidesandstein von Padi, Gouvernement Saratow, 2. von Nasonowo, Gouvernement Smolensk, 3. aus Eocänsandstein vom Ural, 4. aus tertiärem Sandstein von Traktemiroff, Gouv. Kiew, 5. aus Jurasandstein von Tschnerofskoje, Gouv. Nischni-Nowgorod, 6. aus Jurasandstein von Karowo, Gouv. Kaluga, 7. dasselbe Vorkommnis, andere Fraktion, 8. aus Jurasandstein von Kosolapowo, Gouv. Nischni-Nowgorod, 9. dasselbe Vorkommnis, andere Fraktion, 10. aus untersilurischem Kalkstein von Udriafs in Esthland.

	W. bei 100°	W. beim Glühen	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
1.	4,43	4,93	48,95	7,66	23,43	0,57
2.	3,58	5,16	49,75	7,82	22,26	—
3.	3,45	4,91	49,53	5,84	20,06	0,56
4.	3,65	5,83	51,00	9,93	18,69	0,87
5.	5,12	5,91	47,88	14,94	17,13	0,56
6.	5,86	7,48	42,32	16,51	18,91	2,20
7.	7,79	7,88	41,02	22,19	18,49	1,96
8.	2,42	4,45	42,35	21,43	8,17	8,37
9.	4,91	5,27	47,59	17,99	13,95	1,22
10.	3,16	4,91	52,96	12,76	13,56	—

	MgO	FeO	K_2O	Na_2O	Summe	D.
1.	2,97	1,32	9,54	0,98	100,35	2,711
2.	3,25	2,36	9,01	0,30	99,91	2,798
3.	2,92	5,95	9,31	0,46	99,54	2,790
4.	3,85	1,98	7,66	0,35	100,16	2,675
5.	2,45	2,68	8,04	0,43	100,02	2,550
6.	1,74	2,80	7,49	0,42	99,87	2,551

	MgO	FeO	K_2O	Na_2O	Summe	D.
7.	0,69	2,06	5,74	0,38	100,41	2,400
8.	1,93	5,78	7,16	0,43	100,07	2,749
9.	1,80	3,70	7,21	0,42	99,15*)	2,634
10.	4,11	2,34	8,69	0,47	100,10	2,867

*) Im Original ist 100,10 angegeben.

(St. Petersburg 1896, 114 SS. mit deutschem Resumé; Z. Krystall. **30**. 390—91. Referent GROTH.) HAZARD.

R. Klebs, *Cedarit, ein neues bernsteinähnliches Harz Canadas und sein Vergleich mit anderen fossilen Harzen.* Das seit 1890 allgemein bekannt gewordene Harz findet sich in Alluvionen, und zwar den sog. Triebsandgebieten des Sasketchewanflusses meist in vereinzelten Körnern in einer holzführenden Schlickschicht, häuft sich aber stellenweise auch zu reichen Lagern an. Es kommt ursprünglich wohl aus einer Kalksandsteinschicht kretaceischen oder tertiären Alters. Erbsengröfse ist gewöhnlich, Wallnufsgröfse wird nicht übertroffen. An den Stücken tritt die Zapfen- oder Tropfenform deutlich hervor. Die Farbe ist meist klargelb, fast stets im Inneren etwas bräunlich getrübt, durch feine Bläschen oder schwärzlich dunkelbraune Wolken, daneben fehlen auch weifse, knochige Stücke nicht. D. des Bernsteins, Härte etwas geringer, Zus.:

C	H	S	Asche	O
78,15	9,89	0,31	0,45	11,20.

In allen angewandten Lösungsmitteln (A., Kalialkohol, Aceton, Chlf., A., CS_2, Terpentinöl, Lavendelöl, Bzl.) nur teilweise l. Bei 335° C. geht ohne sichtbare Veränderung des Harzes ein hellfarbiges Öl über, bei 340° wird die Schmelzung deutlich, bei 390° schäumt die M., u. die Destillationsprodd. werden reichlicher. Rückstand 86,8% Kolophon. Bernsteins. fehlt. Vf. fand F. 348°. Für den Handel bekommt der Cedarit wegen der Kleinheit der Stücke u. der ungünstigen Farbe kaum Bedeutung, doch könnte er wohl zu Perlen und zur Lackfabrikation benutzt werden, steht aber weit unter dem echten Ostseebernstein. Die canadische Regierung ist eifrig bemüht, die Gewinnung und den Verbrauch zu fördern, wohl kaum zum Schaden der preufsischen Bernsteinindustrie. (Jahrbuch der K. preufsischen geolog. Landesanstalt **1896**. 1—32; N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 212. Ref. BAUER.) HAZARD.

S. F. Peckham und **Laura A. Linton**, *Über Erdpech von Trinidad.* Die Vff. geben eine Reihe von Analysen von Bitumen, welches sie an verschiedenen Stellen des bekannten Pechsees auf der Insel Trinidad sammelten. (Am. J. Science, SILLIMAN **1**. 110. 1896; Z. Krystall. **30**. 391. Ref. Osann.) HAZARD.

Richard, *Ursprung des Petroleums.* Von den verschiedenen Ansichten, welche über diesen Gegenstand aufgestellt sind, verdienen nach Vf. nur die drei folgenden Beachtung: 1. Die Dest. der Steinkohle durch irgend eine natürliche Wirkung; 2. die Dest. grofser submariner Ablagerungen von tierischen oder pflanzlichen Resten durch eine langsame Verbrennung; 3. die eruptive Erzeugung des Petroleums in grofsen Tiefen der Erde mit andauerndem oder zeitweiligem Hervorbrechen in flüssigem oder gasförmigem Zustande. Vf. bespricht zunächst die Destillationstheorie und behandelt eingehend die geographische Verteilung der Kohlenformation. Betreffs des Petroleums der Karpathen gehen die Ansichten sehr auseinander. Die einen sind der Ansicht, dafs es durch Dest. eines grofsen Steinkohlenlagers entstanden sei, welches sich in bedeutender Tiefe unter Galizien befinden soll; andere meinen, dafs es seinen Ursprung den Fucusarten des Eocäns verdanke. (Fortsetzung folgt.) Bullet. de la Soc. des Sciences de Bucarest **7**. 405—26. Oktober.) HAEFCKE.

E. A. de Schweinitz, *Über einen Meteorit von Forsyth Co., N. C.* Eine vorläufige Analyse des Eisens ergab:

Fe	S	Ni	Co	P	Summe
94,90	0,22	4,18	0,33	Sp.	99,63.

(Am. J. Science, SILLIMAN **1**. 208. 1896; Z. Krystall. **30**. 391. Ref. Osann.) HAZARD.

E. Cohen, *Über ein neues Meteoreisen von San Cristobal, Antofagasta, Chile.* Das untersuchte, 26 g schwere Stück enthielt zwei Troilitpartien, dieselben waren von einer Schreibersitzone umgeben, um welche sich eine 1—2 mm breite Ätzzone dunklen Nickeleisens zog. Letzteres war mit winzigen, stark reflektierenden Flitterchen erfüllt u. enthielt aufserdem dicht gedrängt, nach allen Richtungen sich durchkreuzende, strichförmige Gebilde. In der Hauptm. des Nickeleisens treten in grofser Zahl feine, etwa 0,025 mm breite, mannigfach mäandrisch gewundene Gebilde auf, die beim Ätzen glänzend bleiben und gleichzeitig reflektieren. In der Regel bilden dieselben geschlossene, zickzackförmig verlaufende Kurven, innerhalb deren die Grundm. beim Ätzen stärker angegriffen wird, als aufserhalb derselben. Die Grundm. entspricht der der oben beschriebenen Ätzzonen, nur sind hier noch zahlreicher schreibersitähnliche Flitter eingelagert. 1. giebt die Zus. des Stückes, 1a. die des Nickeleisens nach Abzug des aus dem Phosphor berechneten Phosphornickeleisens an. Das Stück löste sich ohne Rückstand in Königswasser. $D^{16,1}$. 7,8593, woraus unter Berücksichtigung des Schreibersits sich für das Nickeleisen D. 7,8690 berechnet. Das Eisen zeichnet sich durch seinen hohen Nickelgehalt aus und ist wegen seiner eigentümlichen Struktur als eigene Gruppe der Ataxite aufzuführen.

	Fe	Ni	Co	P	Summe
1.	73,72	25,60	1,00	0,18	100,50
1a.	73,56	25,44	1,00	—	100,00.

(Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **40**. 607—8.) HAZARD.

Bibliographie.

Allen, A. H., Commercial Organic Analysis. Volume IV: Proteids and Albuminous Principles, Proteoids or Albuminoids, including Milk, Meat Extracts, Blood Stains, Gelatin, Wool, Silk etc. London 1898. XI and 580 pg. roy. 8. with 35 illustrations and 2 plates. Mark 18,50.

Allen, A. H., The same work. Volume I. 3. edition, edited and partially revised by LEFFMANN. London 1898. roy. 8. with many illustrations. Mark 14,50. Cont.: Alcohols, Neutral Derivatives, Sugar, Starch, Vegetable Acids etc.

Berthelot, M., et Jungfleisch, E., Traité élémentaire de Chimie organique. 4. édition, revue et considérablement augmentée. (2 volumes.) Vol. I: Généralités. Carbures d'Hydrogène. Alcools. Aldehydes. Paris 1898. 8. XX et 752 pg. av. 70 figures. Mark 16,80.

Bouffard, A., et Sémichon, L., Procédés de Vinification basés sur les propriétés de l'oxydase des raisins. Paris (Revue Viticult.) 1898, 8. 20 pg. av. 2 planches coloriées. Mark 1,50.

Ebner, K., Über die Löslichkeit von Blei in bleiernen Wasserleitungsröhren. Würzburg 1897. 8. 70 SS. Mark 1,80.

Encyclopédie pratique, Petite, de Chimie industrielle. Publiée sous la direction de F. BILLON. (30 volumes.) Volumes 5, 6, 9 et 10: Le Chlore et dérivés; produits nitrés et ammoniacaux; l'Alcool; les Vins, vinification et vinaigres. Paris 1898. 12. av. figures.

Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Agrikulturchemie. Herausgegeben von A. Hilger und T. Dietrich. Neue Folge. Jahrgang 20 (der ganzen Reihe Jahrgang 40): 1897. Berlin 1898. gr. 8. XL und 766 SS. Mark 26.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von F. Fittica. Für 1892. Heft III. Braunschweig 1898. gr. 8. SS. 961—1440. Mark 12,50.

Künnemann, O., Zur Chemie des Honigs. Berlin 1897. 8. 29 SS. Mark 1,50.

Naumann, C. F., Elemente der Mineralogie. 13., vollständig umgearbeitete Auflage F. Zirkel. 2. Hälfte: Spezieller Teil. Leipzig 1898. gr. 8. SS. XI und 387 bis 798 mit 701 Holzschnitten. Mark 7.

Das jetzt vollständige Werk, 809 SS. mit 1003 Holzschnitten. Mark 14.

Rivier, P., De la Diazoréaction d'Ehrlich. Paris 1898. gr. in-8. 80 pg. av. tableaux. Mark 4.

Stoeckenius, O., und **Krüger, O.**, Einführung in die Chemie. Charlottenburg 1898. 8. 61 SS. Mark 1,80.

Ule, O., Warum und Weil. Chemischer Teil. 4., vermehrte Auflage. Berlin 1898. gr. 8 mit 39 Holzschnitten. Mark 3,50.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, *Darstellung von acetphenetidinsulfosaurem Natrium.* Das Natriumsalz der bis jetzt unbekannten *Phenetidinsulfosäure*, die man durch Erhitzen von Phenetidin mit konz. oder rauch. Schwefels. als eine krystallin., in reinem Zustande weiße M. erhält (swl. in k. W. u. A., unl. in Ä., die Salze unbeständig, ll. und mit A. fällbar), wird mit Essigsäureanhydrid oder Eg. mehrere Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt u. das Reaktionsprod. durch starken A. von event. vorhandenem essigsauren Natrium befreit. Das *acetphenetidinsulfosaure Natrium* stellt ein rötlichweiße, mikrokrystallinische, hygroskopische M. dar, die in W. leicht, in A. schwerer, in Ä. nicht l. ist. Die Verwendung der Substanz als Antipyreticum bietet gegenüber dem Phenacetin den Vorteil, daß sie wasserl. ist u. daher viel rascher wirkt. (Patentbl. **19**. 657. DRP. 98839. 7/2. 97.)

Valentiner & Schwarz, Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zur Darstellung von Acetophenonphenetidid.* Bei der Darst. von Acetophenonphenetidid durch Kondensation von Acetophenon mit p-Phenetidin gemäß Patent Nr. 87897 (vgl. C. **96**. II. 856 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 744) besteht eine der Hauptschwierigkeiten darin, daß die bei 135—140° liegende Reaktionstemperatur zur B. von allerhand farbigen Schmieren Veranlassung giebt, die nur durch eine umständliche Reinigungsmethode von dem Acetophenonphenetidid zu trennen sind. Arbeitet man nun gemäß der Erfindung in der Weise, daß man das Gemisch von Acetophenon und p-Phenetidin im Vakuum auf die Reaktionstemperatur erhitzt u. danach das Acetophenonphenetidid im Vakuum abdestilliert (bei 210—212° unter 72 mm Druck), so erhält man in einer einzigen kurzen Operation völlig reines Acetophenonphenetidid, während zugleich die Anteile an nicht in Rk. getretenen Komponenten fast analysenrein wieder gewonnen werden. (Patentbl. **19**. 657. DRP. 98840. 27/11. 97.)

C. Harries, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von den labilen Alkaminen der cyklischen Acetonbasen entsprechenden p-Aminopiperidinen.* Wie Erfinder bereits früher gezeigt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 521), entsteht bei der Reduktion von Vinyldiacetonaminoxim mit Zinkstaub und alkoh. Salzs. in der Kälte ein p-Aminotrimethylpiperidin, das dem bei 137—138° schm. stabilen Vinyldiacetonalkamin entspricht. Gemäß vorliegender Erfindung gelangt man zu einem zweiten *p-Aminotrimethylpiperidin*, das dem labilen Vinyldiacetonalkamin vom F. 160—161° (vgl. Patent Nr. 95622; C. **98**. I. 1048) entspricht, wenn man die Reduktion des Vinyldiacetonaminoxims in alkal. Lsg. (mit Amylalkohol und Natrium) bei Siedehitze vornimmt. Ebenso liegen die Verhältnisse bei den dem Vinyldiacetonaminoxim analog zusammengesetzten Oximen der übrigen unsymmetrischen cyklischen Acetonbasen, während z. B. das symmetrische Triacetonaminoxim sowohl in der Kälte in saurer Lsg., als

auch in der Wärme mit alkal. Mitteln ein und dasselbe Tetramethylaminopiperidin liefert. Das in alkal. Lsg. bei Siedehitze entstehende *p-Aminotrimethylpiperidin* sd. über Bariumoxyd bei 22 mm Druck bei 82—84°, ein Hydrat sd. bei 22 mm Druck bei 88—90° u. erstarrt langsam zu grofsen weifsen Tafeln, die unter 20° schmelzen. Die Acetylverb. schm. bei 86—87°, während die Acetylverb. des stereoisomeren Aminopiperidins, bei der Reduktion in saurer Lsg. gewonnen, bei 108—109° schmilzt. Das nach dem neuen Verf. aus dem Valerdiacetonaminoxim (F. 121—122°) gewonnene *p-Aminodimethylisobutylpiperidin* sd. über Bariumoxyd bei 65 mm Druck bei 147° u. erstarrt nicht. Das Chlorhydrat erstarrt in schönen, seidenweichen Nadeln. — Das neue Aminotrimethylpiperidin dient zur Gewinnung des wertvollen Vinyldiacetonalkamins vom F. 161° (mittels salpetriger Säure, vgl. Patent Nr. 99005, s. nachstehend). Dieser Weg der Gewinnung des labilen Alkamins hat sich namentlich bei dessen Homologen, wie Valerdiacetonalkamin und Benzaldiacetonalkamin, sehr zweckmäfsig erwiesen. (Patentbl. **19**. 689. DRP. 99004. 6/8. 96.)

C. Harries, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von labilen Alkaminen der cyklischen Acetonbasen.* In dem Patent Nr. 99004 (s. vorstehend) wurde gezeigt, dafs man bei Anwendung geeigneter Reduktionsmittel (alkal., in der Wärme) aus den Oximen der unsymmetrischen cyklischen Acetonbasen zu p-Aminopiperidinen gelangen kann, die den labilen Alkaminen entsprechen. Diese mit alkal. Reduktionsmitteln gewonnenen Basen (z. B. durch Natrium u. Amylalkohol bei Siedehitze) liefern gemäfs vorliegender Erfindung bei der Zers. mit salpetriger S. die labilen Alkamine, die mit den gemäfs den Patenten Nr. 95622 (C. **98**. I. 1048) u. 96539 (C. **98**. I. 1253) neben den stabilen Modifikationen (aus dem bei der Reduktion unsymmetrischer Acetonaminbasen entstehenden Alkamingemisch) erhältlichen labilen Alkaminen identisch sind. Bei der Zers. der gemäfs Patent Nr. 99004 erhältlichen p-Aminopiperidine mittels salpetriger S. entstehen nur die labilen Alkamine. Das p-Aminotrimethylpiperidin liefert das *Vinyldiacetonalkamin* vom F. 160—161°, u. das p-Aminodimethylisobutylpiperidin das *Valerdiacetonalkamin* vom F. 92—93°, das in schönen Prismen krystallisiert u. ein gut krystallisierendes Chlorhydrat liefert. (Patentbl. **19**. 690. DRP. 99005. 6/8. 96.)

Chemische Fabrik von Heyden, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Carbonaten phenolartiger Stoffe.* Nach den Patentschriften Nr. 58129, 60716, 61848 und 72806 (C. **92**. II. 312 und **94**. I. 806, bezw. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 186. 352. 486 und **27**. Ref. 281) werden gewisse heilkräftige, phenolartige Stoffe für Heilzwecke dadurch verwendbar gemacht, dafs sie in ihre Carbonate umgewandelt werden, welche im Gegensatze zu ihren Ausgangsprodd. von Geruch, Geschmack und Ätzwirkung frei sind. Das Verf. besteht in der Einw. von Kohlensäurechlorid, $COCl_2$, auf die betreffenden Phenole, bezw. ihre Salze. Man kann aber gemäfs der Erfindung auch so verfahren, dafs man das Kohlensäurechlorid nicht unmittelbar auf die betreffenden phenolartigen Stoffe einwirken läfst, sondern es vorher mit AA. oder anderen Phenolen behandelt und dann erst die entstandenen Chlorkohlensäureester, bezw. Kohlensäureester zusammen mit denjenigen phenolartigen Stoffen erhitzt, deren Carbonate man darstellen will. Man vermeidet auf diese Weise die Möglichkeit einer schädlichen Einw. des Phosgens auf leicht veränderliche Stoffe, wie Isoeugenol, welches durch Phosgen verharzt wird. Menthol, welches durch Phosgen unter Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoff verwandelt wird, etc. Man verfährt z. B. gemäfs der Gleichung:

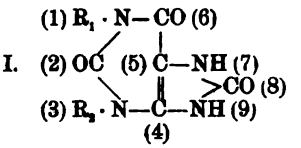
$$CO<\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + 2C_6H_3<\begin{matrix}C_3H_5\\OCH_3\\OH\end{matrix} = CO\left(OC_6H_3<\begin{matrix}C_3H_5\\OCH_3\end{matrix}\right)_2 + 2C_6H_5OH.$$

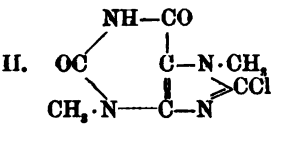
Mentholcarbonat schmilzt, aus A. umkrystallisiert, bei 105°. Dargestellt wurden ferner *Isoeugenol-* u. *Guajakolcarbonat.* (Patentbl. **19**. 690. DRP. 99057. 24/10. 97.)

William George Whiffen, Battersea, Grafsch. London, *Verfahren zur Abscheidung von Emetin aus der Ipecacuanhawurzel.* Das bekannte umständliche und mit hohen Kosten verknüpfte Verf. der Darst. des Emetins, des Alkaloids der Ipecacuanhawurzel, in Form des salzsauren Salzes giebt nur ein saures, mit starker Verunreinigung, namentlich durch Cephaelin u. a. behaftetes Präparat. Nach vorliegender Erfindung erhält man ein chem reines, neutrales Präparat, wenn man das Emetin aus dem in üblicher Weise gewonnenen Pflanzenauszug als bromwasserstoffsaures

Salz abscheidet. Der Erfindung liegt nämlich die Beobachtung zu Grunde, daſs bromwasserstoffsaures Emetin gut auskrystallisiert, während bromwasserstoffsaures Cephaleïn nur mit groſser Schwierigkeit zum Krystallisieren zu bringen ist, die anderen bromwasserstoffsauren Alkaloide der Ipecacuanha aber überhaupt nicht krystallisierbar sind. (Patentbl. **19**. 690. DRP. 99090. 16/11. 97.)

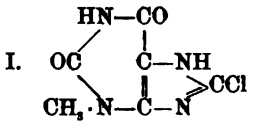
C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von alkylierten Xanthinen aus 3,7-Dimethylharnsäure.* Nach den Patenten Nr. 86562 und 90158 (C. **96**. II. 221 u. **97**. I. 351, bezw. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 462) kann man nur solche alkylierte Harnss. mit Hilfe von Chlorphosphor in Halogenderivate alkylierter Xanthine und weiterhin durch Reduktion in die entsprechenden Xanthine überführen, welche zwei Alkyle im Alloxanringe enthalten, u. deren Struktur dem allgemeinen Schema I. mit der von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 557) angenommenen Nomenklatur entspricht.

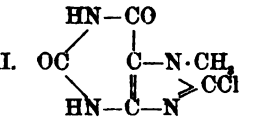




Es wurde nun gefunden, daſs sich die (3,7)-Dimethylharns. (δ-Dimethylharns., Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 554), obwohl diese S. die oben erwähnte Bedingung nicht erfüllt, bei der geeigneten Behandlung mit Phosphoroxychlorid leicht u. glatt in das entsprechende Chlorxanthin, das *Chlortheobromin* (II.) überführen läſst. Hiernach ist es für die Darst. von Xanthinen aus alkylierten Harnss. belanglos, ob die Stickstoffatome (1) und (3) des Alloxanringes des Harnsäuremoleküls alkyliert sind; ausschlaggebend ist die Anwendung von Phosphoroxychlorid allein. Wird nämlich die Chlorierung der (3,7)-Dimethylharns. nach den Versuchsbedingungen des Patentes Nr. 86562 vorgenommen, bestehend in der gemeinsamen Einw. von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid, so entsteht kein Xanthinderivat, sondern das Halogen tritt ausschlieſslich in den Alloxankern des Purinmoleküls unter B. von (3,7)-Dimethyl-(2,8)-dioxy-(6)-chlorpurin. Das Chlortheobromin läſst sich leicht in höhere alkylierte Prodd. *(Chloreaffeïn)* und durch Reduktion in *Theobromin* überführen. — Das *Chlortheobromin (3,7-Dimethyl-2,6-dioxy-8-chlorpurin)*, $C_7H_7N_4O_2Cl$, schmilzt bei 292—293° und krystallisiert aus W. (l. in 250 Tln. h. W.) beim langsamen Erkalten in farblosen, glasglänzenden, kurzen Prismen, beim raschen Erkalten in büschelförmig verwachsenen, feinen Nädelchen. Nur wl. in kochendem A., ll. in verd. Alkalien und verd. w. Ammoniak (das Na-Salz bildet feine Nädelchen). Giebt die Murexidprobe. (Patentbl. **19**. 706. DRP. 99122. 15/8. 97.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von alkylierten Xanthinen aus Monoalkylharnsäuren.* In dem Patent Nr. 99122 (s. vorstehend) wurde ein Verf. angegeben, welches es ermöglicht, auf einfache Weise von der (3,7)-Dimethylharns. zum Chlortheobromin zu gelangen. Es ergab sich nun,





daſs in der Anwendung dieses Verf. auf Monoalkylharnss., bei welchen das Stickstoffatom (9) nicht alkyliert ist, d. h. in der Einw. von Phosphoroxychlorid auf diese Monoalkylharnss. der bisher vergebens gesuchte Übergang dieser SS. in die entsprechenden Chlorxanthine gegeben ist. So wird die (3)-Methylharns. (α-Monomethylharns.) bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid leicht und glatt in (3)-Methylchlorxanthin (I.) übergeführt, während die (7)-Methylharns. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2492 u. **30**. 563) das (7)-Methylchlorxanthin oder Chlorheteroxanthin (II.) liefert. Die so erhaltenen Methylchlorxanthine lassen sich leicht in höher alkylierte Prodd. überführen. An Stelle der Methylgruppe lassen sich so auch andere Alkylradikale in das Xanthinmolekül einführen.

Da die Umwandlung der nach vorbeschriebenen Methoden erhaltenen Halogen-

derivate mono-, di- und trialkylierter Xanthine in die chlorfreien Basen mittels der verschiedensten Reduktionsmittel leicht bewirkt u. die (3)-Methylharns. unschwer aus Harns. gewonnen werden kann, so ist durch vorliegendes Verf. die technische Gewinnung der durch ihre physiologischen Wirkungen interessanten Körper: *Theobromin* und *Caffeïn*, aus Harns. leicht ermöglicht. Hierdurch gewinnt das vorliegende Verf. an erhöhter praktischer Bedeutung. — Das *(3)-Methyl-(2,6)-dioxy-(8)-chlorpurin* (3-Methylchlorxanthin), $C_6H_5N_4O_2Cl$, krystallisiert aus W. (l. in ungefähr 250 Tln. h. W.) beim langsamen Erkalten in derben Nadeln (langgestreckte, flache Prismen) mit 1 Mol. Krystallw., das bei 120° entweicht; aus viel Aceton in feinen, farblosen, glänzenden Blättchen, wl. in h. A., Aceton, Essigäther, Bzl., Chlf., ll. in verd. Alkalien, Ammoniak, Soda- oder Pottaschlsg.; ebenso ll. in konz. Schwefels. und rauch. Salzs. Giebt mit Chlorw. oder verd. HNO_3 stark die Murexidprobe. Zers. sich gegen 345°, ohne zu schmelzen. Durch Methylierung leicht in *Chlortheobromin* und *Chlorcaffeïn* überführbar. Das Ag-Salz, feine Nadeln. — Das *(7)-Methyl-(2,6)-dioxy-(8)-chlorpurin (Chlorheteroxanthin)*, $C_6H_5N_4O_2Cl$, krystallisiert aus W. (darin mäßig l.) in kurzen, häufig büschelförmig verwachsenen Nädelchen, wl. in A., Aceton, swl. in Bzl., Chlf., ll. in verd. Alkalien, Ammoniak, Soda- oder Pottaschelsg. Giebt mit Chlorw. oder verd. HNO_3 die Murexidprobe. Zers. sich gegen 340°, ohne zu schmelzen. Liefert durch Methylierung ebenfalls *Chlorcaffeïn* und durch Reduktion *Heteroxanthin*. — *(3)-Methyl-(7)-äthyl-(2,6)-dioxy-(8)-chlorpurin*, $C_8H_9N_4O_2Cl$, sintert gegen 215° und schm. bei 225—227°; rasch erhitzt, sublimiert es in feinen Nädelchen, ll. in h. Aceton, Essigäther, zll. in h. Bzl., Chlf., W. u. A. und krystallisiert hieraus in feinen, sternförmig verwachsenen Nädelchen. Giebt mit chlors. Kali und verd. HNO_3 stark die Murexidprobe; ll. ferner in verd. Alkalien und Ammoniak (durch konz. Natronlauge wird das bezügliche Salz in feinen Nädelchen ausgefällt). Das Ag-Salz scheidet sich in farblosen, feinen Nädelchen aus. — *(3)-Methyl-(1,7)-diäthyl-(2,6)-dioxy-(8)-chlorpurin*, $C_{10}H_{13}N_4O_2Cl$, farblose, feine Nädelchen aus W., schm. bei 136° und giebt mit Chlorw. die Murexidprobe; ll. in h. W., wl. in k. W., sll. in h. A., k. Aceton, Chlf. und rauch. Salzs. — *(3)-Methyl-(2,6)-dioxypurin (3-Methylxanthin)*, $C_6H_6N_4O_2$, feine, glänzende Nädelchen aus h. W. (l. in 300—330 Tln. h. W.), zers. sich über 400°, ohne zu schmelzen. Giebt nur mit Chlorw. stark die Murexidrk.; ll. in verd. Alkalien, Ammoniak, konz. Salzs. und Schwefels. Farbloses, beständiges, aus feinen Nädelchen bestehendes Ag-Salz. Das jodwasserstoffs. Salz der Base (derbe, farblose Prismen) dissociiert mit W. Durch Methylierung entstehen *Theobromin* u. *Caffeïn*. — *(3)-Methyl-(7)-äthyl-(2,6)-dioxypurin*, $C_8H_{10}N_4O_2$, farblose, glänzende, flache Nadeln, F. 282—283°, giebt mit chlors. Kali stark die Murexidprobe, unschwer l. in h. W. und A., wl. in k. W., A. und Chlf.; ferner ll. in verd. Alkalien und beim gelinden Erwärmen in verd. Ammoniak. In W. wl. u. in Ammoniak ll., in feinen Nädelchen krystallisierendes Ag-Salz. — *(3)-Methyl-(1,7)-diäthyl-(2,6)-dioxypurin*, $C_{10}H_{14}N_4O_2$, glasglänzende, farblose Prismen aus Bzl.-Lg., schm. bei 127—128° und giebt nur mit Chlorw. stark die Murexidrk.; ll. in W., A., Chlf., Bzl., Ä., konz. Salzs. u. Schwefels. (Patentbl. **19**. 707. DRP. 99123. 17/8. 97.)

Otto Helmers, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von geschmacklosen Erdalkali- und Metallsalzen der sauren, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle u. ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen, sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Substanzen.* Die Ichthyol-Erdalkali- und -Metallverbb., die durch Neutralisation der Sulfos. des Ichthyols mit einem Erdalkali, bezw. Metalloxyd oder deren Carbonaten erhalten werden können, besitzen, trotzdem sie in W. unl. sind, einen ziemlich starken Geschmack, selbst nach dem sorgfältigsten Auswaschen mit W. Es wurde gefunden, daß die den Geschmack verursachenden Substanzen durch Auswaschen der Salze mit A. völlig entfernt werden können, da sie sich im Gegensatz zu den Ichthyolsalzen sehr leicht in A. lösen. An Stelle von A. kann auch Methylalkohol, Ä. oder Essigäther verwendet werden. Die Salze lassen sich auch dadurch geschmacklos machen, daß man sie etwa 6 Stdn. bis auf 130—140° erhitzt, was bei den in W. l. Ichthyol-Alkalisalzen nicht gelingt, die überdies auch durch das Erhitzen in beträchtlichem Maße zersetzt werden. Wie die Ichthyolsalze verhalten sich auch die entsprechenden salzartigen Verbb. von anderen durch Einw. von Schwefels. auf Mineralöl und ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen sauren Substanzen, die sulfidartig gebundenen Schwefel enthalten. (Patentbl. **19**. 707. DRP. 99124. 26/8. 97.)

Schluß der Redaktion: den 28. Nov. 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 25. 21. Dezember.

Anorganische Chemie.

P. Melikoff u. L. Pissarjewsky, *Hyperoxyde.* Eine zusammenfassende Darst. der von den Vff. beim Studium der sogen. „Übersäuren" erhaltenen Ergebnisse. 1. Die „Überss." vermögen mit Metallhyperoxyden salzartige Verbb. zu bilden, deren Beständigkeit mit der Größe des Atomgewichts, des die Übers. bildenden Elementes, d. h. mit abnehmender Acidität der S., zunimmt. Diese Verhältnisse wurden an der Überurans., Überwolframs., Übermolybdäns. u. Übertitans. studiert. Die Peruranate, $(Na_2O_2)_2UO_4$ und $Li_2O_2(UO_4)_2$, zerfallen unter der Einw. von Aluminiumoxydhydrat quantitativ in Alkalihyperoxyd und UO_4. Die Ba-Salze, $(BaO_2)_2UO_4$ u. $BaO_2(UO_4)_2$, werden dementsprechend durch CO_2 in $BaCO_3$, H_2O_2 u. UO_4 gespalten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2902; C. **98**. I. 179). — Durch Einw. von k. alkalischen Lgg. von H_2O_2 auf PÉCHARD's Perwolframate u. Permolybdate wurden die sehr unbeständigen Salze $Na_2O_2 \cdot WO_4 \cdot H_2O_2 + (Na_2O_2)_2WO_4 + 7H_2O$; $Na_2O_2 \cdot WO_4 \cdot H_2O_2$; $K_2O_2 \cdot WO_4 \cdot H_2O$ und $K_2O_2 \cdot MoO_4 \cdot H_2O_2$ dargestellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 632; C. **98**. I. 1165). Analoge Salze mit Alkalihyperoxyden bildet die Pertitansäure TiO_3, nämlich $(K_2O_2)_2TiO_3 + 10H_2O$; $(Na_2O_2)_2TiO_3 + {}^1/_2H_2O_2 + 4{}^1/_2H_2O$; $Na_2O_2 \cdot TiO_3 + 3H_2O$; $(NH_4)_2O_2 \cdot TiO_3 \cdot H_2O_2$ und $BaO_2 \cdot TiO_3 + 5H_2O$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 678; C. **98**. I. 1162). Hierzu kommen die von WIEDE dargestellten Verbb. der Überchroms., $CrO_4 \cdot OH$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2178; **31**. 516; C. **97**. II. 997; **98**. I. 920), so daß also die Hauptglieder der sechsten Gruppe sämtlich Überss. vom Typus RO_4 bilden.

2. Die Überss. sind wie die Metallhyperoxyde nach dem Typus H_2O_2 konstituiert. Es geht dies daraus hervor, daß verd. SS. aus ihnen H_2O_2 frei machen, daß konz. H_2SO_4 Ozon aus ihnen entwickelt, und daß ihre Salze zum Teil durch W. in ROH u. H_2O_2 dissociieren. So verhält sich z. B. das überborsaure Natrium u. Ammonium:

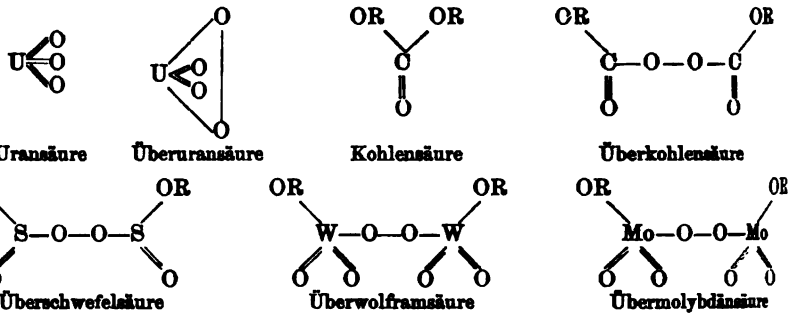
$$NaBO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + NaBO_2$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 678. 953; C. **98**. I. 1162. 1263). Ferner wirkt auch Mangansuperoxyd, wie auf Metallhyperoxyde, so auch auf die Übers. katalytisch unter Sauerstoffentw. Schließlich verhalten sich die Überss. den Alkalien gegenüber als Oxydationsmittel, so daß Alkalihyperoxyd gebildet wird, welches dann mit dem überschüssigen RO_4 ein Salz bildet, z. B.:

$$3UO_4 + 4KOH = 2UO_3 + (K_2O_2)_2UO_4 + 2H_2O.$$

Ähnlich verhalten sich TiO_3 u. $NaBO_3$. Unter der den Vff. wahrscheinlichsten Annahme, daß dem Wasserstoffsuperoxyd die Formel HO—OH zukommt, formulieren sie die Überss. folgendermaßen:

$RO—BO{=}O$	$RO—B{<}^{O}_{O}$	$Ti{\leqslant}^{O}_{O}$	$O{=}Ti{<}^{O}_{O}$
Metaborsäure	Überborsäure	Titansäure	Übertitansäure



(Z. anorg. Ch. **18**. 59—65. 8/10. [26/5.] Odessa. Univ.) MEYER.

L. Aronstein u. S. H. Meihuizen, *Untersuchungen über das Molekulargewicht des Schwefels nach der Kochpunktsmethode.* Die Resultate der eingehenden Unters. der Vff. sind folgende: Das Molekulargewicht ist dasselbe, und zwar wahrscheinlich S_8, unterhalb wie oberhalb des Übergangspunktes von rhombischen in monoklinen Schwefel, und auch oberhalb wie unterhalb des F. des Schwefels. Die Bestimmungen wurden ausgeführt in Toluol, Xylol und Naphtalin. Auch die Bestimmungen in CS_2 führten zu dem Werte S_8, während ORNDORF und TERASSE (Amer. Chem. J. **18**. 173; C. **96**. I. 949) hier zu dem Werte S_6 kamen. Die Bestimmungen dieser Forscher mit Hilfe von Schwefelmonochlorid sind völlig zu verwerfen, da dieses bei dem V. teilweise dissociiert ist und daher für Molekulargewichtsbestimmungen unbrauchbar ist. (Verh. d. Kon. Akad. v. WETENSCH. Amsterdam. Juli. Sep. v. Vf.) MUHLERT.

H. Wilde, *Über das Atomgewicht des Tellurs in Beziehung zu den multiplen Proportionen der Atomgewichte der anderen einfachen Körper.* Der Vf. verteidigt die Anschauung von DUMAS, daſs in den Triaden ähnlicher Elemente das Atomgewicht des mittleren Elementes gleich dem arithmetischen Mittel aus den Atomgewichten der beiden anderen Elemente ist. Von der Richtigkeit dieser Ansicht ist der Vf. so überzeugt, daſs er die genauesten Atomgewichtsbestimmungen für törichte Spielereien ansieht, sobald sie seinen Anschauungen widersprechen. Von den von METZNER für das Atomgewicht des Tellurs ermittelten Zahlen verwirft er den Mittelwert 127,9 und hält nur den ihm zusagenden Wert 128 für richtig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 613—16. [24/10.*].) BODLÄNDER.

H. Wilde, *Über die Stellungen des Tellurs und des Jods in dem periodischen System der Elemente.* Der Umstand, daſs Tellur ein gröſseres Atomgewicht hat als Jod, widerspricht dem periodischen System. Dagegen bildet es keinen Widerspruch gegen die angeblich zuerst von DUMAS aufgestellte Regel der Triaden u. gegen das „Gesetz der multiplen Verhältnisse der Atomgewichte", welches der Vf. aufgestellt hat u. entgegen allen exakten Bestimmungen für eine absolute Wahrheit hält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 616—18. [24/10.*].) BODLÄNDER.

P. Chrétien, *Untersuchung über die Einwirkung, welche einige Säuren auf die Jodsäure und die Jodate ausüben.* In der Einleitung zu dieser Arbeit giebt Vf. nach Besprechung der einschlägigen Litteratur ein neues Verfahren zur Bestimmung der Jodsäure an. Dasselbe beruht auf der vollständigen Reduktion der Jodsäure durch Oxals. in Ggw. von viel Schwefels. Die zu analysierende Substanz wird mit der Oxals. u. H_2SO_4 erhitzt, indem gleichzeitig ein HCl-freier H-Strom durch die Fl. geleitet wird. Das in Freiheit gesetzte Jod destilliert, dann mit dem entstehenden Wasserdampf in dem H-Strom über, wird in abgekühlte KJ-Lsg. geleitet und nach vollständiger Reduktion der Jods. mittels Natriumhyposulfit bestimmt. Die im Kolben verbleibende farblose Fl. enthält neben H_2SO_4 die nicht verbrauchte Oxals.,

welche mittels $KMnO_4$ bestimmt werden kann. Aus der Menge der verbrauchten Oxals. läfst sich dann der O berechnen. Ist der Prozefs glatt verlaufen, so müssen auf 1 Mol. J auch 5 Atome O gefunden werden. In der Praxis wird das Verf. einfach in folgender Weise ausgeführt: Eine Lsg. von 20 g Oxals. in 1 l W. und eine entsprechende Lsg. von 10,031 g $KMnO_4$ in 1 l W. werden bereitet u. auf einander eingestellt. 50 ccm der Oxalsäurelsg. werden zu einer ca. 0,3 g Jods. entsprechenden Menge der zu analysierenden Verb. gegeben, dann wird die Reduktion ausgeführt u. hierauf so viel von der $KMnO_4$-Lsg. hinzugegeben, bis die Lsg. rosa gefärbt ist. Aus der Differenz und dem Titer der $KMnO_4$-Lsg. berechnet auf Sauerstoff ergiebt sich direkt das Gewicht des der Jods. entsprechenden Sauerstoffes. Ein Überschufs an Oxals. ist bei dem Verf. stets notwendig. Enthält die zu analysierende Subst. Ag, so findet die Reduktion schlecht statt. Das Jod entwickelt sich nicht, sondern verbleibt im Kolben als AgJ. In diesem Falle mufs man das Verf. von Ditte (Ann. Chim. Phys. [6] **13**. (1888) anwenden.

I. Kapitel. Einwirkung der Schwefelsäure auf Jodsäure und die Jodate. Über einen Teil des Inhaltes dieses Abschnittes ist bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 814; C. **97**. I. 12) berichtet worden. Vf. beschreibt die dort mitgeteilten Verss. genauer, insbesondere die einzelnen Phasen der Rk. In der zweiten Phase der Einw. der H_2SO_4 auf Jodsäure bildet sich eine kryst. *Verbindung* von der Formel $2(SO_3 \cdot H_2O) \cdot 3J_2O_5$, gelbe, glänzende Blättchen, schwerer als H_2SO_4, geben bei Einw. von W. Jod, Jods. u. Schwefels. — Gegen Ende der Rk. entstehen noch hellgelbe Nadeln von der Zus. $SO_3 \cdot H_2O \cdot J_2O_5 + 12J_2O_5$, und bei weiterer Reduktion bis zur Entw. von Joddämpfen wird eine kryst. *Verbindung*, $SO_3.H_2O.J_2O_5 + {}^1/_2J_2O_5$, gewonnen. Endlich entsteht die früher (l. c.) erwähnte Verb. Die Einw. der H_2SO_4 auf Jods. besteht also darin, das die Jodsäure zuerst Jodsäureanhydrid, J_2O_5, liefert. Letzteres wird unter Entw. von O ohne B. von Joddämpfen reduziert und giebt gelbe, krystallinische Verb. des Jodperoxyds. In der dritten Reaktionsphase wirkt das Jod reduzierend auf die Jodsäure, und es entsteht Jodosäure, welche sich mit der H_2SO_4 zu einer krystallinischen Verb. vereinigt.

II. Kapitel. Einw. der Phosphorsäure auf Jodsäure. Wird Jodsäure mit sirupöser Phosphorsäure auf 150° erhitzt, so entsteht das Hydrat $2J_2O_5 \cdot H_2O$, welches den Dijodaten entspricht. — Giebt man dagegen vollkommen wasserfreies Jodsäureanhydrid zu sd. Phosphorsäure, so werden beim Abkühlen der Lsg. prismatische Krystalle von der Zus. $P_2O_5 \cdot 18J_2O_5 \cdot 4H_2O$ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 178; C. **96**. II. 526) erhalten. Bei Einw. von wenig W. wird die Verb. unter B. von Jods. zers., welche sich bei Zusatz von viel W. auflöst. Die Salze der Phosphors. werden durch Lsg. der Jodate in sd. sirupöser Phosphors. unter Zusatz von Jodsäureanhydrid erhalten. Das Kaliumphosphorjodat hat die Formel $P_2O_5.18J_2O_5.4K_2O \cdot 5H_2O$. — Das Ammoniumphosphojodat, $P_2O_5 \cdot 18J_2O_5 \cdot 4(NH_4)_2O \cdot 12H_2O$, kryst. in schönen Prismen. — Natriumphosphojodat, $P_2O_5.18J_2O_5.6Na_2O \cdot 5H_2O$, kleine Prismen, weniger l. in Phosphors. als das K-Salz. — Lithiumphosphojodat, $P_2O_5 \cdot 18J_2O_5 \cdot 3Li_2O \cdot 11H_2O$, prismatische, im durchscheinenden Licht schön gefärbte Blättchen. Auffallend ist der verschiedene Gehalt dieser Salze an der entsprechenden Base. Man mufs annehmen, dafs diese Verbb. nicht Salze einer besonderen Säure, sondern Verbb. von Phosphors. mit sehr sauren Jodaten sind.

III. Kapitel. Einw. der Molybdänsäure auf Jodsäure und Jodate. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 178; vgl. C. **96**. II. 526.) Die Best. der Molybdäns. in den Molybdänsäureverbb. erfolgte auf Grund der Thatsache, dafs bei Einw. von HCl bei 200° auf Molybdäns. oder ein Molybdänat eine weifse flüchtige Verb. von der Formel $MoO_3 \cdot 2HCl$ entsteht. Bei den Alkali- u. Erdalkalisalzen und bei den Ag-Salzen kann diese Bestimmungsmethode angewandt werden. Bei anderen Salzen wurde folgendes Verf. eingeschlagen: Das Molybdänjodat wird

mit W. und KOH oder Na_2CO_3 (nicht zu grofser Überschufs!) allmählich zum Kp. erhitzt. Hierbei wird das Molybdänjodat zers., die beiden SS. bilden l. Alkalisalze und das Metalloxyd bleibt im freien Zustand, bezw. als Carbonat ungel.

Die beste Methode zur Darst. von *Molybdojodsäure*, $J_2O_5.2MoO_3.2H_2O$, besteht darin, dafs 2 Mol. Molybdansäurehydrat mit 1 Mol. Jodsäure (in verd. Lsg.) gekocht werden, u. das lauwarme Filtrat mit $^1/_3$ Vol. HNO_3 versetzt wird. Beim Abkühlen scheidet sich die Molybdojodsäure in kurzen, mikroskopischen, weifsen, auf polarisiertes Licht einwirkenden Prismen, ll. in W., unl. in k. HNO_3, l. in A. aus. Setzt man zur Lsg. eines Alkali- oder Metallsalzes eine verd. Molybdojodlsg., so koaguliert die Lsg. Mit Pb-, Fe-, Bi- und Ag-Salzen entsteht direkt ein reichlicher Nd. Die Salze der Molybdojods. werden durch Einw. von Molybdojods. auf Nitrate oder durch Lösen von Molybdänsäurehydrat in den Jodaten erhalten. — Das normale K-Salz (vgl. l. c.), wurde durch Einw. von Molybdänhydrat auf K-Jodat gewonnen, bei Einw. von Molybdojods. auf K-Nitrat entsteht ein Salz von der Zus. $(J_2O_5.2MoO_3)_3.4K_2O.7H_2O$ und bei derselben Rk. in Ggw. von HNO_3 das Salz $(J_2O_5\cdot2MoO_3)_3.2K_2O\cdot13H_2O$. Bei Ggw. von noch mehr HNO_3 (40 g HNO_3 auf 270 ccm H_2O) wurde das Salz $(J_2O_5.2MoO_3)_3K_2O\cdot4H_2O$, bei Ggw. von 80 g HNO_3 auf 240 g H_2O das Salz $(J_2O_5\cdot2MoO_3)_3K_2O\cdot7H_2O$, bei Ggw. von 120 g HNO_3 auf 200 g H_2O das Salz $(J_2O_5.2MoO_3)_4K_2O\cdot5H_2O$ gewonnen. — Bei der Einw. von Jods. auf eine salpetersaure Lsg. von Ammoniummolybdat entsteht ein in der Wärme l. Nd. des Ammoniumsalzes von der Zus. $(J_2O_5\cdot2MoO_3)_4.3(NH_4)_2O\cdot6H_2O$. Beim Lösen von Molybdänsäurehydrat in Ammoniumjodat wird ein Ammoniumsalz von der Zus. $J_2O_5\cdot2MoO_3\cdot(NH_4)_2O\cdot H_2O$, wl. in W., erhalten. — Li-Salz, $J_2O_5\cdot2MoO_3\cdot Li_2O\cdot{}^5/_2H_2O$, kleine, auf polarisiertes Licht einwirkende Blättchen, leichter l. in W. als die vorigen Salze. — Ba-Salz, $J_2O_5\cdot2MoO_3\cdot BaO\cdot2H_2O$, wl. in W. — Sr-Salze, $(J_2O_5.2MoO_3)_4.3SrO\cdot15H_2O$, swl. in W., und $(J_2O_5.2MoO_3)SrO.3H_2O$, ll. in W. — Ca-Salz, $J_2O_5.2MoO_3\cdot CaO\cdot6H_2O$, leichter l. in W. als die vorigen Salze. — Mg-Salz, $J_2O_5\cdot2MoO_3\cdot MgO\cdot6H_2O$, prismatische Krystalle, wl. in W. — Zinksalze, $J_2O_5\cdot2MoO_3\cdot ZnO\cdot5H_2O$, zwl. in W., u. $(J_2O_5\cdot2MoO_3)_3ZnO\cdot16H_2O$, l. in W. — Cd-Salz, $(J_2O_5.2MoO_3)_4.3CdO\cdot16H_2O$, kleine, weifse Krystalle, wl. in W. Das normale Salz konnte nicht gewonnen werden. — Mn-Salz, $(J_2O_5\cdot2MoO_3)_4.3MnO\cdot9H_2O$, weifse, mkr. Nadeln, sl. in W. — Ni-Salze, $(J_2O_5\cdot2MoO_3)NiO\cdot6H_2O$, aus der wss. Lsg. mit A. gefällt, grünliche Krystalle, l. in W., und $(J_2O_5\cdot2MoO_3)_5\cdot2NiO\cdot15H_2O$, ll. in W. — Co-Salze, $J_2O_5\cdot2MoO_3\cdot CoO\cdot6H_2O$, rosenrote Krystalle, l. in W., (durch A. gefällt) u. $(J_2O_5\cdot2MoO_3)_5CoO\cdot18H_2O$, sll. in W. — Cu-Salz, $J_2O_5\cdot2MoO_3\cdot CuO\cdot3H_2O$, hellgrüne, mkr. Krystalle, l. in W. — Uransalz, $4J_2O_5\cdot3MoO_3\cdot2(UO)_2O\cdot3H_2O$. — Ag-Salze, $4J_2O_5\cdot3MoO_3\cdot4Ag_2O$, hellgelbe Blättchen, l. in salpetersäurehaltigem W., u. $J_2O_5\cdot2MoO_3\cdot Ag_2O\cdot{}^5/_2H_2O$, gelbe, mkr. Krystalle.

IV. Kapitel. Einwirk. von Metawolframsäure auf die Jodsäure und die Jodate. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 178; siehe C. **96**. II. 526.) Nachzutragen: Ammoniumsalz, $2J_2O_5\cdot4WoO_3\cdot2(NH_4)_2O\cdot12H_2O$, swl. in W. wie das K-Salz. (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 358—432. November.) Hesse.

Berthelot, *Über die Reaktion zwischen freiem Wasserstoff und Salpetersäure.* (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 321—24. November. — C. **98**. II. 407.) Hesse.

Berthelot, *Über die Zersetzung der Salpetersäure durch Wärme bei wenig hohen Temperaturen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 325—31. November. — C. **98**. II. 407.) Hesse.

Fritz Reitzenstein, *Über die verschiedenen Theorien zur Erklärung der Konstitution der Metallammoniaksalze.* Vf. stellt die historische Entwickelung der Anschauungen von der Natur der Metallammoniakverbb. von ihren ersten Anfängen an dar und wägt die verschiedenen Theorien kritisch vergleichend gegen einander ab. Es

wird hier zum erstenmal ein erschöpfender Überblick über die Geschichte dieser weit verzweigten und komplizierten Körperklasse gegeben. Vf. ist ein entschiedener Anhänger der „WERNER'schen Theorie", in deren Darstellung seine Ausführungen gipfeln. (Z. anorg. Ch. **18**. 152—210. 31/10. [10/7.] Würzburg.) MEYER.

L. W. Mac Cay, *Notiz über die Reaktion zwischen Natriumarsenit und Natriumthiosulfat.* Beim Verreiben der berechneten Mengen von Na_2AsO_3 u. $Na_2 \cdot S_2O_3$ unter Zusatz von Ätznatronlsg., oder bequemer der entsprechenden Mengen S., NaOH und As_2O_3 unter Zusatz von etwas W. oder besser A. in einem Mörser entsteht *Trinatriumorthomonothioarseniat*, welches sich durch Krystallisieren aus W. leicht rein darstellen läfst. Die Analysen stimmen gut zur Zus. $Na_3AsO_3S + 12H_2O$. Der Vf. vermutet die intermediäre B. der Verb. $\frac{NaS}{NaO\,SO_2}>As(ONa)_3$. (Ch. News **78**. 209. 30/10. Princeton. New-Jersey.) BÖTTGER.

P. Melikoff und **L. Pissarjewsky**, *Das Ammoniumhyperoxyd.* (Z. anorg. Ch. **18**. 89—97. 31/10. [26/5.] Odessa. Univ. — C. **98**. I. 233. 656. 878; **98**. II. 884.) MEYER.

A. Herzfeld u. **K. Stiepel**, *Das Brennen von kohlensaurem Baryt und Barythydrat.* Vff. erwähnen zunächst die von ABICH, SCHAFFGOTSCH, RAMMELSBERG u. ENGELBACH über diesen Gegenstand angestellten Verss. Bei einstündigem Erhitzen von $BaCO_3$ im Platintiegel auf ca. 1600° erhielten Vff. eine geschmolzene, schmutzig grauweifse M., welche frei von CO_2 war. Der Platintiegel wurde stark angegriffen. Porzellantiegel waren bei weitem nicht widerstandsfähig genug; beim Erhitzen von Barythydrat auf 1450° C. war in kurzer Zeit der ganze untere Teil des Porzellantiegels für das geschmolzene Barythydrat durchlässig. Für das Brennen von $BaCO_3$ erwiesen sich am geeignetsten Porzellantiegel, welche innen mit einer etwa 1 cm dicken Graphitschicht ausgeschmiert waren. In einem solchen Tiegel konnte $BaCO_3$ durch einstündiges Erhitzen auf 1450° leicht völlig gebrannt werden. $BaCO_3$ scheint schon vor der Umwandlung in BaO zu schmelzen. B. von Bariumhyperoxyd wurde bei den Verss. nicht beobachet. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1898**. 830—33. Berlin. Lab. d. Ver. f. Rübenz.-Ind.) HAEFCKE.

A. Herzfeld und **K. Stiepel**, *Das Brennen von kohlensaurem Strontian und Strontianhydrat.* Kohlensaures Strontian ergab bei einstünd. Erhitzen auf 1100° C. 0,0% Strontian, bei einstünd. Erhitzen auf 1190° C. 37% Strontian, bei einstünd. Erhitzen auf 1250° war es völlig verbrannt. — Bei 110° C im Vakuum getrocknetes Strontianhydrat lieferte bei einstünd. Erhitzen auf 590° C. 3,0% Strontian, bei einstünd. Erhitzen auf 650° C. 14% Strontian; bei einstünd. Erhitzen auf 710° C. war es vollständig gebrannt. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1898**. 833. Berlin. Lab. d. Ver. f. Rübenz.-Ind.) HAEFCKE.

Edm. van Aubel, *Über den Schmelzpunkt der Legierung von Aluminium und Antimon, die der Formel* AlSb *entspricht.* Der Vf. liefs durch HERAEUS in Hanau feststellen, dafs der F. der Legierung AlSb 1078—1080° ist. Das Schmelzen erfolgte unter einer Decke von Kochsalz. Die angewandten Metalle waren ganz rein, und die Legierung war homogen, was aus der Konstanz des F. einzelner Stücke hervorging. F. des Aluminiums ist 600°, F. des Antimons 440°, so dafs hier eine starke Erhöhung des F. vorliegt. (Journal de Physique. April. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

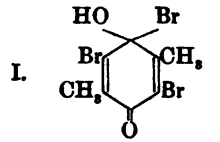
K. Auwers u. **F. Rapp**, *Über alkaliunlösliche Nitrierungs- u. Oxydationsprodukte von Phenolen.* Die B. eigentümlicher, alkaliunl. Nitroderivate aus Phenolen mittels Salpeters. wurde von AUWERS vor längerer Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2979;

18. 2658) zuerst am Pseudocumenol beobachtet und der resultierende Körper als das Nitrat eines Mononitropseudocumenols, $C_6H(CH_3)_3^{1,2,5}(NO_2)^3(ONO_2)^4$ aufgefaßt. Wie schon mitgeteilt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 755; C. **97**. I. 918), wirkt Sal. peters. auch auf andere Phenole in gleicher Weise ein, und versagte bis jetzt die Rk. niemals bei halogenreichen Phenolen. Hinsichtlich der Konstitution dieser Nitroderivate ist ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3121; J. pr. Chem. [2] **56**. 157; C. **96**. I. 47 der Ansicht, daſs dieselbe jener der in den vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen, alkaliunl. Bromverbb. vollkommen analog sei, und daſs dieses auch für die stickstofffreien Körper gälte, welche aus den betreffenden Nitroderivaten beim Erhitzen für sich oder besser mit einem indifferenten, hoch sd. Mittel über ihren F. entstehen. Gegen eine derartige Analogie sprechen u. a. folgende Thatsachen: 1. Der Austausch eines Bromatoms gegen eine Nitrogruppe mittels Silbernitrit führt zu einer Körper, welcher mit dem auf dem anderen Weg erhaltenen Nitrokörper nicht identisch, sondern isomer ist. — 2. Die betreffenden Nitroverbb. werden nicht, wie die Bromide etc., durch Alkalien unter geeigneten Bedingungen unter Abspaltung eines Moleküls S. in Stilbenderivate verwandelt, wohl aber geschieht dieses mit den aus dem Bromid mittels Silbernitrit erhaltenen isomeren Nitrokörper. — 3. Die stickstofffreien Spaltungsprodd. sollten nach den ZINCKE'schen Formeln als den Bromiden entsprechende A. sich aus ersteren durch Austausch des Broms gegen Hydroxyl gewinnen lassen, was nicht der Fall ist. — 4. Umgekehrt sollten sich die ZINCKE'schen Oxyketone durch Halogenwasserstoffss. oder Halogenphosphorverbb. in die zugehörigen Haloide verwandeln lassen, es tritt aber hier Reduktion statt Substitution ein. — 5. Die aus den Bromiden und Oxykörpern erhaltenen Monoacetylverbb. sind nicht identisch. — Aus diesen Gründen ist nach Vff. anzunehmen, daſs die Nitro- u. Oxykörper wesentlich anders als die Bromide und die ihnen verwandten Substanzen konstituiert sind; es läſst sich aber wegen der bis jetzt geringen Kenntnis der Umwandlungen der Nitroverbb. noch nichts Bestimmtes über ihre Konstitution sagen.

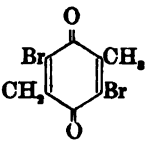
Die alkaliunl. Nitrierungsprodd. werden am besten durch kaltes Verreiben des betreffenden bromierten Phenols (as. o-Tribromxylenol, F. 171° etc.) (1 g) mit starker reiner Salpeters. (3 ccm), bedeckt Stehenlassen des Prod. mit der gleichen S. bei gewöhnlicher Temperatur (einige Stunden) und Krystallisieren aus Ä. und Lg. erhalten: 1. *Nitroderivat aus as. o-Tribromxylenol*, $C_8H_7Br_2NO_3$ F. 97—99°; diamantglänzende Kryställchen aus Lg.; ll. oder sll. in organischen Mitteln, ausgenommen in Lg.) — 2. *Nitroderivat aus as. m-Tribromxylenol*, $C_8H_7Br_2NO_3$ (F. 97°; nach TRIPP F. 93°; diamantglänzende Prismen aus Ä.-Lg.; ll. in Ä., Bzl., Chlf.; sll. in A., Eg.; wl. in Lg.) — 3. *Nitroderivat aus p-Tribromxylenol*, $C_8H_7Br_2NO_3$ (F. 85—86°; stark glänzende, schiefwinklige Prismen aus Ä.-Lg.; Löslichkeitsverhältnisse wie bei vorstehender Verb.) — 4. *Nitroderivat aus Dibrompseudocumenol*, (F. 103°; glänzende Prismen aus Ä.-Lg.; s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1107; C. **96**. I. 1228). — 5. *Nitroderivat aus Dibrommesitol*, $C_9H_9Br_2NO_3$ (F. 72°; diamantglänzende, derbe Krystalle von hexagonaler Form aus Ä.-Lg.; Löslichkeit ähnlich der analogen Verbb.).

Folgende Oxykörper oder Chinone wurden aus den Nitroverbb. nach dem früher angegebenen Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 757; C. **97**. I. 918) durch Kochen mit Eg. und Krystallisieren aus Lg.-Bzl. oder mäſsig verd. Essigs. erhalten: 1. *Oxyderivat aus asymmetrischem o-Tribromxylenol*, $C_8H_7Br_2O_2$ (F. 178—180°; derbe Prismen aus Essigs.; Nädelchen aus Bzl.-Lg.; Flitterchen aus A.; sll. in Chlf.; zll. in A., Ä. Bzl. Eg.; wl. in Lg.) — 2. *Oxyderivat des asymmetrischen m-Tribromxylenols*, $C_8H_7Br_2O_2$ (F. 173—174°; nach TRIPP F. 176°; stark glänzende, wasserhelle, schiefwinkelige Prismen aus mit einigen Tropfen Bzl. versetztem Lg.; auch aus mäſsig konz. Essigs.; ll. in Chlf., Bzl., Eg., A., Xylol, k. Ä.; swl. in Lg.); schon früher kurz beschrieben. — 3. *Dibrom-p-xylochinon aus dem Nitroderivat des Tribrom-p-xylenols*, $C_8H_6Br_2O_2$ (F. 185—186°; glasglänzende Tafeln u. verd. Essigs.); B. dieser bekannten Verb. (II)

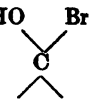
aus der primär entstehenden Oxyverb. (I) unter Abspaltung von HBr, da nach ZINCKE die Gruppe (III) nicht existenzfähig ist. — 4. *Oxyderivat des Dibrommesitols*, $C_9H_{10}Br_2O_2$ (F. 132°; wasserhelle, glänzende Prismen aus Essigs. oder Lg.; ll. in A., Chlf., Bzl.; mäfsig l. in Eg.; wl. in Lg.



I.



II.



III.

Acetylverbindungen des Oxykörpers aus Dibrompseudocumenol: 1. *Monoacetylverbindung*, $C_{11}H_{12}Br_2O_3$ (F. 95—96°, grofse, flache, an beiden Enden zugespitzte Nadeln aus einem Gemisch von viel Lg. und wenig Bzl.; ll., ausgenommen in Lg., PAe., W.); B. durch Kochen (6—7 Stdn.) des Oxykörpers (5 g) mit Essigsäureanhydrid und Eingiefsen der M. in W.; löst sich beim Kochen in wss. Alkalien allmählich unter Gelbfärbung, wird beim Erwärmen mit alkoh. Kali rasch tiefrot, indem jedenfalls zunächst Zurückverwandlung in den Oxykörper und hierauf weitere Veränderung dieses eintritt. — 2. *Diacetylverbindung*, $C_{13}H_{14}Br_2O_4$ (F. 102—103°; glänzende Prismen aus Gemisch von viel Lg. u. wenig Bzl.; Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei dem Monoacetat); B. wie jene der Monoacetylverb. nur noch unter Zusatz von frisch geschm. Natriumacetat (0,5 g auf 1 g Oxykörper) und etwas mehr Essigsäureanhydrid; färbt sich beim Kochen mit alkoh. Kali nur schwach gelblich, worauf die mit W. verd. Lg. mittels Schwefelsäure einen krystallisierten Körper (F. 150—160°) ausscheidet. Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren u. Halogenphosphorverbindungen auf das Oxyderivat aus Dibrompseudocumenol. 1. Salzs. wirkt auch bei mäfsiger Wärme nicht ein. — 2. Salzsäuregas und etwas frisch geschm. Chlorzink verwandeln den Körper (essigs. Lsg.) in das Chlorhydrat des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (F. 107—108° statt 110°). — 3. Durch Erwärmen (60—70°) des Oxykörpers mit Phosphorpentachlorid (äquimolekulare) Mengen resultiert ein krystallinischer Körper (aus Bzl., Lg.). — 4. Durch Einleiten von HBr in die konz. essigs. Lsg. des Oxykörpers resultiert Dibrompseudocumenol (F. 149°). — 5. Mit äquimolekularer Menge von Phosphorpentabromid, sowie durch Reduktionsmittel, wie Zink und Salzs. in äth. Lsg. findet ebenfalls Umwandlung des Oxykörpers in Dibrompseudocumenol statt. (LIEBIG's Ann. **302**. 153—71.)

WACHTER.

K. Katsuyama und **S. Hata**, *Über die Dichlorthymolglykuronsäure*. Wie BLUM (Ztschr. physiol. Ch. **16**. 514; C. **92**. II. 173) gezeigt hat, wird Thymol vom Organismus des Menschen als Thymolglykuronsäure im Harn ausgeschieden, während dies beim Hunde nicht der Fall ist. Am Kaninchen hat KÜLZ (Z. Biolog. **27**. 252; C. **91**. I. 707) bereits beobachtet, dafs der Harn nach Eingabe von Thymol linksdrehend wird. Die Vff. zeigen jetzt, dafs letzteres davon herrührt, dafs auch im Körper des Kaninchens Thymol mit Glykurons. gepaart wird. Die S. wurde aus dem Harn nach BLUM mittels NaOCl + Salzs. als *Dichlorthymolglykuronsäure*, $C_{16}H_{22}Cl_2O_8$, abgeschieden; letztere stimmte — bis auf den F., der bereits bei 118° gefunden wurde — mit den von BLUM gemachten Angaben überein. — Ba-Salz, $(C_{16}H_{21}Cl_2O_8)_2Ba$. Weifse, in W. ll. M. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2583—85. 14/11. [20/7.] Okayama. Japan.)

STELZNER.

S. Gabriel und **Ernst Leupold**, *Über die Einwirkung des Kaliumsulfhydrats auf o-Cyanbenzylchlorid*. Bei der Einw. von konz. Schwefels. auf o-Cyanbenzylrhodanid, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SCN$, entsteht nach GABRIEL und DAY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2478; C. **90**. II. 661) eine Verb. C_9H_7NS, die ihrem Verhalten nach o-Cyan-

benzylmerkaptan, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SH$, oder Thiophtalimidin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\C(:NH)\end{matrix}>S$, sein kann und auch durch Zusammenbringen von o-Cyanbenzylchlorid mit alkoh. KSH erhältlich ist; liefs man letztere Rk. längere Zeit währen, so bildete sich an Stelle der Verb. C_8H_7NS ein swl., im durchfallenden Licht tiefbraun, im reflektierten metallischgrün erscheinenden Körper, $C_{16}H_{10}S_2$, dessen Konstitution jetzt wie folgt aufgeklärt wurde: Läfst man überschüssiges alkoh. KSH nur 1 Stunde in Eiswasser auf in 95%ig. A. gel. o-Cyanbenzylchlorid einwirken, so scheiden sich nach Wasserzusatz Nädelchen ab, die aus Lg. in Form farbloser oder schwach rötlicher Blättchen vom F. 68° wiedererscheinen und *Dithiophtalid*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CS\end{matrix}>S$, sind. Diese Verb. rötet sich beim Aufbewahren, ist ll. u. giebt mit w. verd. KOH eine rotbraune Fl., aus welcher sich beim Erhitzen eine schwarze, pulverige Fällung abscheidet. Durch weitere Einw. von KSH geht Dithiophtalid in die *Verbindung* $C_{16}H_{10}S_2$ über, indem aus 2 Mol. desselben 1 Mol. H_2S austritt; die hieraus zu folgernde Formel I. des Körpers $C_{16}H_{10}S_2$ stimmt mit dem Verhalten desselben gut überein. — Zur Darst. der Verb. $C_{16}H_{10}S_2$ läfst man 12 g o-Cyanbenzylchlorid mit 128 ccm 2,5-fach-normaler alkoh. Kalilauge, die mit H_2S völlig gesättigt ist, im offenen Kolben über Nacht stehen; verwendet man hierbei mit H_2S nicht völlig gesättigte, also K_2S-haltige Lauge, so entsteht *o-Dicyanbenzylsulfid*, $S(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$ (farblose Schuppen aus A.; F. 111°). — Durch Erwärmen mit Salpeters. der D. 1,16 geht die Verb. $C_{16}H_{10}S_2$ in *Dithiodiphtalyl* (II.) über, während gleichzeitig Schwefels. und Phtals. entstehen; grünlichgelbe, lange Nadeln aus Nitrobenzol oder Äthylbenzoat; F. 332 bis 333°; sublimiert in orangegelben, langen Nadeln; swl. in A., h. Aceton, etwas

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\C\end{matrix}>S$ $C_6H_4<\begin{matrix}C\\CS\end{matrix}>S$

II. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}>S$ $C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>S$

III. $C_6H_4<\begin{matrix}COOCH_3\\C \cdot SCH_3\end{matrix}$ $C_6H_4<\begin{matrix}C \cdot SCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$

IV. $C_6H_4<\begin{matrix}CO \cdot SCH_3\\C \cdot OCH_3\end{matrix}$ $C_6H_4<\begin{matrix}C \cdot OCH_3\\CO \cdot SCH_3\end{matrix}$

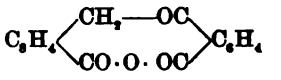
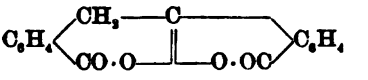
besser l. in h. $CHCl_3$, Amylalkohol, Eg.; verhält sich gegen Alkalien wie ein Lakton; liefert bei der Oxydation mit entröteter rauchender Salpeters. *Diphtalylsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, Nädelchen vom F. 271—273° unter Aufschäumen. — Erwärmt man Dithiodiphtalyl mit Na-Methylat und CH_3J, so resultiert eine *Verbindung* $C_{20}H_{20}S_2O_4$, der die Formeln III. oder IV. zukommen müssen; gelbe Rhomben oder sechsseitige Tafeln; F. 160—161°; wl. in h. Methyl- und Äthylalkohol; zl. in h. Eg.; ll. in $CHCl_3$; giebt beim Kochen mit HJ + rotem P zwei isomere *Verbindungen* $C_{16}H_{10}O_4$. Die erstere derselben (wasserklare, schief abgeschnittene Prismen aus A. + W., die um 200° erweichen und bei 228—229° schm.) ist eine Laktons., die letztere (Nädelchen aus Eg., die oberhalb 200° sintern, aber erst bei 255—257°

V. $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C\\COOH\end{matrix}>O<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>C_6H_4$

VI. $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C\\CO—O\end{matrix}>C_6H_4$ HO_2C

völlig schm.) eine indifferente Substanz. Die gleichen Verbb. $C_{16}H_{10}O_4$ bilden sich — die Angaben von EPHRAIM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2820; C. **91**. II. 811) sind hier nicht ganz zutreffend —, wenn man *Desoxybenzoin-o-dicarbonsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, bis zum Aufhören des Schäumens erhitzt. Diese S., die nach EPHRAIM bei 238—239° schm. soll, erweicht bei langsamem Erhitzen bereits unterhalb 180°, erstarrt dann wieder krystallinisch, sintert von neuem oberhalb 210° und schmilzt schliefslich zwischen 230—240°. Da die Verbb. $C_{16}H_{10}O_4$ durch

Kochen mit KOH in Desoxybenzoin-o-dicarbons. übergehen, so wird man die Laktonsäure als *Benzalphtalid-o-carbonsäure* (V.) oder *Isocumarin-o-benzoësäure* (VI.),

VII.  VIII. 

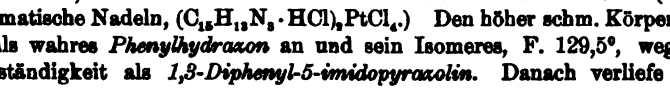
die indifferente Substanz aber als ein Anhydrid der Formel VII. oder VIII. ansehen dürfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2646—54. 14/11. [24/10.*] I. Berl. Univ.-Lab.)
STELZNER.

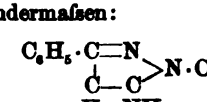
O. Seidel, *Über die Benzoylderivate des Acetonitrils und das Mono-p-toluylacetonitril.* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetonitril entstand (J. pr. Chem. [2] **42**. 267) nicht das erwartete Cyanacetophenon (Monobenzoylacetonitril), sondern das Dibenzoylacetonitril. E. v. MEYER nahm zur Erklärung dieses Vorganges intermediäre B. von Cyanacetophenon an, das durch vorhandenes Natrium und Benzoylchlorid sofort weiter benzoyliert werde. Bei der überaus geringen Ausbeute an Dibenzoylacetonitril mufsten noch andere Umsetzungen bei dieser Rk. stattgefunden haben, Vf. wiederholte daher die Verss., um event. andere Reaktionsprodd. noch zu fassen und vielleicht andere Säureradikale auf diesem Wege in das Acetonitril einzuführen. Im Anschlufs an die Untersuchungen von NEF und BERNHARD über den Benzoylessigester (LIEBIG's Ann. **282**. 153), sowie von CLAISEN über 1.3-Diketone (LIEBIG's Ann. **291**. 25; C. **96**. I. 1192) ergaben sich verschiedene Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes, zugleich aber auch wenig Aussicht, die vorliegende Rk. in ihrem Verlaufe vollständig aufklären zu können. Doch gelang es, nachzuweisen, dafs sich Cyanacetophenon sofort beim Entstehen durch vorhandenes Natrium mit einem weiteren Molekül C_6H_5COCl umsetzt, ferner, dafs die Benzoylierung nicht beim Dibenzoylacetonitril stehen bleibt, sondern noch ein Tribenzoylacetonitril gebildet wird.

I. Über das Monobenzoylacetonitril (Cyanacetophenon), $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. Am bequemsten und rationellsten ist die Darstellungsweise des Acetophenons aus Benzoacetodinitril mittels mäfsig konz. HCl:

$$C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot Cl + H_2O + HCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN + NH_4Cl.$$

Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Cyanacetophenon, resp. Benzoacetodinitril waren von verschiedenen Forschern verschieden schm. Körper erhalten worden. Vf. kann die betreffenden F.-Angaben nicht bestätigen, es bilden sich allerdings bei der Einw. von Phenylhydrazin einmal ein gelber *Körper*, F. 146—147°, unl. in W., ll. in Aceton, h. A., Ä., dann beim Stehenlassen dieser Krystalle in der Mutterlauge, in der sie sich wieder lösen, und beim Umkrystallisieren des Rückstandes, weifse, rhombische *Täfelchen*, F. 129,5°, schwache Base, bedeutend leichter l. in Solvenzien, als sein Isomeres, in das es sich nicht mehr zurückverwandeln läfst. (Platinsalz, grofse, prismatische Nadeln, $(C_{15}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$.) Den höher schm. Körper, F. 147°, sieht Vf. als wahres *Phenylhydrazon* an und sein Isomeres, F. 129,5°, wegen seiner grofsen Beständigkeit als *1,3-Diphenyl-5-imidopyrazolin*. Danach verliefe die Umlagerung unter Wanderung eines H-Atoms folgendermafsen:

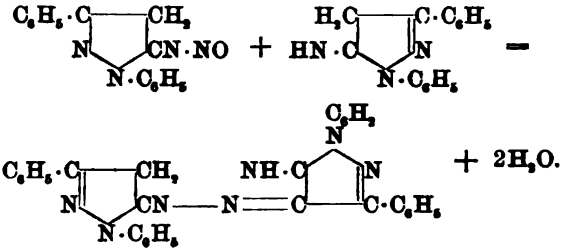


Zur Stütze dieser Auffassung stellte Vf. noch folgende vergleichende Verss. an: 1. Einwirkung von Acetanhydrid auf die beiden Isomeren $C_{15}H_{13}N_3$. Beide Isomeren lieferten dasselbe Prod.,  , weifse Nädelchen,

unl. in k., swl. in h. W., ll. in h. A. und Bzl., F. 149°, indem das höher schm. Isomere offenbar durch Acetanhydrid genau, wie durch SS., zunächst in das niedriger schm. umgelagert und dann erst substituiert wird. — 2. Einwirkung von HNO_2 auf die beiden Isomeren $C_{16}H_{13}N_3$. Auf den höher schm. Körper wirkt HNO_2 bei indifferenten Lösungsmitteln erst nach längerer Zeit und dann unter B. harziger Prodd. ein, löst man denselben aber in Eg., wodurch er isomerisiert wird, so erhält man einen *gelben Körper*, $C_{30}H_{23}N_7$, ll. in Ä., Bzl., A. u. h. Eg., F. 217°, sowie aus der Mutterlauge einen *roten Körper*, $C_{15}H_{12}N_4O$, ll. in Ä., Pyridin, F. 207°, das wahre Nitrosoprod. des Imidopyrazolins. Das Entstehen des gelben Körpers erklärt Vf. aus dem Zusammentreten von 2 Mol. Imidopyrazolin mit 1 Mol. HNO_2:

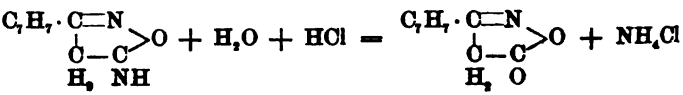
$$2C_{15}H_{13}N_3 + HNO_2 = C_{30}H_{23}N_7 + 2H_2O$$

oder schematisch in der Weise, daſs ein zunächst gebildetes Mol. der roten Verb. sich mit einem von der HNO_2 noch nicht angegriffenen Mol. unter H_2O-Austritt kondensiert, indem der O der Nitrosogruppe mit der Methylengruppe reagiert:



Vf. dehnte seine Unterss. auch auf das *Mono-p-tolylacetonitril* aus, um zu sehen, ob die beim Cyanacetophenonphenylhydrazon beobachteten Erscheinungen allgemeiner wären. 1. Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluylacetonitril, bezw. p-Toluacetodinitril. 5 g Dinitril [nach PROBST (J. pr. Chem. [2] 52. 110: C. 95. II. 523) dargestellt] wurden in 65 g absol. A. gel., mit einem Gemisch von 5 g Phenylhydrazin + 4 g Eg. versetzt; es schieden sich schwach gelbe Nadeln, $C_{16}H_{15}N_3$, F. 153°, ab, in Lösungsverhältnissen und Eigenschaften ganz analog dem Phenylhydrazon des Cyanacetophenons, F. 147°, nur noch unbeständiger, als dieses. Schon durch Lösen in Eg. oder Erhitzen über seinen F. lagert sich der Körper in das von PROBST beschriebene Isomere $C_{16}H_{15}N_3$, F. 169°, um. Letzteres, von PROBST wegen seiner groſsen Beständigkeit als ein Amidopyrazol angesehen, liefert ein unbeständiges, salzsaures Salz, ein Platinsalz, ein Acetylderivat. Salpetrige S. reagiert nur mit dem Umlagerungsprod. des Phenylhydrazons, ganz wie in der Phenylreihe; auch hier entstehen zwei Prodd., ein *roter Körper*, $C_{16}H_{14}N_4O$, das wahre Nitrosoprod. des 1-Phenyl-3-p-tolyl-5-imidopyrazolins, F. 232°, u. ein *gelber Körper*, $C_{32}H_{27}N_7$, F. 212°, ll. in Ä., A., h. Bzl. und Eg., der offenbar auch durch Zusammentreten von 2 Mol. des Imidopyrazolins mit 1 Mol. HNO_2 unter Wasseraustritt sich gebildet hat.

2. Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Toluacetodinitril, bezw. p-Toluylacetonitril. Dabei erhielt Vf. den von PROBST beschriebenen Körper, F. 151°, der sich in ein Isomeres nicht umwandeln lieſs. Jedoch bei Behandlung dieses von PROBST als Oxim angesehenen Körpers mit HCl beobachtete Vf. nicht nur Rückbildung von p-Toluylacetonitril, sondern isolierte, besonders beim Eintragen des feingepulverten Oxims in sd. konz. HCl, noch einen *Körper* $C_{16}H_{12}NO_2$, schwach rötlich gefärbte Blättchen, F. 134—135° unter Zers., der nach seiner B.:



und seinem Verhalten als *γ-p-Tolylisoxazolon* anzusprechen ist. Beim längeren Kochen mit konz. HCl geht dieser Körper in eine echte *Säure*, ein stechend riechendes Öl, über. Das Oxim liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein *Acetylderivat*, $C_7H_7 \cdot C(=N) \cdot C(=O) \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO \cdot CH_3$, ll. in h. A., Bzl. und Ä., swl. in h. W., F. 191°. Da das PROBST'sche Oxim sich weiter gegen HNO_2 genau wie das entsprechende Nitrosimidopyrazolin verhält, hält Vf. es für das Umlagerungsprod. des wahren Oxims, für ein *γ-p-Tolylimidoisoxazolin*.

3. Einwirkung von Diphenylhydrazin auf Cyanacetophenon. Beim Erwärmen von Diphenylhydrazin mit einer alkoh. Lsg. von Cyanacetophenon bildet sich das *Diphenylhydrazon*, $C_{21}H_{17}N_3$, gelbe Prismen, F. 148°, die sich in kein Isomeres überführen lassen. 4. Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Cyanacetophenon. Dieselbe verläuft analog der Einw. von Phenylhydrazin unter B. des *3-Phenyl-5-imidopyrazolins*:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN + H_2N{-}NH_2 = C_6H_5 \cdot C(=N) \cdot C(=NH) \cdot CH_2 \cdot NH + H_2O.$$

Dieses Imidopyrazolinderivat, $C_9H_9N_3$, weiße Krystalle, F. 125°, zeigt basische Eigenschaften. (Platinsalz, $(C_9H_9N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, große, gelbe Prismen, F. 225° unter Zers.)

II. Über das Dibenzoylacetonitril:

$$(C_6H_5 \cdot CO)_2 \cdot CH \cdot CN \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \cdot COH \\ CN \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

Dibenzoylacetonitril, das samt seinen Salzen von E. v. MEYER schon beschrieben ist, zerfällt durch verd. H_2SO_4, sowie beim Erhitzen unter Druck auf ca. 200° durch Alkalien in NH_3, CO_2, Benzoës. und Acetophenon, resp. Essigs. Einw. von Phenylhydrazin führte zum *1.3.5-Triphenyl-4-cyanpyrazol*, $C_6H_5 \cdot C(=N) \cdot C(=N \cdot C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) \cdot CN$, weiße Krystallnadeln, F. 189°, l. in h. A., Bzl., Chlf., unl. in KOH u. h. HCl. Verseifung des Triphenylcyanpyrazols mittels alkoh. KOH im Druckrohr auf ca. 160° lieferte die *1,3,5-Triphenyl-4-pyrazolcarbonsäure*, $C_{22}H_{16}N_2O_2$, kleine, asbestartig verfilzte Nadeln, F. 238°, unlöslich in W., die in das von KNORR und LAUBMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1206) dargestellte *1,3,5-Triphenylpyrazol*, F. 138°, übergeführt wurde. Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des Dibenzoylacetonitrils führte zu dem erwarteten *Methyläther*, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 \\ CN \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, schwach gelb gefärbte Nädelchen, F. 117—118°.

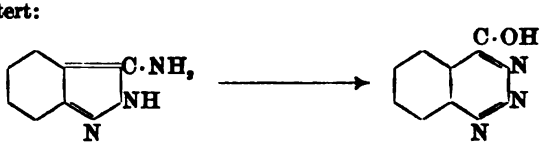
III. Über das Tribenzoylacetonitril:

$$(C_6H_5 \cdot CO)_3 \cdot C \cdot CN \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ CN \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

Der Körper bildet sich bei längerem Kochen des Silbersalzes des Dibenzoylacetonitrils, in wenig Ä. suspendiert, mit Benzoylchlorid. Aus Bzl. derbe, weiße Krystalle, F. 138°, äußerst unbeständig gegen Alkalien. Daher gelingt es nicht, den Körper aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch zu isolieren, doch ließ sich seine Existenz in demselben durch folgende Umsetzung nachweisen. Bei der Einw. von NH_3 auf Tribenzoylacetonitril entsteht unter Abspaltung von Benzoës. das *Amid* des Dibenzoyl-

acetonitrils, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot NH_2 \\ \| \\ CN\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$, weiſse Krystalle, F. 213°. Diese erwiesen sich identisch mit dem Prod., das E. v. MEYER bei Einw. von CH_2J auf das Silbersalz des Dibenzoylacetonitrils erhalten hatte, als er die äther. Lsg., um das saure Dibenzoylacetonitril von dem neutralen Ester zu trennen, mit verd. NH_3 behandelte. Einwirkung von Anilin auf Tribenzoylacetonitril lieferte das entsprechende *Anilid.* $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \| \\ CN\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$, feine, seidenglänzende Nadeln von gelblicher Farbe, unl. in W., l. in organischen Solvenzien, F. 165°. Einw. von Phenylhydrazin ergab unter Abspaltung von Benzoës. das oben beschriebene *1,3,5-Triphenyl-4-cyanpyrazol.* — Vf. isolierte bei der Ausgangsrk. noch einen *Körper* $C_{17}H_{12}N_2O$ (?), goldgelbe Nadeln, F. 204°, und faſst zum Schlusse die Ergebnisse seiner Unters. noch einmal kurz zusammen. (J. pr. Chem. [2] **58**. 129—59. 28/10. Organ. Lab. Techn. Hochschule. Dresden.) ROTH.

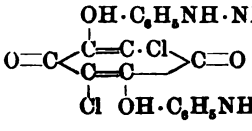
Eugen Bamberger und **Anton v. Goldberger**, *Über eine eigentümliche Oxydation cyklischer Aminbasen.* Im allgemeinen werden Diazoniumsalze von Alkalien unter bestimmten Umständen in die gelbgefärbten, äuſserst explosiven „Diazoanhydride" übergeführt, welche man vielleicht als Diazoniumsalze der normalen Diazotate aufzufassen hat (vergl. auch HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1624; C. **98**. II. 405); abweichend verhalten sich hier die o-methylierten Diazoverbb., welche — wie die Vff. demnächst ausführlich in LIEBIG's Ann. darlegen wollen — von Ätzalkalien in *Iz-Amidoindazole* umgewandelt werden. Basen letzterer Art werden nun von Oxydationsmitteln, wie $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, KSO_4, H_2O_2, zu *Oxy-β-phentriazinen* oxydiert, indem sich der Fünfring durch Eintritt eines N-Atoms zum Sechsring erweitert:



Wahrscheinlich verläuft der Prozeſs so, daſs zunächst Aufspaltung des Fünfringes zu o-Hydrazinobenzamid, $C_6H_4<\begin{matrix} CO\cdot NH_2 \\ NH\cdot NH_2 \end{matrix}$, eintritt, welches dann zum Diazobenzamid, $C_6H_4<\begin{matrix} CO\cdot NH_2 \\ N:N\cdot OH \end{matrix}$, oxydiert wird, aus welchem durch Wasserabspaltung schlieſslich das Triazin hervorgeht. Diese Vermutung wird gestützt durch die Thatsache, daſs in der Lsg. während und nach der Oxydation von alkal. α-Naphtol oder Resorcin Färbungen hervorgerufen werden, die allerdings den mit diazotierter Anthranilsäure erhaltenen nicht gleich sind, jedoch immerhin auf das Vorhandensein von Diazoverbb. hindeuten. Die Oxy-β-phentriazine zeigen, was ihre Entdecker, WEDDIGE und FINGER (J. pr. Chem. [2] **35**. 262; **37**. 432; C. **87**. 532; **88**. 1031) noch nicht beobachtet haben, auch die Rkk. von Diazoamidoverbb.; so entsteht z. B. beim Kochen der Eg.-Lsgg. derselben mit α-Naphtylamin eine rote, nach dem Abkühlen rotviolette Färbung; schmelzendes Resorcin ergiebt einen roten Farbstoff, der aus A. in dunkelroten, zu Rosetten vereinigten Nadeln krystallisiert und vermutlich *Benzamidoazoresorcin*, $H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:N.C_6H_2(OH)_2$, ist; auch beim Verschmelzen von Oxy-β-phentriazinen (Benzazimid u. Toluylazimid) mit β-Naphtol bemerkte NIEMENTOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 315; C. **98**. I. 725) die B. roter Prodd. — Oxydiert man die Iz-Amidoindazole in alkal. Lsg. mit Luft oder Ferricyankalium, so entstehen Farbstoffe von basischem Charakter in bronzeglänzenden Krystallen mit intensiv metallisch grünem Reflex, die durch Schwerlöslichkeit ihrer Nitrate in salpeter-

haltigem W. an die Eurhodine erinnern und auch wie diese diazotierbar sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2636—40. 14/11. [24/10.] Analyt.-chem. Lab. des eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

A. Descomps, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloranilsäure.* Eine Lsg. von 1 Mol. Chloranils., $C_6Cl_2\cdot(OH)_2\cdot O_2\cdot 2H_2O$, in 80%igem A. wird tropfenweise mit einer Lsg. von 3 Mol. Phenylhydrazin in 80%igem A. versetzt, nach 24 Stdn. die Krystallmasse abgesaugt, mit 45%igem A. gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Reaktionsprodukt von nebenstehender Formel krystallisiert in glänzenden, violettbraunen, rhombischen Prismen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 665—66. [31/10.*] Montpellier. Ecole supér. de Pharm.) HESSE.



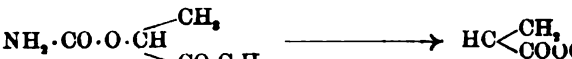
Johannes Thiele u. **Frankland Dent**, *Zur Kenntnis der Urethane.* Eine der Spaltung des Nitrosourethans (vgl. THIELE u. LACHMANN, LIEBIG's Ann. **288**. 306; C. **96**. I. 391) analoge Zers. des Nitrosocarbaminsäuremethylesters könnte zur B. von Methylen führen, und wurde daher diese Rk. von den Vff. versucht. Der als Ausgangsmaterial dienende Nitrocarbaminsäuremethylester, welcher dem Nitrourethan (l. c.) analog dargestellt wurde, giebt bei der Reduktion Nitrosocarbaminsäuremethylester. Beim Erwärmen in wss. Lsg. wird dieser Ester langsam zers., es entstehen aber nur N u. CO als gasförmige Zersetzungsprodd.; Einw. von 5%iger H_2SO_4 führt schon bei —10° zur Zers., neben CO und N findet sich bei dieser Rk. in der Fl. Methylschwefels., während bei der analogen Zers. des Äthylesters Äthylschwefelsäure nicht nachweisbar ist. Es hat sich primär also wohl Methylen gebildet, welches mit H_2SO_4 auch bei der tiefen Temperatur Methylschwefels. giebt, während Äthylen bei der entsprechenden Rk. frei entweicht. Es bildet sich aber sehr viel weniger als die theoretische Menge Methylschwefels., da der gröfste Teil des Methylens mit W. Methylalkohol giebt. — Bei Anwendung von Mellitha. zur Zers. wurden ebenfalls nur N u. CO erhalten. — Wird HCl oder HJ zur Zers. des Nitrosocarbaminsäuremethylesters verwandt, so entsteht nicht CH_2J, bezw. CH_2Cl. Auch wurde bei Einw. von Br u. H_2SO_4 auf den Ester kein Methylenbromid gewonnen.

Man sollte nach diesen Resultaten annehmen, dafs beim Zers. des Nitrosocarbaminsäureäthylesters nicht *Äthylen*, $CH_2{=}CH_2$, sondern Äthyliden, $CH_3{-}CH$, entstände. Deshalb wurde Nitrosourethan mit verd. H_2SO_4 u. Br im Dunkeln bei niederer Temperatur zersetzt. Es wurde hierbei aber reines Äthylenbromid erhalten. In analoger Weise entsteht aus Chlorkohlensäureäthylester beim Kochen mit W. oder verd. SS. *Äthylen*.

Läfst man auf die Fettalkoholurethane salpetrige S. einwirken, so liefern dieselben mit Ausnahme des Methylcarbonats direkt *Olefine*:

$$2NH_2\cdot COOC_2H_5 + 2HNO_2 = 2CO_2 + 2N_2 + C_2H_5OH + 3H_2O + C_2H_4.$$

Verss., ein negativ substituiertes Methylen durch Zers. entsprechender Nitrosocarbamate mit SS. oder durch Einw. von salpetriger S. auf das Carbamat zu erhalten, ergaben bis jetzt keinen Erfolg. *Carbaminsäurebenzylester* giebt bei Einw. salpetriger S. nur Benzylalkohol, CO_2 und N, der *p-Nitrobenzylcarbaminsäureester*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$, nur p-Nitrobenzylalkohol. Das Carbamat des Glykolsäureesters, $NH_2CO\cdot O\cdot CH_2CO_2C_2H_5$, liefert keine ungesättigte Verb., das Carbamat des Milchsäureesters giebt nicht, wie man erwarten könnte:



den Akrylsäureester, auch entsteht mit salpetriger S. keine ungesättigte Verb. Allylcarbamat liefert nicht Allen. Die B. der Olefine aus Urethanen bei Einw. von sal-

petriger S. scheint also auf die gesättigten Fettalkohole vom Äthylalkohol ab beschränkt zu sein.

Experimenteller Teil. 1. *Nitrocarbaminsäuremethylester*, $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$, durch Nitrieren von 30 g *Methylcarbamat*, welches durch Einleiten von trockenem NH_3 in eine Lsg. von Chlorkohlensäuremethylester in Bzl. gewonnen wird, mit 150 g H_2SO_4 u. 40 g Äthylnitrat bei —5 bis —9°, Überführen in das NH_4-Salz und Zersetzen desselben dargestellt, farblose, glänzende Tafeln oder monokline Prismen, F. 88°, zers. bei 120—130°. — Ammoniumsalz, $C_2H_4N_2O_4 \cdot NH_3$, farblose Nadeln (aus w. W.), spaltet beim Kochen mit W. NH_3 ab. — Kaliumsalz, $NO_2NKCOOCH_3$, Nadeln, ll. in W. mit neutraler Rk. — Hg-Salz, $Hg(NO_2N \cdot COOCH_3)_2$, Nädelchen (aus h. W.), sll. in HCl, swl. in HNO_3, fast unl. in k. W. — Ag-Salz, $NO_2NAg \cdot COOCH_3$, Nadeln, sll. in W., schwerer l. in A., zers. beim Kochen mit A. — *Nitrosocarbaminsäuremethylester*, $NO \cdot NH \cdot COOCH_3$, durch Reduktion des NH_4-Salzes des Nitrocarbaminsäuremethylesters mit Zinkstaub und Essigs. gewonnen, gelbe Nadeln (aus kons. Lsg. in Ä. mit Lg. gefällt), F. 61° (zers.). — Ammoniaksalz, $NONNH_4 \cdot COOCH_3$, gelbes Pulver, F. 105°, wl. in Ä., wird in wss. Lsg. langsam zers. — Ag-Salz, $NO \cdot NAg \cdot COOCH_3$, gelbes Pulver, zers. an der Luft, unl. in W., ll. in NH_3, wl. in Essigs. — Eingehender beschreiben Vff. die Verss. zur Spaltung des Nitrosocarbaminsäureesters, deren Resultate oben angegeben wurden.

Spaltung des Nitrosourethans mit verd. H_2SO_4 in Ggw. von Br ergab *Äthylenbromid*, F. 7°, Kp. 130°. — *Chlorkohlensäureäthylester* giebt beim Zersetzen mit W. oder verd. SS. im CO_2-Strome merkliche Mengen *Äthylen*. — Bei Einw. von Benzylalkohol auf Chlorkohlenoxyd, welches auf —8° abgekühlt ist, wird *Chlorkohlensäurebenzylester*, $Cl \cdot COOCH_2 \cdot C_6H_5$, farbloses, stechend riechendes Öl, Kp_{20}. 103°, gewonnen, welches zwischen 100 u. 155° unter CO_2-Entw. in Benzylchlorid u. bei Behandlung mit NH_3 in Benzollsg. in *Benzylcarbamat*, $NH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2C_6H_5$, F. 86°, übergeht. — *Chlorkohlensäure-p-nitrobenzylester*, $Cl \cdot COOCH_2 \cdot C_6H_4NO_2$, wird durch Erhitzen von 5 g p-Nitrobenzylalkohol mit einem Überschuſs von Chlorkohlenoxyd mit 25 g Chlf. auf 60—65° (Rohr) dargestellt, farblose Nadeln (aus PAe.), F. 32°, swl. in PAe., ll. in den meisten Lösungsmitteln, zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 u. *p-Nitrobenzylchlorid*, F. 69—70°. Bei der Einw. von NH_3 auf den in Bzl. gel. Chlorkohlensäure-p-nitrobenzylester entsteht *p-Nitrobenzylcarbamat*, $NH_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, hellgelbe Blättchen, F. 154°, swl. in k. A. u. Ä., swl. in Lg., zers. bei 260°.

Nitrocarbaminsäure-p-nitrobenzylester, $NO_2 \cdot NH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, durch Verrühren einer Lsg. von Nitrobenzylcarbamat in 10 Tln. H_2SO_4 mit $^1/_2$ Tl. Äthylnitrat bei —10° dargestellt, gelbliche Nadeln, F. 140° (zers.), giebt bei Einw. von konz. H_2SO_4 das Urethan wieder zurück. — Ammoniaksalz, $NO_2 \cdot NNH_4 \cdot COOCH_2 \cdot C_6H_4NO_2$, gelbe Tafeln, F. 153° (aus wenig w. W.), swl. in k. W. — Kaliumsalz, $NO_2NK \cdot COOCH_2 \cdot C_6H_4NO_2$, Prismen, ll. in W., fast unl. in Methylalkohol. — Hg-Salz, $Hg(NO_2 \cdot N \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, weiſser Nd. — Ag-Salz, $NO_2N \cdot Ag \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, seideglänzende, weiſse Nadeln (aus h. W.), swl. in k. W. und A., ll. in w. W. — Anilinsalz, monosymmetrische Tafeln, F. 147° (Zers.), giebt beim Erhitzen Stickoxydul und wahrscheinlich *Phenylcarbaminsäure-p-nitrobenzylester*, Nadeln, F. 123°.

Chlorkohlensäureallylester, $Cl \cdot COOC_3H_5$, unzers. sd. Fl., Kp_{717}. 180°, deren Dämpfe heftig auf Augen u. Schleimhäute wirken. — *Chlorocarbonat des Glykolsäureesters*, $Cl \cdot COO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, durch 5—6 stündiges Erhitzen von Glykolsäureester mit Überschuſs von Chlorkohlenoxyd auf 60° (Rohr) dargestellt, stark riechende Fl., Kp_{50}. 113°, Kp_{717}. 182—183°. — *Carbonat des Glykolsäureäthylesters*, $NH_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, groſse derbe Prismen, F. 61°, ll. in W., A. u. Ä., swl. in Bzl., unl. in Lg. — *Nitrocarbamat des Glykolsäureäthylesters*, $NO_2 \cdot NH \cdot COOCH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$, durch Nitrieren des Carbamats bei 0° gewonnen, farblose Blättchen, (aus Bzl.) F. 80°,

ll. in Ä., A., W., wl. in h. Bzl., zwl. in k. Bzl., unl. in Lg. — Ag-Salz, $C_5H_7O_6N_2Ag$, kleine, durchsichtige Blättchen (aus W.), ll. in NH_3 und Essigs. — Beim Versetzen der methylalkoh. Lsg. des Nitrocarbamats des Glykolsäureesters mit alkoh. KOH entsteht das K-Salz des Nitrocarbamats der Glykolsäure, $NO_2NK \cdot COO \cdot CH_2 \cdot COOK$, weifser Nd., ll. in W., unl. in A. — *Chlorocarbonat des Milchsäureäthylesters*, $Cl \cdot CO \cdot O \cdot CH<^{CH_3}_{COOC_2H_5}$, stechend riechende Fl., Kp_{19}. 91°, Kp_{714}. 180°. — *Carbamat des Milchsäureäthylesters*, $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH<^{CH_3}_{COOC_2H_5}$, dünne Blättchen (aus Bzl.), F. 65,5°, ll. in Ä., W., A., l. in Bzl., unl. in Lg. — *Nitrocarbamat des Milchsäureäthylesters*, $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH<^{CH_3}_{COOC_2H_5}$, farblose, monosymm. Tafeln, F. 68°, sll. in Ä., A., W., unl. in Lg. — Ag-Salz, $C_6H_9O_6N_2Ag + H_2O$, grofse Prismen, zers. bei 50°.

Einw. von salpetriger Säure auf Urethane. Die Zers. der Urethane (vgl. Einleitung) geschah in der Weise, dafs 0,1 bis 0,2 g des Urethans in verd. H_2SO_4 gel. und mit der berechneten Menge Nitrit im CO_2-Strom zers. wurden. Mit 3 Mol. Nitrit werden die Urethane vollständig zers. Das sich entwickelnde Gas wird durch Eisenvitriol von NO befreit und analysiert. — *Carbaminsäuremethylester* giebt bei der Einw. von salpetriger S. kein ungesättigtes Gas und keine Methylschwefels. — *Carbaminsäureäthylester (Urethan)*, giebt mit salpetriger S. *Äthylen*. — Zwei Mol. *Carbaminsäure-n-propylester*, F. 60°, Kp_{111}. 193°, liefern bei der Zers. mit salpetriger S. 1 Mol. Propylen und 1 Mol. n-Propylalkohol. — *Carbaminsäure-i-propylester* aus *Chlorkohlensäureisopropylester*, Kp_{721}. 103°, durch Einw. von NH_3 gewonnen, lange, durchsichtige Nadeln, F. 92—93°, giebt bei Einw. von H_2SO_4 u. Nitrit i-Propylalkohol und Propylen. — *Carbaminsäure-i-butylester* aus *Chlorkohlensäure-i-butylester*, Kp. 122 bis 127°, mit NH_3 gewonnen, F. 61°, liefert beim Zers. i-Butylen- u. i-Butylalkohol. — *Benzylcarbamat*, wl. in W., wird leicht zers., wenn die Lsg. desselben in Chlf. mit einer Lsg. von Stickstofftrioxyd in Chlf. behandelt wird. Eine ungesättigte Verb. entsteht nicht. — Die Nitrocarbamate des p-Nitrobenzylalkohols, Glykols.- u. Milchsäureesters geben mit Nitrit ebenfalls keine ungesättigten Verbb. — Aus Nitrobenzylnitrocarbamat entsteht kein Dinitrostilben. (Liebig's Ann. **302**. 245—72. 20/10. München. Akadem. d. Wiss.) Hesse.

Karl Bülow u. **Ulrich von Reden**, *Beiträge zur Kenntnis der 3,8-Diamidodiphenyl-2,9-dicarbonsäure (3,8-Diamino-2,9-diphensäure, o-Diamidodiphensäure, Benzidin-o-dicarbonsäure)*. Die in der Überschrift genannte S., $(HOOC)^2 \cdot (NH_2)^8 \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_3 \cdot (NH_2)^8 \cdot (COOH)^9$, ist von P. Griess (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1612) entdeckt u. später von Loewenherz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2797; C. **92**. II. 780) analysiert worden; man stellt sie dar durch alkal. Reduktion von o-Nitrobenzoës. und Umlagerung der erhaltenen Hydrazoverb. mittels sd. konz. Salzs.; durch Kuppelung ihrer Tetrazoverb. mit Aminen und Phenolen (vgl. DRP. 43524) werden substantive Disazofarbstoffe gewonnen, von welchen das Naphtylbau 2B, d. i. die Kombination mit 1,8-Benzoylaminonaphtol-5-sulfos., gröfsere technische Bedeutung zu haben scheint. — *3,8-Tetrazodiphenyl-2,9-dicarbons.*, $(HO \cdot N : N)^8 \cdot (HOOC)^2 \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_3(COOH)^9 \cdot (N : N \cdot OH)^8$, ist in fester Form erhältlich, wenn man 5 g fein gepulverter Diamidoverb. in 20 ccm konz. Salzs. + 80 ccm sd. W. l. u. bei 10—15° mit 12,8—13 ccm 20%ig. $NaNO_2$-Lsg. diazotiert; aus der zunächst blau, dann rotbraun und schliefslich hellgelb gewordenen Fl. krystallisiert das Chlorid in braunen Blättchen aus, welches beim wiederholten Fällen seiner wss. Lsg. mit A.-Ä. in das Hydroxyd übergeht. Letzteres enthält 2 Mol. H_2O, ist im Dunkeln gut haltbar, nur schwach explosiv u. liefert beim Kochen mit A. *Diphenyl-2,9-dicarbonsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ (Griess, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 983; C. **88**. 604). — Dimethylester, $C_{16}H_{14}O_4$ (Kryst. aus wenig abs. Ä. oder Bzl. + Lg.; F. 100—102°) u. Diäthylester, $C_{18}H_{18}O_4$

(F. 68°; ll. in A., Ä., Bzl.; wl. in Lg.), letzterer S. wurden mittels alkoh. Salzsäure dargestellt. — *3,8-Dioxydiphenyl-2,9-dicarbonsäure (Disalicylsäure)*, $HOOC.(HO).C_6H_2.C_6H_2(OH).COOH$, wurde durch Verkochen der Tetrazoverb. mit 1%iger Schwefels. gewonnen; F. 302—305°; gut l. in Ä., Eg.; wl. bezw. unl. in Bzl., Lg.; bei der Dest. mit Kalk entsteht das *3,8-Dioxydiphenyl*, $HO.C_6H_4.C_6H_4.OH$, von Griess. — Behandelt man das in sehr wenig W. gel. Tetrazochlorid mit einer Lsg. von Br in HBr, so scheidet sich ein Perbromid aus, das bei der Einw. von NH_3 das krystall. NH_4-Salz der *3,8-Disdiazoimidodiphenyl-2,9-dicarbonsäure*, $\overset{N}{\underset{N}{\overset{\cdot\cdot}{>}}}N.C_6H_2(COOH).(HOOC)C_6H_2.N<\overset{N}{\underset{N}{\overset{\cdot\cdot}{}}}$, ergiebt. Die freie S. ist grasgrün, krystallinisch, ll. in A., Eg., wl. bezw. unl. in Bzl., Lg. und zers. sich bei 165°. — *Disazofarbstoffe aus 3,8-Tetrazodiphenyl-2,9-dicarbonsäure.* 1. Mit *Phenol*, in soda-alkal. Lsg. hergestellt: Das Prod. der Formel $HO.C_6H_4.N:N.C_6H_2(COOH).(HOOC).C_6H_2.N:N.C_6H_4.OH + 2H_2O$, ist ll. in verdünnten Alkali, etwas l. in A., Eg., unl. in Bzl. — Ca-Salz. Ziegelrote, krystallinische M. — 2. *Acetessigester;* in Na-Acetatlsg. gewonnen. Der aus viel A. umzukrystallisierende Farbstoff besitzt die Zus. $CH_3CO.CH(CO_2C_2H_5).N:N.C_6H_2(COOH).(HOOC).C_6H_2.N:N.CH(CO_2C_2H_5).COCH_3 + H_2O$, schm. bei 275—278°, ist swl. in W., Ä., Bzl., Lg., wl. in A., gut l. in Eg., ll. in verdd. kohlens. Alkalien und mit gelber Farbe in konz. Schwefels.; er besitzt nur geringe Affinität zur Baumwollfaser, läfst sich schwer mit anderen Wollfarbstoffen kombinieren u. ist auf Papier wenig lichtecht, jedoch säurebeständiger als Azoflavin. — 3. Mit *Malonsäureester;* der *Dimesoxalsäureester-3,8-dihydrazondiphenyl-2,9-dicarbonsäure-diäthylester*, $(C_2H_5O_2C)_2C:N.NH.C_6H_2(CO_2C_2H_5).(C_2H_5O_2C)C_6H_2.NH.N:C(CO_2C_2H_5)_2 + 2H_2O$, krystallisiert in rechteckigen, länglichen, braungelben Tafeln vom F. 257°; ll. in Eg., Aceton; wl., bezw. unl. in Bzl., Lg.; zeigt die Bülow'sche Hydrazonrk.

Zur Umwandlung in *Diphenyl-3,8-dihydrazin-2,9-dicarbonsäure*, $H_2N.NH.C_6H_2(COOH).(HOOC).C_6H_2.NH.NH_2$, wurde die Tetrazodiphenyldicarbons. zunächst mit $NaHSO_3$, dann mit konz. Salzs. behandelt; das aus Na-Acetatlsg. unter Luftabschluſs umkrystallisierte Hydrazin bildet mkr. grau- bis rötlichweiſse Kryställchen, die beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schm., swl. sind und sich leicht oxydieren. — Vereinigt sich mit Aceton zur *Disacetondiphenyl-3,8-dihydrazon-2,9-dicarbonsäure*, $(CH_3)_2C:N.NH.C_6H_2(COOH).(HOOC)C_6H_2.NH.N:C(CH_3)_2$; dunkelgrüne, platt lanzettförmige Kryställchen aus A. + Aceton; F. 265—267°; unl. in Bzl., Lg.; die gelbe schwefels. Lsg. wird von $K_2Cr_2O_7$ dunkelblaurot gefärbt. — Von der *3,8-Diamidodiphenyl-2,9-dicarbonsäure* (s. o.) wurden noch die *Benzoyl-* und *Acetylverbindung* dargestellt. Erstere schmilzt bei 302—304°; ihr NH_4-Salz, $C_{26}H_{20}N_4O_6 + 2H_2O$, verliert bei 160° W. u. NH_3, letztere, durch Schütteln der gut gekühlten, konz., stark ätzalkal. Lsg. der S. mit Essigsäureanhydrid gewonnen, schm. unscharf bei 300° u. ist in A., Ä., Bzl. unl. — Durch Kochen in Glycerinlsg. läfst sich die Dicarbonsäure glatt in *Benzidin*, $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, überführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2574—82. 14/11. [10/10.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) Stelzner.

Eug. Bamberger, *Über Naphtolquecksilberverbindungen.* Anläfslich ähnlicher Beobachtungen am Phenol, welche Dimroth kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2154; C. **98**. II. 812) publiziert hat, teilt der Vf. mit, dafs er bereits vor längerer Zeit beim Zufügen von in Eg. gel. *β-Naphtol* zu einer eben solchen Lsg. von HgO das *β-Naphtolquecksilberacetat*, $C_{10}H_6(OH)^2.(Hg.O.COCH_3)^1$, erhalten hat. Glänzende Nadeln, die sich — schnell erhitzt — bei 185° unter Schwärzung und Aufschäumen zers.; zll. in h. Eg., sonst swl.; unverändert in verd. NaOH l.; aus dieser Lösung scheidet Schwefelammon einen gelben, voluminösen Nd. ab, der sich beim Erhitzen

der Fl. unter B. von HgS schwärzt und vielleicht Naphtolquecksilbersulfhydrat ist; durch kurzes Kochen mit verd. Salzsäure wird das Hg-Radikal abgespalten, bei der Einw. von Diazoniumsalzen wird es durch den Azorest verdrängt. — Auch in *α-Naphtol* ist Hg in ebenso leichter Weise einzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2624—26. 14/11. [24/10.] Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

Dioscoride Vitali, *Über eine Methode zur Darstellung der zwei Chlorhydrate des Chinins.* Vf. l. basisches Chininsulfat, bezw. Chinindisulfat und die ber. Menge KCl in W., dampft ein und zieht den Rückstand mit starkem A. aus. K_2SO_4 bleibt ungelöst, das gewünschte Chininsalz geht in Lsg. So soll die Verwendung des giftigen Bariumchlorids umgangen werden. (Boll. Chim. Farm. **37**. 641—42. 1/11.) FROMM.

Fr. Kutscher, *Über das Antipepton.* II. Mitteilung (vgl. Ztschr. physiol. Ch. **25**. 194; C. **98**. II. 438). Vf. hat aus dem nach dem von BALKE (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 248; C. **96**. II. 743) etwas modifizierten Verf. KÜHNE's dargestellten Antipepton durch Fällung mit Phosphorwolframs. und Zers. des erhaltenen Nd. mit Barythydrat, Histidin, Arginin und eine neue Base, über welche später berichtet werden soll, isoliert. Aus dem Filtrate vom Phosphorwolframs.-Nd. wurde Asparagins., Leucin u. Tyrosin gewonnen. Da Vf. angiebt, wörtlich nach der von BALKE angegebenen Methode verfahren zu sein, stehen seine Resultate mit denen BALKE's, der aus dem Antipepton Salze einer S. von der Zus. $C_{10}H_{15}N_3O_5$ gewonnen hat, im Widerspruch „und stimmen schlecht für ein chemisch reines Antipepton der Formel $C_{10}H_{15}N_3O_5$," das nach der Ansicht der Referenten existieren soll.

Ferner wendet sich Vf. gegen die Einheitlichkeit des vom Referenten dargestellten Carniferrins, das Vf. für ein Gemisch heterogener Körper hält, da es die aus Fleischextraktlsgg. durch Eisensalze nach den Methoden von SCHMIDT-MÜLHEIM, HOFMEISTER etc. fällbaren Substanzen enthalten müsse. (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 110 bis 122. 26/10. [9/9.] Marburg. Physiologisches Institut.) SIEGFRIED.

Physiologische Chemie.

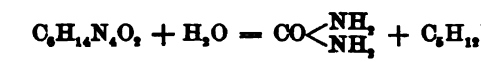
E. Schulze und **E. Winterstein**, *Über die Bildung von Ornithin bei der Spaltung des Arginins und über die Konstitution dieser beiden Basen.* Wie Vff. schon kurz mitgeteilt haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2879; C. **98**. I. 204), entsteht bei der Spaltung von Arginin mit Barytwasser neben Harnstoff Ornithin. Dasselbe wird aus dem Reaktionsgemische durch Benzoylierung nach BAUMANN als Ornithurs. abgeschieden und erwies sich als durchaus identisch mit der von JAFFÉ beschriebenen Ornithurs. Sie wurde bei der Spaltung sowohl von Arginin, welches aus Lupinenkeimlingen als von solchem, das durch Zers. von Eiweiß mit Salzs. gewonnen war, gewonnen. In wss. Lsgg. von Ornithin erzeugen Phosphorwolframs., Sublimat, Merkurinitrat weiße Ndd., Goldchlorid gelbe, Kaliumwismutjodid gelbrote Ndd., während Kaliumquecksilberjodid, Gerbs., Pikrins., NESSLER's Reagens nicht fällen. Das gleiche Verhalten zeigt die von KLEBS (Ztschr. physiol. Ch. **19**. 301; C. **94**. II. 233) synthetisch dargestellte Diamidopropions. Ferner reagieren die Lsgg. beider SS. alkalisch und lösen Quecksilberoxyd und Kupferoxydhydrat zu alkalisch reagierenden Flüssigkeiten.

Die Ähnlichkeit spricht dafür, daß das Ornithin eine Diamidovalerians. ist. Es gelang auch, nach dem Verf. von SACHSSE u. KORMANN die Ggw. von zwei Amidogruppen nachzuweisen. Um über die Stellung dieser Gruppen Aufschluß zu gewinnen, wurde versucht, aus einer konz. Lsg. von Ornithinacetat und einer essigsauren Lsg. von Phenanthrenchinon eine Ausscheidung zu erhalten; da, wenigstens aromatische,

Orthodiamine mit Orthodiketonen swl. Kondensationsprodd. (Chinoxalinderivate) geben. Da ein derartiges Prod. sich nicht bildete, ist es unwahrscheinlich, daſs sich die Amidogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden.

Über die Konstitution des Arginins. Da das Arginin bei der Spaltung mit Barythydrat Harnstoff giebt, ist es als ein Guanidinderivat anzusehen und ihm folgende, wahrscheinliche Konstitution zuzuschreiben:

Die B. von Harnstoff und Ornithin würde folgende Gleichung erklären:



(Ztschr. physiol. Ch. **26**. 1—14. 26/10. [30/7.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. d. Polytechnikums.) SIEGFRIED.

Ivar Bang, *Die Guanylsäure der Pankreasdrüse und deren Spaltungsprodukte.* Zur Darst. der zuerst von HAMMARSTEN aus Pankreas isolierten Nukleïns. wird das Nukleoproteïd oder die Pankreas selbst auf dem Wasserbade mit 2%ig. Alkali erwärmt. Nach der Neutralisation wird die Fl. h. filtriert, beim Erkalten scheidet sich nukleïnsaures Alkali ab. Dasselbe wird zur Reinigung in h. W. gel. und durch Abkühlenlassen der filtrierten Fl. ausgeschieden. Der Nd. wird in 1%ig. Kalilauge gelöst und die *Guanyls.* durch Ansäuren mit 5%ig. Essigs. gefällt. Sie ist ll. in h. W., swl. in k. (0,3%). Sie reagiert in wss. Lsg. schwach sauer, ihre Alkalisalze neutral. Sie l. sich ferner leicht in Alkalien, 1%ig. Salzs., swl. in 5—10%ig. Essigs., ll. in konz. Essigs. Ihr Alkalisalz giebt in wss. Lsg. Ndd. mit Kupfersulfat, Silbernitrat, Zinksulfat, Bleiacetat, Eisenchlorid, Sublimat, Merkurinitrat. Sie wird nicht durch Kaliumquecksilberjodid u. Essigs. gefällt. Sie wird gefällt durch Phosphorwolfram-, Gerbs., Pikrins. Sie giebt nicht MILLON's Rk., nicht Biuretrk., dagegen die Xanthoproteïnrk. Bei ADAMKIEWICZ's Rk. entsteht eine braunrote, bald ins Schwarze übergehende Farbe. Die Guanyls. giebt mit Kupfersulfat und Natronlauge eine blaue Lsg., die beim Kochen nicht reduziert wird. Ammoniakal. Silberlsg., sowie Ammoniak und Magnesiamixtur geben keine Ausscheidung. Sie ist schwefelfrei u. besitzt nach dem Mittel aus einer gröſseren Anzahl Analysen verschiedener Präparate die Zus.: C = 34,17%, H = 4,39%, N = 18,21%, P = 7,67%, und daher wahrscheinlich die Formel: $C_{22}H_{24}N_{10}P_2O_{17}$. Das Verhältnis von Phosphor zu Stickstoff ist $P:N_5$, während für die Nukleïnss. bisher das Verhältnis von $P:N_3$ galt.

Spaltungsprodukte der Guanylsäure. Durch Erhitzen der Guanyls. mit 2%ig. Salzs. oder 5%ig. Schwefels. im Wasserbade wird sie gespalten unter B. von einer reduzierenden Substanz, Xanthinbasen, Ammoniak, Phosphors. Die reduzierende Substanz lieſs sich als Pentose charakterisieren. Von Xanthinbasen entsteht nur eine, das Guanin, dessen Menge 0,9 des Gesamtstickstoffes der Guanyls. enthält. Thymin lieſs sich nicht unter den Spaltungsprodd. nachweisen. — Da bei der Spaltung der Guanyls. ca. 39% Guanin, 30% reduzierende Substanz als Traubenzucker berechnet 17,57% P_2O_5 entstehen, sind nur noch 13,5% wahrscheinlich stickstofffreie Spaltungsprodd. unbekannt. — Die Ausbeute an Guanyls. ist gering, 1200 Stück Ochsenpankreas lieferten nur 20 g Analysenpräparat. (Zeitschr. physiol. Ch. **26**. 133—159. 26/10. [17/9.]. Upsala. Physiol.-chem. Lab.) SIEGFRIED.

Otto Weiss, *Über die Abspaltbarkeit von Kohlehydrat aus Eiweiſs. Vorläufige Mitteilung.* Durch Zers. von koaguliertem, durch Auswaschen möglichst von Ovomucoid befreitem Hühnereiweiſs mit Alkalien nach PAVY wurde ein in W. ll. Kohlehydrat erhalten, dessen wss. Lsg. mit Jod keine Färbung, mit alkal. Kupfersalz keine

Biuretrk., aber einen hellblauen, beim Kochen bleibenden Nd. giebt. Benzoylchlorid und Natronlauge erzeugen eine w. Fällung. Der Körper ist optisch inaktiv u. wird durch Kochen mit verd. Schwefels. in eine rechtsdrehende, reduzierende Substanz übergeführt, die ein Osazon, F. 179—191°, liefert. Das durch Destillation mit Salzs. erhaltene Destillat roch nach Furfurol und gab die Rkk. des Methylfurfurols.: Gelbfärbung von Anilinacetatpapier, Grünfärbung bei Zusatz von A. und Schwefels. Aus der Analyse des Osazons ergiebt sich die Zus. einer Methylpentose. Es wurde auch die Pentose selbst, F. 91—93°, in monoklinen Krystallen gewonnen. (Centr.-Bl. f. Physiol. **12**. 515—16. 15/10. [22/9.]. Königsberg i. Pr.) SIEGFRIED.

Ernst Schmidt, *Über Kreatine verschiedenen Ursprungs*. E. WOERNER (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1898**. 266; C. **98**. II. 368) hat mitgeteilt, dafs seine gemeinschaftlich mit M. THELEN ausgeführten Verss. ergeben haben, dafs das aus dem Harn gewonnene Kreatinin mit dem aus Muskelextrakten dargestellten Kreatinin entgegen den Angaben JOHNSON's (Proc. Royal Soc. London **43**. und **50**) identisch sei. Der Vesfasser macht darauf aufmerksam, dafs bereits im Jahre 1895/96 (Arch. d. Pharm. **1896**. 380; C. **96**. II. 349) POMMERENHNE und TOPPELIUS nachgewiesen haben, dafs die Kreatinine verschiedenen Ursprungs identisch sind. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN] **1898**. 373. 20/10. [August.] Marburg. Pharm.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

A. Neumann, *Zur Kenntnis der Nukleïnsubstanzen*. Vf. hat gefunden, dafs die Nukleïnsäure aus drei Substanzen besteht, den *Nukleïnsäuren a und b* und der *Nukleothyminsäure*. Die Nukleïns. a unterscheidet sich von der Nukleïns. b dadurch, dafs ihre 5%igen Salzlsgg. gelatinieren, vielleicht infolge von Polymerisation. Aus beiden SS. entsteht durch hydrolytische Spaltung die Nukleothymins., welche noch eine Nukleïnsubstanz ist, da sie noch Phosphors., Kohlehydrate u. Alloxurbasen enthält und durch Salzs. fällbar ist, sie unterscheidet sich daher von der Thyminsäure. Die aus den beiden Nukleïnss. durch Spaltung erhaltenen Alloxurkörper geben die Xanthinrk. mit Salpeters. u. Natronlauge, die aus der Nukleothymins. entstehenden nicht. Die drei SS. geben die TOLLENS'sche Pentosenrk. mit Phloroglucinsalzs. — Zum Nachweis von Nukleïnsubstanzen giebt Vf. folgendes Verf. an: Die Lsg. der Snbstanz in Natronlauge färbt sich beim Erhitzen gelb bis braun. Versetzt man die nicht erhitzte Lsg. mit Essigs., so gehen die eiweifshaltigen Nukleïnsubstanzen einen Nd., die eiweifsfreien nicht. Letztere werden durch Zusatz von Salzs. gefällt. Die salzsaure Mischung wird bis zur Lsg. gekocht; diese giebt mit Phloroglucin auf Zusatz von konz. Salzs. eine kirschrote Färbung und nach Übersättigen mit Ammoniak u. Zusatz von Silbernitrat beim Erhitzen auf dem Wasserbade eine flockige Fällung der Alloxursilberverbb. Schliefslich ist noch Phosphors. nach Veraschen mit Soda u. Salpeter nachzuweisen.

Die drei Nukleïnss. werden von Pepsinsalzs. nicht angegriffen, von den alkal. Darmsäften jedoch leicht gel. Die einem Hunde in Gestalt von Nukleïns. einverleibte Menge Phosphors. wurde zu etwa $^4/_5$ durch den Harn u. $^1/_5$ durch die Fäces ausgeschieden. Nukleïns. b per os gegeben oder Nukleothymins. subkutan injiziert bewirken innerhalb weniger Stunden eine starke Hyperleukocytose, der eine Hypoleukocytose nicht vorangeht. Die Natronsalze der SS. haben nicht diese Wirkung. 10 g dieser Nukleïnsubstanzen wurden vom Vf. ohne weiteres gut vertragen. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN] **1898**. 374—78. 20/10. [29/4.*] Berlin.) SIEGFRIED.

Paul Müller, *Zur Trennung der Albumosen von den Peptonen*. Zur Abscheidung der Albumosen wird zu der sie enthaltende Fl. mit ungefähr dem gleichen Vol. 30%ig. Lsg. von Eisenchlorid gegeben, die saure Rk. durch Natronlauge abgestumpft. Das Filtrat von dem entstandenen Nd. wird zur völligen Neutralisation mit 1—2 Messerspitzen Zinkcarbonat vermischt und nach gutem Umrühren filtriert. Das Filtrat ist

völlig frei von Albumosen. (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 48—55. 26/10. [3/8.] Wien. Pathologisch-chem. Lab. d. Krankenanstalt Rudolfstiftung.) SIEGFRIED.

Ernst Edw. Sundwik, *Xanthinstoffe aus Harnsäure. II. Mitteilung.* Vf. hat früher (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 496; C. **97**. II. 776) als wahrscheinlich dargethan, daſs durch Reduktion von Harns. Xanthin u. Hypoxanthin entstehen. Er teilt jetzt Analysen von Hypoxanthinsilberoxyd mit, welche die B. von Hypoxanthin bei der Reduktion von Harns. mit Chlf. und Natriumhydrat ergeben. Die Entstehung von Xanthin bei dieser Rk. zeigen die früher mitgeteilten Silber- und Stickstoffbestimmungen, sowie die Rkk. des erhaltenen Körpers. (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 131—32. 26/10. [12/9.] Helsingfors. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

Henri Moreigne, *Über das Stickstoffverhältnis oder das Verhältnis des Harnstoffstickstoffes zum Gesamtstickstoffe im Harn. Verschiedene Ursachen, welche seinen Wert verändern.* Das Verhältnis der angeführten Stickstoffsubstanzen, welches für den normalen u. pathologischen Harn vielfach bei den Betrachtungen in physiologischer und klinischer Hinsicht zu Grunde gelegt zu werden pflegt, ist nicht von allen Autoren gleich groſs angegeben worden; es sind hier mitunter groſse Schwankungen vorhanden. Zum Teil liegt diese Differenz an den Verff., welche zur Bestimmung der N-Substanzen angewandt wurden. Vf. studierte in der vorliegenden Abhandlung die Haupteinflüsse, welche den Wert des normalen Verhältnisses zu modifizieren im stande sind. Hierzu gehört in erster Linie die Methode der Bestimmung des Gesamtstickstoffes selbst. Die hierzu ausschlieſslich angewandte Methode von KJELDAHL-HENNINGER schlieſst eine Menge von Fehlerquellen in sich, über welche Vf. früher berichtet hatte. (Thèse Doct. en Med. Paris 1895. 18; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **11**. 958; C. **94**. II. 1062; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. März). Damals wurde gezeigt, daſs man zur Zerstörung der org. Substanz auf die Anwendung des Hg und seiner Verbb., auf das $CuSO_4$, CuO, $KClO_4$ u. einiger anderer Oxydationsmittel verzichten muſs, daſs auch die Menge der Schwefels., die Höhe der Temperatur u. a. m. nicht gleichgültig sind. — Was den Harnstoffstickstoff anlangt, so sind nach Vf. alle Methoden, welche man zu seiner Bestimmung bisher anzuwenden pflegt, mehr oder weniger ungenau. Vf. führt hierbei die Fehler an, welche der am meisten gewählten Hypobromitbestimmung anhaften; selbst wenn man den Harn vorher mit bas. Bleiacetat behandelt, erhält man fehlerhafte Zahlen, weil viele amidartige Verbb. dann noch immer der Zers. durch Hypobromit unterworfen sind. Möglichst genaue Resultate kann man aber erzielen, wenn man den Harn genügend verdünnt, so daſs er 0,4 bis 0,5% Harnstoff enthält, und bei allen Bestimmungen die gleiche Menge Hypobromit (12—13 ccm) in konz. Lsg. u. Glucose (25%ige Lsg.) zusetzt. — Die Wahl des Ureometers zur Bestimmung der D. ist ebenfalls von Wichtigkeit, wie dies Vf. früher bereits dargethan hatte (J. Pharm. Chim. [6] **5**. 321. 372; C. **97**. I. 1069. 1171).

Vf. beschreibt die Verss., welche er mit reinen Harnstofflsgg. verschiedener Konzentration ausgeführt hat, welche zeigten, daſs bei einem Harnstoffgehalt von 0,4% die durch Natriumhypobromit entwickelte Stickstoffmenge der theoretisch berechneten am nächsten lag. Zur Darst. der Natrimhypobromitlsg. soll man auf 120 ccm Natronlauge (36° B.) u. 70 ccm ausgekochtes dest. W. 10 ccm Bromlsg. nehmen. Die von ESBACH empfohlene Hypobromitlsg. giebt geringere N-Quantitäten; bei letzterer übt wahrscheinlich die geringe Menge von Alkali einen schädigenden Einfluſs auf das Resultat aus, da ESBACH nur 40 ccm Natronlauge von 36° B. (auf 100 ccm W. u. 2 ccm Brom) verwendet.

Vf. zeigt nun im folgenden, wie sich der Verhältniswert des Harnstickstoffes ändert, sobald man für die einzelnen Gruppen der N-Substanzen verschiedene Bestimmungsmethoden anwendet. Von groſsem Einfluſs auf dieses Stickstoffverhältnis ist ferner die Art der Ernährung; hierauf ist bei Stoffwechseluntersa. sehr zu achten.

Nicht minder kommen die pathologischen Einflüsse und solche Einflüsse in Betracht, welche den Medikamenten zugeschrieben werden müssen. Mitunter ist auch die Konservierung des Harns mit Chlf. die Ursache, daſs ein fehlerhafter Wert erhalten wird.

Um den „Harnstoffstickstoff" zu bestimmen, verwirft der Verfasser die Fällung mit basischem Bleiacetat und nimmt dafür Phosphorwolframsäure bei Gegenwart von Salzsäure. Das Verfahren hat Verfasser früher (S. 827) ausführlich beschrieben. Verfährt man unter Berücksichtigung aller mitgeteilten Kautelen, so erhält man den Wert des normalen Stickstoffverhältnisses, d. i. des Verhältnisses zwischen Harnstoff- und Gesamtstickstoff im Harn sehr genau. Das Verf. von MÖRNER und SJÖQVIST lieferte beim normalen Menschen Resultate, welche sich sehr den vom Vf. erhaltenen näherten; jedoch ist jenes Verf. langwieriger und nicht so praktisch, wie die „Phosphorwolframsäuremethode". Das nach letzterer bestimmte Verhältnis bewegt sich beim normalen Urin zwischen 78 und 80, bei dem Verf. nach MÖRNER-SJÖQVIST zwischen 77 und 79. Die Differenz, welche nach diesem Verf. u. der mit basischem Bleiacetat arbeitenden Methode zur Bestimmung des Harnstoffstickstoffes erhalten wird, ist ebenfalls sehr beträchtlich. Man soll zur Bestimmung des Stickstoffverhältnisses nur frischen und noch nicht in Gärung übergegangenen Harn verwenden, sonst erhält man einen zu niedrigen Wert für den Harnstoffstickstoff. (J. Pharm. Chim. [6] **8**. 293—302. 345—50.) 400—5. 1/11.) PROSKAUER.

Herman Poole, *Über die Bestimmung von unverdautem Fett und Caseïn in Kinderfäces.* Die Kinder wurden täglich mit 1—2½ Litern einer „künstlichen Muttermilch" mit 3,05% Fett, 2,09% Caseïn und 6,00% Milchzucker genährt. Die täglichen Fäces eines Kindes wogen durchschnittlich 27,96 g und enthielten 67,2% W. und in der lufttrocknen Substanz 10,90% Fett, 6,39% Cholesterin und 5,03% Caseïn. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 765—69. Oktober.) BODLÄNDER.

Edwin S. Faust, *Beiträge zur Kenntnis des Samandarins.* ZULESKI (HOPPE-SEYLER's med.-chem. Unterss. **1866**. 85) hat aus dem Hautsekret des Erdsalamanders, Salamandra maculosa, eine wirksame Substanz, das Samandarin, isoliert. Vf. hat zur Darst. dieser Base 200 Salamander in der Hoffnung, den wirksamen Bestandteil des Salamandersekretes mit Sicherheit rein zu gewinnen, verarbeitet. Hierzu reichte jedoch das vorhandene Material nicht aus. Die ganzen Tiere wurden zerkleinert, mit h. W. unter Ansäuern mit Essigs. ausgezogen. Die Fl. wird mit Bleiessig ausgefällt, im Filtrate vom Bleind. wird durch Natronlauge Bleioxydhydrat gefällt, das noch Eiweiſs enthält, die jetzt wieder filtrierte Fl. wird zur Entfernung noch vorhandenen Bleies mit Schwefels. versetzt. Nachdem das Filtrat vom Bleisulfat mit Phosphorwolframs. ausgefällt ist, wird der erhaltene Nd. mit Barythydrat zerlegt u. der nach Eindampfen der vom Baryt befreiten Lsg. erhaltene Sirup mit A. extrahiert. Durch wiederholtes Eindampfen der alkoh. Lsg. und Aufnehmen des Rückstandes mit absolutem A. wird eine nur wenig durch eiweiſsartige Prodd. verunreinigte, alkoh. Lsg. des Samandarins gewonnen. Vollständig wurden diese Verunreinigungen entfernt, indem die wss. Lsg. mit gepulvertem Ätzbaryt zu einer teigartigen M. verrieben wurde. Durch Ausziehen derselben mit A. und Entfernen des Baryts mit Schwefels. wurde schliefslich eine Lsg. der wirksamen Substanz erhalten, welche keine Biuretrk. mehr gab. Die Lsg. reagiert alkal. und wird durch verschiedene Alkaloidreagenzien gefällt. Es gelang nicht, krystallisierende Salze darzustellen. Platinchlorid fällt einen amorphen, rotbraunen Nd., Goldchlorid bewirkt nach einigem Stehen eine Trübung, beim Erwärmen tritt Reduktion ein. Mit Salpetersäure abgedampft, hinterläſst die Lsg. einen gelben Fleck, der mit Ammoniak gelblichrot, mit Natronlauge rot wird. Bromwasser erzeugt einen gelblich-weiſsen, in h. W. l. Nd.

Das Samandarin darin wirkt auf das Zentralnervensystem. Es wirkt erst erregend,

dann lähmend auf die in der Medulla oblongata gelegenen automatischen Zentren, namentlich auf das Respirationszentrum. Es wirkt wie die Krampfgifte, Pikrotoxin etc., jedoch treten aufser den Konvulsionen auch tetanische Krämpfe auf. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 229—45. 27/10. Strafsburg. Lab. für exper. Pharmakologie.) SIEGFRIED.

Horst Oertel, *Beitrag zur Kenntnis der Ausscheidung des organisch gebundenen Phosphors im Harn.* Vf. findet, dafs vom gesunden Menschen im Mittel täglich ca. 2 g Gesamt-P_2O_5 u. davon 0,05 g als organisch gebundener Phosphor im Harne ausgeschieden wird. Als Maximalausscheidung des organischen Phosphors wurde 0,120 g, als Minimalausscheidung bei sieben Versuchspersonen 0,03 g beobachtet. Bei einem Vers. wurde die Phosphorausscheidung für Tag und Nacht getrennt bestimmt. Sowohl organischer als Gesamtphosphor des Tages übertraf den des Nachtharnes. Die Ausscheidung des organisch gebundenen Phosphors ist bis zu einem gewissen Grade abhängig von der Gröfse des allgemeinen Stoffumsatzes. Ein Einfluſs der Muskelarbeit konnte nicht konstatiert werden. (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 123—30. 26/10. 11/9. Leipzig. Chem. Lab. des physiologischen Institutes u. New-Haven. Conn. Lab. f. med. Chemie der Yale University.) SIEGFRIED.

W. Biedermann und **P. Moritz**, *Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Verdauung. II. Über ein celluloselösendes Enzym im Lebersekret der Schnecke (Helix pomatica).* (Vgl. PFLÜGER's Arch. **72**. 105; C. **98**. II. 370.) Der dem Magen der Schnecke im Sommer entnommene braune Saft reagierte auf Lackmus schwach sauer u. färbte Lackmoid stark blau, u. zwar sowohl bei Hungertieren, als bei gefütterten. Es ist also keine freie S. vorhanden. Phosphate sind überhaupt nicht nachweisbar, so dafs die Rk. nicht durch saure Phosphate verursacht werden kann. Es fehlte ferner fast vollständig Magnesia, während Kalk u. Eiweifs reichlich gefunden wurden. Auffallenderweise erzeugt 0,1%ige Salicyls. einen Nd., der in W. unl., l. in Alkalien ist. Der Saft enthält amylolytisches und invertierendes Enzym, sowie eine *Cytase*, ein celluloselösendes Enzym. Ebenfalls ein celluloselösendes Enzym findet sich im Magen des Flufskrebses. Bei der Lsg. der Rübencellulose durch die Cytase entstehen dextrinartige Körper, aus denen durch Speichel Dextrose gebildet zu werden scheint, sowie andere Hexosen u. wahrscheinlich auch Pentosen. Aus der Dattelkerncellulose wurde Mannose erhalten, während die TOLLENS'sche Probe auf Pentosen negativ ausfiel. Die Reservecellulose der Kaffeebohnen lieferte bei der Verdauung mit Schneckenmagensaft Mannose und Galaktose. Die Cytase spaltet also die verschiedensten Cellulosen (resp. Hemicellulosen) in ganz analoger Weise hydrolytisch, wie Mineralss. bei anhaltendem Kochen. (PFLÜGER's Arch. **73**. 219—87. 20/10. Jena. Physiologisches Institut.) SIEGFRIED.

Kurata Morishima, *Über die Schicksale des Hämatineisens im tierischen Organismus.* Während bekannt ist, dafs das Eisen des Hämoglobins und Hämins im Verdauungskanal nicht resorbiert wird, war die Frage, ob aus subkutan oder intravenös injiziertem Blutfarbstoff Eisen resorbiert wird, noch unbeantwortet. Die Verss. an Hunden ergaben, dafs subkutan oder intravenös injiziertes Hämatineisen zurückgehalten wird. Um zu ermitteln, ob nach Hämatinzufuhr der Ferratingehalt der Leber vermehrt wird, wurde zu Leberbrei eine abgewogene Menge Hämins in schwach alkal. Lsg. zugesetzt u. die Mischung mit einigen Stücken Thymol mehrere Tage im Brutofen digeriert. In drei Verss. war das Ferratin der Leber durch Zusatz des Hämins vermehrt, während dies durch Zusatz von Ferritartrat nicht geschah. Die Milz und Muskeln bildeten auch aus Hämin kein Ferratin. (Arch. exp. Phatol. u. Pharmak. **41**. 291—301. 27/10. Strafsburg. Lab. f. exper. Pharmak.) SIEGFRIED.

Ch. Bouchard, *Vermehrung des Körpergewichts und Umwandlung von Fett in Glykogen.* Vf. hat wiederholt die Beobachtung gemacht, dafs Menschen und Tiere,

die keine Nahrung zu sich nahmen, lediglich atmosphärische Luft einatmeten und keine Exkrete aufser durch die Lungen- und Hautatmung ausgaben, vorübergehend an Körpergewicht zunahmen. So wurde beim Menschen von 86 kg Körpergewicht eine Zunahme von 10, 20, 40 g in einer Stunde beobachtet. Diese Zunahme ist nur durch Aufnahme u. Fixierung von Sauerstoff zu erklären. Eine solche würde stattfinden, wenn aus Fett Kohlehydrate, Glykogen gebildet würde, was nach folgender Gleichung geschehen müfste:

$$\underset{\text{Fett}}{C_{55}H_{104}O_6} + 60\,O = 12\,H_2O + 7\,CO_2 + 8\underset{\text{Glykogen}}{(C_6H_{10}O_5)_n}.$$

Es würden demnach liefern: 860 g Fett mit 960 g Sauerstoff 216 g W., 308 g Kohlens. und 1296 g Glykogen. Da das Glykogen und das W. im Körper bleiben, während die Kohlens. ausgeatmet wird, würde sich aus der Umwandlung von 1 g Fett in Glykogen eine Körpergewichtszunahme von 0,758 g ergeben. Zur Begründung dieser Anschauung wurden Kaninchen und Hunde, nachdem sie mehrere Tage gehungert hatten, mit einer bestimmten Menge Fett gefüttert. Es ergab sich nach der Fütterung eine deutliche Zunahme des Körpergewichts. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. II. 464—69. [3/10.*].) SIEGFRIED.

Berthelot, *Beobachtungen über die vermeintliche Umwandlung von Fett in Glykogen.* Bezüglich der Mitteilung BOUCHARD's (s. vorst. Ref.), dafs Tiere u. Menschen lediglich durch Aufnahme von Sauerstoff an Körpergewicht zunehmen können, erinnert Vf. an seine analoge Beobachtungen bei Winterschläfern. Aus dieser Zunahme darf aber nicht direkt auf eine B. von Glykogen aus Fett geschlossen werden, da bei der Oxydation von Eiweifs ebenfalls Sauerstoff ohne entsprechende Kohlensäurebildung verbraucht wird, namentlich bei der B. der intermediären Oxydationsprodd., so von Oxyprotsulfons. Ebenso kann bei der Oxydation von Kohlehydraten Sauerstoff verbraucht werden, ohne dafs Kohlens. entsteht, z. B. bei der B. von Oxals., wenn auch die Menge dieser Prodd. nur gering ist. Der Verbrauch von 40 g Sauerstoff von der Versuchsperson BOUCHARD's würde eine sehr bedeutende B. von Glykogen aus Fett bedeuten, die aus chemischen Gründen unwahrscheinlich ist u. zum mindesten nachgewiesen werden mufs, was durch die Glykogenbestimmung im Versuchstiere ausführbar ist.

Da der Mensch etwa 40 g Sauerstoff in der Stunde einatmet, u. die Versuchsperson BOUCHARD's 40 g in einer Stunde zugenommen hat, so mufs, wenn diese Zunahme von einer Aufspeicherung des Sauerstoffs herrühren soll, die ganze aufgenommene Menge Sauerstoff aufgespeichert werden. Damit also das Körpergewicht um 40 g wächst, darf weder Kohlens., noch Wasserdampf ausgeschieden werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 491—96. [10/10*.].) SIEGFRIED.

M. Hanriot, *Über die Umwandlung von Fett durch direkte Oxydation.* Infolge der Mitteilung BOUCHARD's (siehe oben) veröffentlicht Vf. die Ergebnisse von Verss., dafs Fette im Organismus nicht direkt oxydiert werden. Eine gewogene Menge Fett nahm beim Überleiten von Ozon fortwährend und wesentlich an Gewicht zu. Durch diese Oxydation wird kein Kohlehydrat gebildet, nachweisbar war Essigsäure und höhere Fettss., nicht Oxals. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 561 bis 563. [17/10.*].) SIEGFRIED.

Valerio Lusini, *Biologische und toxische Wirkung der methylierten Xanthine, insbesondere ihr Einfluſs auf die Muskelermüdung.* Aus den an Fröschen angestellten Versuchen ergiebt sich, dafs die Toxizität sowohl, als auch die Wirkung auf die Muskelermüdung vom Mono- über das Di- zum Trimethylxanthin steigt. (L'Orosi **21**. 257—63. August. Siena. Pharmakolog. Lab.) FROMM.

Georg Baer, *Beitrag zur Kenntnis der akuten Vergiftung mit verschiedenen Alkoholen.* Es ist noch nicht sicher entschieden, ob die Vergiftungserscheinungen durch übermäfsigen Genufs alkoh. Getränke in erster Linie durch die höher siedenden Alkohole, die Fuselöle, bedingt ist. Die Versa. mit Kaninchen, bei welchen einesteils die Wirkung der einzelnen A., anderenteils die der Mischungen von A. u. der anderen A. geprüft wurde, ergaben, dafs im allgemeinen die AA. um so toxischer wirken, je höher ihr Siedepunkt liegt. Ein geringer Zusatz von höheren AA., 1%, zu Äthylalkohol steigert dessen Toxizität nur unbedeutend, während ein Zusatz von 4% die Toxizität wesentlich erhöht. — Ein Zusatz von 2% Furfurol zu A. erwies sich als giftiger, als ein gleicher Zusatz von Amylalkohol, jedoch ist das Furfurol nicht so giftig, wie es gemeinhin geschätzt wird.

Die Arbeit zeigt, dafs die Giftwirkung gröfserer Mengen alkoh. Getränke nicht lediglich durch den Gehalt an Fuselölen bedingt ist, sondern wesentlich durch den Äthylalkohol selbst. (Arch. Anat. Phys. (His-Engelmann). Physiol. Abt. 1898. 283—95. 20/10. Berlin. Physiologisches Institut.) Siegfried.

Analytische Chemie.

Edward H. Earnshaw, *Über die chemische Zusammensetzung und die technische Analyse von Wassergas.* (Schluſs zu S. 939.) Vf. beschreibt einige zweckmäfsige Modifikationen des von Hempel in seiner „Gas-Analyse" angegebenen Apparates, in welchem die Gasvolume nicht bei Atmosphärendruck gemessen werden, sondern mit Hilfe eines Manometers auf den Druck eines konstanten Luftvolums gebracht werden, welches in einem Pettersson'schen Korrektionsrohr eingeschlossen ist. (Journ. Franklin Inst. **1898**. 303—7. Oktober.) Meyer.

Edgar F. Smith u. **Daniel L. Wallace**, *Elektrolytische Bestimmungen.* 1. *Uran.* Die von E. F. Smith früher angegebene Methode der elektrolytischen Abscheidung des Urans aus Acetatlsg. führten Heidenreich zu keinem Ergebnis (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1587; C. **96**. II. 316). Vff. haben neuere Versa. angestellt, welche zeigen, dafs man befriedigende Resultate erhalten kann. Es wurde eine Lsg. von Uranacetat bereitet, welche 0,1185 g von Uranouranioxyd (U_3O_8) in 10 ccm Lösungsmittel enthielt. Zu diesem Volum wurden noch 10 ccm konz. Essigs. hinzugefügt u. das Ganze wurde mit W. auf 40 ccm verdünnt, ehe es mit einem Strom $N \cdot D_{40} =$ 0,18 Amp. und 3 Volt elektrolysiert wurde. Die Temperatur der Fl. während der Zers. war 70° C. Das Uran war in 6 Stunden vollständig ausgefällt. Das Filtrat oder die vom Nd. abgegossene Lsg. zeigte nach dem Eindampfen und der Unters. des Rückstandes auf Uran keine Spur des letzteren. Die Resultate ergaben in drei Versa. statt 0,1185 g U_3O_8: 0,1187—0,1184—0,1182 g U_3O_8.

2. *Kadmium.* Bei Kadmium fand Heidenreich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1585; C. **96**. II. 316), dafs es weder aus essigsaurer, noch aus phosphorsaurer Lsg. in befriedigender Weise niedergeschlagen werden konnte. Die neueren Versa. der Vff. ergaben folgendes: Zu 10 ccm Kadmiumsulfatlsg., welche 0,1656 g metallisches Kadmium enthält, wurde ein Überschufs von Dinatriumphosphat (1,0358 sp. gr) und $1^1/_2$ ccm Phosphorsäure (1,347 sp. gr) hingefügt. Die Mischung wurde dann bis auf 100 ccm verdünnt, bis 50° C. erhitzt und mit einem Strom $N.D_{100} = 0{,}06$ Amp. u. 3 Volt elektrolysiert. Die Ausfällung war in 7 Stunden beendet. Die Ndd. des Metalls waren glänzend und zusammenhängend. Sie zeigten nicht die leiseste Spur von Schwammigkeit. Nach 4 Stunden war der Strom auf $N.D_{100} = 0{,}35$ Amp. und 7 Volt angewachsen. Die saure Fl. wurde abgehoben, ohne dafs der Strom unterbrochen wurde. Die Entfernung der Pole betrug während der ganzen Dauer der Ausfällung gleichmäfsig 31,75 mm = $1^1/_4$ Zoll (engl.). Das Kadmium wurde mit h.

W. ausgewaschen und dann sorgfältig getrocknet. Die Filtrate wurden untersucht, zeigten aber keine Spur von ungefälltem Metall. Drei Bestimmungen ergaben: angew. 0,1656 g Cd, gef. 0,1654—0,1658—0,1657 g Cd. (Elektrochem. Ztschr. **5**. 167. November.) ARENDT.

Constantin Saint-Hilaire, *Über einige mikrochemische Reaktionen.* Zum Nachweis der Harns. benutzte Vf. auf Veranlassung von A. KOSSEL das swl. harnsaure Kupferoxydul. Es wurde nach zwei Methoden verfahren: 1. Die aus den in A. gehärteten, in Celloidin eingebetteten Schnitte werden für einige Stunden in 5—10%ige Lsg. von Kupfersulfat und darauf 1—2 Minuten in siedende, gesättigte Lsg. von Natriumbisulfit gelegt. Die ausgewaschenen Präparate werden hierauf mit einer Lsg. von Ferrocyankalium behandelt. — 2. Die Schnitte werden in die Mischung von ARTHAUD u. BUTTE, eine Lsg. von Natriumhyposulfit, Seignettesalz u. Kupfersulfat, die durch Natriumcarbonat schwach alkal. gemacht ist, eingelegt. Hierauf werden die sorgfältigst gewaschenen Schnitte in Ferrocyankaliumlsg. gebracht. Nach beiden Methoden erscheinen die Harnsäurekonkremente rot gefärbt; an einigen Präparaten war auch das Chromatinnetz der Zellkerne gefärbt. Diese Rk. kann von Alloxurkörpern, die sich aus Nukleïn abspalten, herrühren, da Kupferoxydullsg. in Lsgg. des Adenins, Hypoxanthins und anderer Basen sowie von Protamin, Histon einen Nd. giebt, der durch Ferrocyankalium rot gefärbt wird. Um die Kernfärbung konstanter zu machen, wurde erst nach der Mischung von ARTHAUD die Natriumcarbonatlsg. gebraucht. Diese Kernfärbung hängt nicht von der Ggw. des Kupferoxyduls ab, sondern wird überhaupt durch alkal. Kupferlsgg., z. B. alkal. Peptonkupferlsg. hervorgerufen.

Um eine sichere Kernfärbung zu erzielen, ist eine gute und rasche Fixierung notwendig, da der Stoff, welcher die Färbung liefert, sehr leicht aus dem Kerne ins Protoplasma übergehen kann. Diese Substanz ist durch SS. auch durch W. auflösbar, während die Kernfärbung verstärkt wird durch Natriumcarbonat, Natronhydrat, Natriumphosphat, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat, Calciumhydrat u. namentlich Ammoniak. Die Löslichkeitsverhältnisse deuten darauf hin, das der fragliche Stoff Histon ist, und daſs es in den untersuchten Geweben als Nukleohiston vorliegt. (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 102—9. 26/10. 17/8. Marburg. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

Berthelot, *Über die Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemischen und über die Anwendung des Chromoxydulsalzes zu diesem Zweck. Zersetzung des Wassers durch Chromosalze.* (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 289—94. Nov. — C. **98**. II. 409.) HESSE.

Berthelot, *Über die Absorption des Sauerstoffs durch Kaliumpyrogallat.* (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 294—321. Nov. — C. **98**. I. 1149. II. 185.) HESSE.

Antonio Longi, *Beitrag zur Analyse organischer schwefel- und halogenhaltiger Verbindungen.* Der Apparat, den Vf. für die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase beschrieben hat (Gaz. chim. ital. **28**. I. 1; C. **98**. I. 630), und dessen Abbildung später gegeben wurde (Gaz. chim. ital. **28**. I. 322; C. **98**. II. 311), kann auch bei geeigneter Anordnung zur Bestimmung von Schwefel und Halogen in organischen Verbb. überhaupt verwendet werden. Zur Bestimmung von Schwefel und Halogen in leicht flüchtigen Verbb. verwendet Vf. den in Fig. 76 abgebildeten Apparat. Durch das Teilstück *p* tritt trockener Wasserstoff in den App. Zu Anfang des Vers. werden die Klemmschrauben *q* und *r* geöffnet, so daſs der Wasserstoff durch *o* und *n* in den unteren Teil des Rundkolbens *l* und durch *m* oben aus dem Rundkolben oben wieder austreten kann. Hierauf wird *m* mit dem Verbrenner (vgl. S. 311) bei *b* verbunden. Nun schlieſst man *q*, öffnet einen Augenblick das Rohr *o* und bringt die zu analysierende gewogene Substanz in einem langhalsigen Gefäſs hinein und schlieſst *o* wieder. Die Wasserstofflampe wird hierauf angezündet, mit Absorptionsapp. und Aspirator verbunden, das kleine Gefäſs in *o* zerbrochen und nun durch Öffnen und Schlieſsen

von q und r der Strom des Wasserstoffes so reguliert, daſs die Flamme der Lampe nie 1 cm hoch wird. Man verbrennt so lange, als der innere Kegel der Flamme bei Schwefelverbb. violett, bei Halogenverbb. grün bis blau erscheint, nimmt dann die Absorptionscylinder f und die Flasche K ab und bestimmt in ihnen den Gehalt an Schwefel oder Halogen. Als Absorptionsfl. dient in f 10%ige KOH; diese Fl. wird nach der Verbrennung zur Bestimmung von Schwefel mit Brom oxydiert, zur Bestimmung

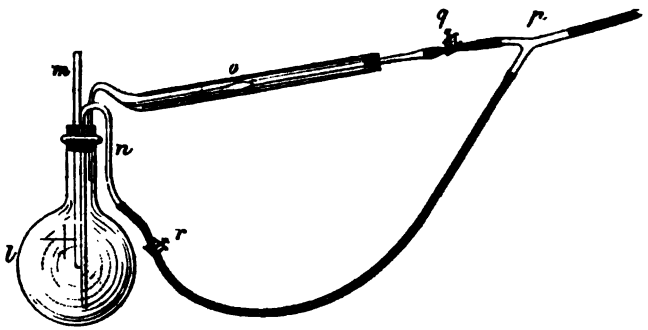


Fig. 76.

von Halogen mit SO_2 reduziert. Statt des in Fig. 76 abgebildeten App. dient der von Fig. 77 dargestellte bei der Analyse von Verbb. mit relativ hohem Kp. Dieser App. besteht aus einem Verbrennungsrohr, durch welches der Wasserstoff bei p ein- und bei m in die Lampe austritt. Zwischen s und t ist das Rohr mit einem Eisendrahtnetz umwickelt. Hier wird die Substanz in passendem Gefäſschen in den gebogenen Teil des Verbrennungsrohres gebracht und der App. alsdann mit Wasser-

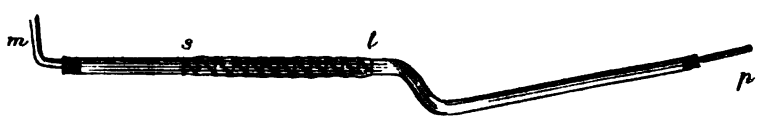


Fig. 77.

stoff gefüllt. Es gelingt nun durch Erhitzen des gebogenen Teiles, wie auch der Strecke s t, die ganze Substanz mit dem Wasserstoff in der Lampe zu verbrennen. Die Methode liefert gute Resultate, ist indessen nicht für alle Verbb. verwendbar. (Gaz. chim. ital. **28**. II. 247—52. 4/10. [9/10.]. Rom.) FROMM.

J. Ducommun, *Eine neue Reaktion der Arsen-Zinngruppe.* Wird Schwefelammon mit einer geringen Menge Formalin (40%ig. Formaldehydlsg.) versetzt, so entsteht ein starker, weiſser Nd., der auf Zusatz von wenig konz. H_2SO_4 völlig verschwindet. Verd. man vor dem Formalinzusatz das Schwefelammon so weit, daſs es nur noch schwach gelb gefärbt ist, so bleibt die Fl. auf Zusatz von Formalin und H_2SO_4 wasserklar. Enthält das Schwefelammon As_2S_3, so liefert H_2SO_4 nach Entfärbung der Lsg. mit Formalin einen voluminösen, weiſsen Nd., der in überschüssiger H_2SO_4 unl. ist. Mit dieser Rk. lassen sich 2 mg As_2O_3 nachweisen. Eine Sb_2S_3 enthaltende Schwefelammonlsg. giebt nach obigem Verf. einen hell orangeroten Nd., eine SnS_2 oder SnS enthaltende Lsg. einen weiſsen Nd., eine Au-haltige einen gelblichweiſsen und eine Pt-haltige einen braunroten Nd. Diese Ndd. enthalten das Metall in organischer Verb. Enthält die Schwefelammonlsg. As_2O_5, so scheiden Formalin u. H_2SO_4 erst dann den weiſsen Nd. aus, wenn die As_2O_5-haltige Schwefel-

ammonlsg. vorher gekocht worden war. — Im Gange der qualitativen Analyse läfst sich die Rk. wie folgt verwerten: Die gel. Substanz wird mit NH_3 annähernd neutralisiert, mit Schwefelammonlsg. versetzt und aufgekocht zur Lsg. des Platinsulfids und zur Reduktion von As_2O_5. Ein Teil des Filtrates wird stark verd. und mit Formalin u. H_2SO_4 versetzt. Entsteht ein Nd., so wird der übrige Teil des Filtrates behufs Trennung der einzelnen Elemente wie üblich weiter behandelt. Entsteht kein Nd., so sind Elemente der Arsen-Zinngruppe abwesend. Der erste Schwefelammonniederschlag, der die Sulfide der Fe- und Cu-Gruppe enthalten kann, wird in eine Porzellanschale gespült, die Fl. samt Nd. etwas eingedampft, mit konz. HCl versetzt und längere Zeit gekocht, wobei die Metalle der Fe-Gruppe in Lsg. gehen. Die Schwefelammon-Formalinrk. illustriert auch die Thatsache, dafs CuS, PbS und HgS in Spuren in Schwefelammon l. sind, da in wenig verd. Lsgg. leichtere oder stärkere Trübungen auftreten. — Vf. empfiehlt obige Rk. zum Nachweis des As in Chemikalien. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **36**. 433—34. 1/10.) HEFELMANN.

Elizabeth Allen Atkinson, I. *Metalltrennung durch Bromwasserstoffgas.* II. *Indium in Wolframmineralien.* In ähnlicher Weise wie durch Erhitzen im Chlorwasserstoffgas kann man Oxyde oder Salze von Antimon, Wismut und Arsen durch Erhitzen im Bromwasserstoffgas vollständig verflüchtigen. Während hierfür bei den Chloriden von Antimon und Wismut eine Erhitzung von 6—8 Stdn. erforderlich ist, genügt für die Verflüchtigung des Antimonbromids eine Erhitzung von $1^1/_2$ Stdn., des Wismutbromides von $2^1/_2$ Stunde. Arsenik wird als Bromid und Chlorid in $1^1/_2$ Stdn. verflüchtigt. Es gelang, nach dieser Methode Antimon, Arsen und Wismut von Blei, Kupfer, Silber, Kadmium und Kobalt vollständig zu trennen, so dafs sich nichts von diesen Metallen verflüchtigte. Die Trennung gelang sowohl bei Anwendung von Gemischen als von Verbindungen, z. B. von Kadmiumarsenat, sowie von natürlichem Bleiglanz. Das Blei geht dabei in ein Oxybromid der Formel $PbO \cdot 5PbBr_2$ über, und auch Kobalt bildet ein Oxybromid. Das Kupfer wird in Kupferbromür verwandelt, Silber in Silberbromid, Kadmium in Kadmiumbromid. Es gelang nicht, durch Erhitzen von Eisenarsenat in Bromwasserstoff Arsen von Eisen zu trennen, da der Rückstand zu wenig Eisen enthielt, ohne dafs im Destillat Eisen nachgewiesen werden konnte.

HOPPE-SEYLER hat (1896) im Wolframit von Zinnwald Indium gefunden. Es erschien möglich, dafs auch in anderen Wolframmineralien Indium vorkomme. Untersucht wurden der Wolframit von Zinnwald und Cornwall, der Hübnerit von Colorado und Scheelit von Neuseeland und von Böhmen. Es wurde aber nur im Wolframit von Zinnwald Indium neben Zink gefunden, und es ist demnach die Vermutung von HOPPE-SEYLER wahrscheinlich richtig, dafs die dem Wolframit beigemengte Blende die Quelle des Indiums ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 797—813. Oktober. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

L. Campredon, *Über die schnelle Bestimmung der hauptsächlichsten Elemente der metallurgischen Produkte.* Vf. giebt eine Übersicht über die in metallurgischen Laboratorien gebräuchlichen Methoden zur raschen Bestimmung von Eisen, Kohlenstoff, Mangan, Schwefel, Phosphor, Arsen, Silicium, Kupfer und Chrom. (Mon. scient. [4] **12**. II. 778—81. November; Notiz überreicht im III. Kongrefs f. angew. Chem. Wien 28/7.—2/8.) MUHLERT.

Franke Stuart Havens, *Weitere Trennungen des Aluminiums durch Chlorwasserstoffsäure.* (Vgl. GOOCH und HAVENS Am. J. Science, SILLIMAN [4] **2**. 416 und HAVENS Z. anorg. Ch. **16**. 15; C. **97**. I. 263; **98**. I. 476.) Eine salzsaure Lösung von $ZnCl_2$ wird nicht gefällt, wenn man sie mit einem gleichen Volum Äther versetzt und dann mit HCl-Gas sättigt. Aluminiumchlorid wird unter diesen Bedingungen als Hydrat gefällt. Hierauf wird die Trennung der beiden

Metalle basiert. Während des Einleitens des HCl-Gases soll das die Lsg. enthaltende Becherglas mit fließendem W. gekühlt werden. Das krystallinisch abgeschiedene $AlCl_3$ wird, wie früher angegeben, mit HCl u. salzsaurem Ä. ausgewaschen, eine halbe Stunde bei 150—180° getrocknet und unter einer Schicht von HgO geglüht. Die Zinklsg. wird am besten mehrfach mit HNO_3 eingedampft und das Nitrat durch Glühen in Oxyd übergeführt. Da beim Eindampfen der stark sauren Lsgg. die Porzellanschalen etwas angegriffen werden, findet man auf diese Weise etwas zu viel ZnO. Der Fehler wird durch die Korrektion ausgeglichen. Die Resultate einer größeren Reihe von Analysen zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie. — In derselben Weise läßt sich Aluminium von Kupfer, Quecksilber und Wismut trennen. Zur Cu-Bestimmung dampft Vf. das saure Filtrat vom abgeschiedenen Aluminiumchlorid in einer Platinschale ein, führt den Rückstand in Sulfat über und glüht zu CuO. Die Umwandlung des Sulfats in Oxyd erfolgt schon beim Erhitzen auf Rotglut mit dem Bunsenbrenner. (Z. anorg. Ch. **18**. 147—51. 31/10. [1/6.] New-Haven. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) MEYER.

H. Baucke, *Beitrag zur Prüfung der Eisenmennige.* Die Dauer des Brennens bezw. der Grad der Hitze, der die geschlämmte Eisenerde ausgesetzt worden ist, bestimmt die Qualität des gebrannten Prod., der Eisenmennige. Das Brennen geschieht in Muffelöfen; S-haltige Gase kommen nicht in direkte Berührung mit dem Material. Die Farbenskala ist folgende: 1. Gelbbrauner Ocker; 2. Eisenmennige braun; 3. desgl. hellbraun; 4. desgl. rot; 5. desgl. purpurrot; 6. desgl. purpurfarbig; 7. desgl. dunkelpurpurfarbig. Die Prodd. zeigten bei der Analyse (von 1 nach 7 hin geordnet) 7,08—0,06% W., 59,38—91,00% in HCl l. Fe_2O_3, 6,57—0% in HCl unl. flüchtige Stoffe, 9,35—7,30% in HCl unlösl. feuerfeste Gesteinsmasse und 17,62 bis 1,64% „Rest“.

Der Wassergehalt des lufttrockenen Materials sinkt bei steigender Temperatur während des Brennens. Beim ersten Brennen wird der Gehalt an organischen Stoffen erheblich geringer. Die Zus. der Prodd. 5—7 ist konstant. Der Gehalt an Fe_2O_3 steigt von 1—7 stetig u. ist immer so gut wie völlig l. in HCl. — Zur Bestimmung des Fe_2O_3 kocht man 2,5 g Eisenmennige mit 100 ccm HCl (D. 1,19) 1/2 Stde. lang. Man engt ein unter Zusatz von wenig $KClO_3$, bringt zur Trockne, erhitzt 1/2 Stunde auf 100°, nimmt in wenig HCl auf, fügt W. zu, filtriert und bringt das Filtrat auf 1 l. In einem aliquoten Teil wird Fe mit NH_3 gefällt; Al-Spuren bleiben unberücksichtigt. — D. des Materials steigt von 2—7 der Farbenleiter stetig, wie folgende Zahlen lehren: 3,484—3,848—4,225—4,294—4,463—4,462. — Zur Prüfung auf Wetterbeständigkeit kocht man das Material mit verd. H_2SO_4; z. B. 0,5 g 1 Stde. lang mit 750 ccm 1%ig. H_2SO_4. Von 2—7 der Farbenskala werden 100—15,1% des gesamten Fe_2O_3 gelöst. Die Korngröße übt auf die Säurebeständigkeit keinen bemerkenswerten Einfluß aus. — Gute Eisenmennige soll mindestens 80% Fe_2O_3 in HCl l., enthalten und eine D. von 4,2 besitzen. (Z. anal. Ch. **37**. 668—79. Novbr.) HEFFELMANN.

Polacci, *Eine neue Wismutreaktion.* Bei der Untersuchung eines neuen Wismutpräparates hat Vf. beobachtet, daß dasselbe die Flamme grün färbte. Bringt man nämlich Wismut oder eine Wismutverb. mit Bromdämpfen eine Zeitlang in Berührung und setzt sie nachher dem äußeren Teile der Bunsenflamme aus, so ist eine deutliche Grünfärbung sichtbar, welche der des Kupfers, des Bors u. des Thalliums sehr nahe kommt. Statt Brom kann auch sehr konz. Salzs. verwendet werden. Man betupft die zu untersuchende Substanz mit rauchender HCl und bringt dieselbe sodann in die Flamme. Die Jodverbb., sowie die Oxyde und sämtliche anderen Wismutpräparate geben die Rk. nicht. Nur das Oxychlorür des Wismuts ruft — direkt auf den unteren Teil der äußeren Flamme eines Bunsenbrenners gebracht — eine

vorübergehende Grünfärbung hervor, wobei gelbes Wismutoxyd zurückbleibt. Betupft man jedoch das Oxyd mit Salzs., so wird sofort die Grünfärbung der Flamme wieder sichtbar. Ein Unterschied der Grünfärbung der Flamme des Wismuts gegenüber jener des Kupfers, Bors und Thalliums besteht darin, daſs bei derselben, wenn man die Wismutchlorverb. mit dem unteren Teile der Bunsenflamme in Berührung bringt, der untere Teil der Flamme rein grün, der obere blaugrün und die äuſserste Spitze der Flamme bläulichweiſs erscheint, was auf die successive Oxydation des Chlorwismuts zurückzuführen ist. (Pharm. Post **31**. 509. 30/10. Pavia.) ARENDT.

Harry Brearley, *Über die Analyse von Molybdänverbindungen.* Die Bestimmung geschieht nach der Methode von CHATARD (Chem. News **24**. 175; C. **71**. 426) durch Fällen der Molybdänlsgg. mit Bleiacetat. Der Einfluſs der Reagentien besteht darin, daſs in alkal. Lsgg. der Überschuſs des Fällungsmittels teilweise zersetzt wird. Essigs. beeinträchtigt die Genauigkeit nicht wesentlich. Die weitere Verarbeitung des gesammelten und ausgewaschenen $PbMoO_4$ besteht in Einbringen desselben in einen in einer Muffel befindlichen Tiegel und allmählichem Steigern der Temperatur bis zu schwacher Rotglut. Neutralsalze üben auf die Bestimmung keinen Einfluſs aus. Die Ggw. von Mn, Cu, Co, Ni, Zn, Mg, $Hg^{\cdot\cdot}$- und Uransalzen beeinträchtigt die Resultate nicht in erheblichem Maſse bei Anwesenheit von Essigsäure. Durch Auflösen und nochmaliges Fällen sollen die Fehler etwa 0,5% betragen. — Für geeignete Fälle wird eine Abänderung der von SCHINDLER (Chem. News **58**. 61; C. **88**. 730) beschriebenen maſsanalytischen Methode angegeben, bei welcher die Fehler um wenig mehr als 1% schwanken. (Chem. News **78**. 203—5. 23/10.) BÖTTGER.

Polacci, *Eine Modifikation der Thalleiochinreaktion.* Vf. findet, daſs bei der Ausführung der Thalleiochinrk., welche bekanntlich bei der Oxydation des Chinins mittels Chlor- oder Bromw. u. Behandeln mit Ammoniak auftritt u. die für Chinin charakt. Grünfärbung hervorruft, als oxydierende Substanz sehr zweckmäſsig das Bleisuperoxyd verwendet werden kann. Bei dieser *Untersuchung auf Chinin* bringt man in einem Probierröhrchen ca. 1 g der zu untersuchenden Substanz (z. B. Chininsulfat) mit 1 ccm dest. W. und zwei Tropfen verd. Schwefels. zusammen. Die bekannte Fluoreszenz deutet sofort auf die Anwesenheit des Chinins. Man fügt zur Lsg. eine geringe erbsengroſse Menge Bleisuperoxyd, schüttelt heftig u. erwärmt langsam über der Bunsenflamme einige Minuten, unter zeitweisem Schütteln der Lsg. Nachdem zwei bis dreimal zum Kochen erwärmt wurde, wird mit ca. 4 ccm Wasser verdünnt; wenn die Fl. sich ganz abgesetzt hat, so schüttet man vorsichtig einige Tropfen Ammoniak darüber. Bei Anwesenheit von Chinin bemerkt man sofort einen prachtvoll smaragdgrünen Ring an der Berührungsstelle. Diese Art der Ausführung der Thalleiochinrk. bietet mehrere Vorteile. 1. Durch die Fluoreszenz, welche bei der Behandlung mit H_2SO_4 auftritt, ist bereits eine sichere Andeutung auf die Anwesenheit von Chinin gegeben, und 2. ist das Bleisuperoxyd immer bequemer und leichter zu beschaffen, als das Chlorw. (Pharm. Post **31**. 509. 30/10. Pavia.) ARENDT.

Technische Chemie.

F. Winteler, *Studien über die Elektrolyse der Chloralkalien.* (Fortsetzung von C. **98**. II. 609.) *Die elektrolytische Oxydation des Kaliumchlorats* zu Perchlorat wurde unter verschiedenen Versuchsbedingungen studiert; es ergab sich, daſs der Prozeſs mit kalt gesättigten Lsgg. des Salzes, wenn man die Anodentemperatur nicht weit über 20° hinausgehen läſst, in kurzer Zeit verläuft; so wurde bei einer Badspannung von 6,2—6,6 Volt und einer Elektrodendistanz von 20 mm bei 4 Amp. Stromdichte eine Oxydation bis 60%, bei 8 Amp. eine solche von 74,3% innerhalb 15 Minuten erreicht. Lieſs man die Anodentemperatur auf 50—55° steigen, so sank

die Oxydation im gleichen Zeitraum auf 14,7, bezw. 17,0%, bei Siedetemperatur bildete sich überhaupt kein $KClO_4$ mehr. Eine Entw. von Cl wurde bei diesen Vers nicht beobachtet, dagegen zeigte das entweichende Gas Ozongeruch, welcher mit der Dauer des Experimentes stärker wurde. — Bei dem leichter l. *Natriumchlorat* ergab sich, daſs die Oxydation mit steigender Stromdichte zunimmt; bei Zimmertemperatur ist die Ausbeute bei 4—8 Amp. per Quadratdezimeter am günstigsten; sie erreicht bei Zufügung von 2% freier Überchlors. 94—95%. Liegt die Stromdichte der Kathode unter 2 Amp., so tritt gleichzeitig eine geringere Reduktion ein. — Die Stromausbeute ist im allgemeinen unabhängig von der Konzentration des Elektrolyten, wenn in demselben nur immer ein Überschuſs von unverändertem Chlorat vorhanden ist, welcher einem Gehalte von wenigstens 10% gleichkommt. Zur Vermeidung von Störungen des Oxydationsvorganges ist ein künstliches Durchmischen des Elektrolyten sehr nützlich. — Wurde die Elektrolyse bei 50—60° vorgenommen, so erniedrigte sich, wie beim $KClO_3$, die Ausbeute auf 14—20%, bei der Siedetemperatur zeigte sich, analog wie oben, keine Oxydation, dagegen wurde die B. geringer Mengen NaCl beobachtet, während NaOCl nicht auftrat. — Als eine mit 5% NaCl versetzte 20%ige $NaClO_3$-Lsg. bei 10—13° der Elektrolyse mit 4 Ampère unterworfen wurde, entwich zunächst Cl, dann entstand, als die Lsg. alkalisch wurde, NaClO; als in der Fl. nur noch 0,02% aktives Cl in Form von NaClO und 0,64% NaCl vorhanden waren, trat Ozongeruch auf, welcher die beginnende B. von $NaClO_4$ anzeigte. (Z. f. Elektrochemie 5. 217—222. 3/11. Lab. von Prof. Dr. Dieffenbach. Darmstadt.)

Stelzner.

L. Houvink, *Untersuchung über den Bau und die Eigenschaften des sogenannten Hartglases.* Vf. beschäftigt sich hauptsächlich mit den mechanischen und optischen Eigenschaften des Hartglases. In chemischer Hinsicht unterscheidet sich das Hartglas von dem gewöhnlichen durch seine gröſsere Widerstandsfähigkeit gegen Salze. Das mit Salzs. behandelte Hartglas zeigt im Mkr. eine rauhe von Rissen durchsetzte Oberfläche. (Verh. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam; Sep. v. Vf. Mitt.)

Muhlert.

Sherard Cowper-Coles, *Einiges über elektrolytische Reinigung von Zinn und dessen Gewinnung aus den Erzen.* In jüngster Zeit wurden zur Affinierung von Zinn elektrolytische Methoden angewendet, und zwar zunächst ein Verfahren von Claus, bei welchem eine Sulfide enthaltende alkalische Zinnlsg. unter Benutzung von Anoden, die aus dem rohen, zu reinigenden Zinn bestehen, elektrolysiert wird.

Die vorteilhafteste Zus. der Lsg. ist ein Teil Natriumstannat und zwei Teile W. Die besten Resultate wurden erhalten mit Natriumsulfostannat, $SnNa_2S_3$, in einer Lsg. vom spez. Gew. 1,070 bei ungefähr 90° C. und einer Stromdichte von ca. 10 Ampere auf den Quadratfuſs; Anodenoberfläche. Die metallischen Verunreinigungen, ausgenommen Antimon und Arsen, die in den Anoden enthalten sind, sind teils unl., teils werden sie als Sulfide gefällt. Enthält der Zinn-Nd. Antimon oder Arsen, so schaltet man ihn als Anode in einer Lsg. von Natriumthiosulfat in verd. Salzs., wobei Arsen und Antimon als Sulfide gefällt werden. Claus verwendet auch eine Schwefelnatriumlsg. vom spez. Gew. 1,065. Gold, Silber, Zink, Blei, Kupfer, Antimon, Eisen etc. bleiben im Anodenschlamm, teils als Sulfide, teils als Metall. In manchen Fällen empfiehlt es sich, nach dem Erfinder Ätznatron oder Ätzkali zu verwenden. Die Sulfostannatlsg. kann auch auf folgende Art bereitet werden: Entweder schmilzt man das unreine Metall mit der entsprechenden Menge Schwefel und Soda, oder Natriumsulfat und Kohle und löst die Schmelze in W., oder man kocht das Rohmetall oder anderes zinnhaltiges Material in einer Schwefelnatriumlsg. und führt einen Teil oder das ganze Schwefelnatrium in der Lsg. durch Zusatz von schwefelsaurem Ammon in Schwefelammonium über. Das Zinn wird hierauf elektrolytisch

ausgeschieden, und etwa in den Zinnanoden vorhandenes Kupfer, Wismut, Zink etc. findet sich im Anodenschlamm.

Für die Behandlung von Zinnerzen wird dasselbe Verf. verwendet. Von Zeit zu Zeit sind Verss. zur elektrolytischen Gewinnung von Zinn direkt aus den Erzen zu verzeichnen; dieselben waren jedoch nicht sehr erfolgreich in Anbetracht der Schwierigkeit, ein passendes Lösungsmittel für das Zinnoxyd zu finden. BURGHARDT schlägt folgenden Weg vor: Man mischt das fein gemahlene Zinnerz mit 3—7 Gewichtsproz. Kohle oder Holzkohle und trägt diese Mischung in die doppelte Gewichtsmenge geschmolzenen Ätzkalis ein. Man rührt gut um, bis das Erz gelöst ist, und eine Verb. mit dem Alkali gebildet ist. Hierbei entweicht hauptsächlich Kohlenoxyd und Kohlens. Man steigert die Temperatur, bis sich das Kohlenoxyd entzündet. Bei diesem Prozeſs wird zuerst das Zinnoxyd zu Metall reduziert und dies letztere in dem geschmolzenen Ätznatron zu Natriumstannat gelöst. Man läſst abkühlen, löst die Schmelze in W. und elektrolysiert die Lsg. VORTMANN und SPITZER schlagen vor, das fein gepulverte Erz mit der zwei- bis dreifachen Menge einer Mischung von einem Äquivalent Schwefel und zwei Äquivalenten Silber zu schmelzen. Der Prozeſs ist bei Luftabschluſs durchzuführen und ergiebt ein Tristannat. Man löst, läſst absetzen, fügt Ammoniak und schwefelsaures Ammon hinzu und elektrolysiert die klare Fl. mit Bleianoden. CLASSEN wendet ein ähnliches Verf. an. Eine Schwierigkeit bei der elektrolytischen Abscheidung von Zinn besteht darin, daſs das Zinn das Bestreben hat, sich nicht in zusammenhängenden MM., sondern in Form verästelter Gebilde auszuscheiden. Einige Anwendung hat das Verfahren von ROSELEUR gefunden. Hierbei besteht das Bad aus 5000 Teilen destillierten W., 50 Teilen Natriumpyrophosphat und 6 Teilen Zinnchlorür. Die Lsg. wird bereitet, indem man das Pyrophosphat mit dem Wasser in einen mit Zinn ausgeschlagenen Holztrog bringt, in welchen das Zinnchlorür in einem Kupfersieb eingehängt ist. Die Zinnauskleidung dient als Anode. Zuerst trübt sich die Fl., wird aber allmählich klar. Trotz der groſsen Anodenoberfläche vermögen die Zinnanoden den Gehalt der Lsg. nicht konstant zu erhalten; man muſs daher von Zeit zu Zeit kleine Mengen pyrophosphorsaures Zinnsalz eintragen. Auch eine Lsg. von Zinndioxyd in Ätznatron wurde mitunter verwendet. MAITRESSE giebt an, man könne einen ganz zusammenhängenden Zinn-Nd. auf elektrolytischem Wege erhalten, wenn die Kathode bis zum F. von Zinn erhitzt werde. Man muſs stets mit mäſsigem Strome bei 3 bis 5 Volt arbeiten. Die Ndd. haben ein mattes Aussehen wie Silber aus Silbercyanidlsgg.; das abgeschiedene Zinn kann aber durch Reiben und Polieren mit Kalk noch zum Glänzen gebracht werden. (Elektrochem. Ztschr. **8**. 168—69. November.) ARENDT.

A. Herzfeld, *Stickstoff- und Aschegehalt von Rübenproben des Jahres 1898.* Vf. hat im laufenden Jahre im Vereinslaboratorium die für die statistischen Zwecke des Rohzuckervereins gemachten Rübenunterss. in sechs Bezirken in der Weise eingehender ausführen lassen, daſs fortlaufend von Woche zu Woche neben der üblichen Polarisation der Rüben, sowie Quotientenbestimmung des Saftes auch Asche- und Stickstoff- u. Markbestimmungen ausgeführt wurden. Die Bezirke sind: 1. Schlesien, westlich Breslau (Zuckerfabrik Puschkowa); 2. Pommern (Zuckerfabrik Klützow); 3. Provinz Sachsen, nördlich Halle (Zuckerfabrik Loebejün); 4. Provinz Sachsen, N. u. W. von Magdeburg (Zuckerfabrik Wolmirstedt); 5. Hannover, Gegend Hildesheim (Zuckerfabrik Sehnde); 6. Rheinland (Zuckerfabrik Ossendorf). Die in einer Tabelle mitgeteilten Resultate weisen im Gesamtaschengehalt u. auch bezüglich des Gehaltes an l. Asche nicht unbedeutende Differenzen auf. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1898**. 827—30. Berlin. Lab. d. Ver. f. Rübenz.-Ind.) HAEFCKE.

J. Weisberg, *Versuche über die Kohlensäuresaturation.* Setzt man eine mit CaO gesättigte Zuckerlsg. oder einen mit CaO geklärten Saft der Einw. von CO_2

aus, so tritt ein Moment ein, wo die M. sich erwärmt und mehr oder weniger dick wird. Letzteres hängt von der Konzentration der in Arbeit befindlichen Zuckerlsg. dem Grad ihrer Sättigung mit CaO und der Temperatur ab, bei welcher die CO_2 wirkt. Im Augenblick des Dickwerdens der in Arbeit befindlichen M. konstatiert man in der filtrierten Lsg. eine mehr oder weniger bedeutende Abnahme der Polarisation und gleichzeitig eine bedeutende Abnahme der Alkalinität. Der aus Hydrocarbonatkalksaccharat gebildete Nd., welcher die Ursache dieser Erscheinungen und Rkk. ist, zers. sich, wenn man ihn auf eine höhere Temperatur erhitzt, als diejenige war, bei welcher die Abnahme stattfand, oder wenn man mehr W. zum Verdünnen der M. zusetzt, oder wenn man die Behandlung mit CO_2 fortsetzt. Letzteres bewirkt ein allmähliches Wiederflüssigwerden der dicken M. infolge der Zers. des gelatinösen Zuckerkalkhydrocarbonats. Diese ist eine vollständige, wenn sie den in der Zuckerindustrie gebräuchlichen Grad der Alkalinität oder die Neutralisation der Zuckerlsg. erreicht hat, die M. wird dann wieder so flüssig, wie sie im Anfang vor der Einw. der CO_2 war, die ursprüngliche Polarisation ist wieder hergestellt, und alles CaO ist als $CaCO_3$ gefällt. Die Entfärbung des Saftes geht mit dem Wiederflüssigwerden parallel u. erreicht in dem Augenblick ihr Maximum, wo der Saft die beim Betrieb gebräuchliche rationelle Alkalinität besitzt. — Durch Wärme, d. h. durch eine mehr oder weniger hohe Temperatur, wie sie in der Fabrik bei der Behandlung der Säfte mit CO_2 gebräuchlich ist, wird die Zers. des Zuckerkalkhydrocarbonats begünstigt. Es wird deshalb der aus der Behandlung der Säfte mit CO_2 auf k. Wege stammende Schlamm mehr Zucker enthalten, als der von denselben Säften mit CO_2 in der Wärme behandelte Schlamm, obgleich die Alkalinitätsbedingungen dieselben sind. (Bullet. de l'assoc. des Chimistes **16**. 167; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **41**. 179—82. 26/10.) Haepcke

K. Andrlík, *Über die Rübenharzsäure in verschiedenen Zuckerfabriksprodukten.* Vf. fand die von ihm früher beschriebene Rübenharzs. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 40. 39; C. **98**. I. 621) in dem Schaum der Abfallwässer der Rohzuckerfabriken, in dem Absatz der Vorwärmer für Diffusionssaft, im Schlamm von der ersten Saturation, im Diffusionssaft, in dem Schlamm des Diffusionssaftes u. des nichtfiltrierten Saftes der ersten Saturation, in der Melasse und in der Rübe. Vf. stellte sodann Vers. darüber an, ob die Rübenharzs. einen Einfluſs auf die Filtrierbarkeit der Säfte ausübt. Dies scheint nach den Verss. der Fall zu sein, jedoch kommt Vf. zu keinem abschlieſsenden Urteil. Ebensowenig abschlieſsend sind seine Verss. über den Einfluſs der Rübenharzs. auf die Polarisation der alkoh. Extrakte des Rübenbreies. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **23**. 25—37. Okt. Prag. Vers.-Stat. f. Zucker-Ind.) Haepcke

H. Seyffert, *Untersuchungen über Gerstenmalzdiastase.* II. In den ersten Mitteilungen (Z. ges. Brauw. **21**. 195; C. **98**. II. 73) hat Vf. die Darst. verschiedener Diastasepräparate beschrieben, die als Material für weitere Untersss. über das Wesen der in ihnen vorhandenen Kräfte dienen sollten. Vf. behandelt nun die Frage, worin die beobachteten Unterschiede zwischen der Diastase, welche mit A. ausgefällt worden ist, und der genuinen, d. i. der im Malzinfus vorhandenen bestehen, u. wie sie zu erklären sind. Zur Beantwortung dieser Frage boten sich mehrere Wege dar, von denen Vf. zunächst den einen wählte, nämlich die Verzuckerung verschiedener Stärkederivate bei verschiedenen Temperaturen unter Anwendung bekannter Diastasemengen, darauf Messung der geleisteten diastatischen Arbeit durch Bestimmung des „Kupferzuwachses" in den verzuckerten Fll.

Zu diesen Messungen dienten vorläufig: 1. durch ein feines Zementsieb gesiebte beste Kartoffelstärke; — 2. l. Stärke, nach Lintner's Vorschrift dargestellt; — 3. ein der Hauptsache nach wohl aus Erythrodextrin bestehendes Präparat, durch Behandlung von Kartoffelstärkekleister mit Diastase bei 70° bis zum Eintreten der

rotbraunen Jodrk., Eindampfen, wiederholte Fällung mit A., Entwässerung mit absol. A. u. Ä. u. Trocknen bei 30—35° C. dargestellt. Vf. nennt es kurz „Erythrodextrin"; — 4. Amylodextrin, nach BROWN u. MORRIS erhalten durch vier monatelanges Digerieren von Kartoffelstärke mit 11% Salzs. und gereinigt durch Auswaschen mit verdünntem A. und kaltem W., zuletzt durch Umkrystallisieren aus heifsgesättigter Lsg. durch starke Abkühlung des Filtrates. — Malzinfus u. Diastase gelangten als „Normallsgg." zur Anwendung. Eine Lsg., welche 1 ccm eine diastatische Einheit (D. E.) enthält (nach LINTNER bestimmt), nennt Vf. $^1/_1$ N.-Lsg. Ist in einem Malze $f = 2{,}6000$ (cfr. S. 73), so wird (wenigstens annähernd) $^1/_1$ N.-Lsg. erhalten, wenn man $\frac{250}{2{,}6} = 96{,}2$ g Malz in 250 ccm W. die vorschriftsmäfsige Zeit digeriert und dann filtriert. Ist die diastatische Kraft eines Präparates $F = 250$, so mufs man $\frac{25}{250} = 0{,}1$ g Diastase in 100 ccm W. l., um $^1/_1$ N.-Lsg. zu erzielen.

In den stets frisch bereiteten Malzinfusen wurde vor Beginn jeder Versuchsreihe F genau kontrolliert. Da es hier auf äufserste Genauigkeit ankommt, so mufs das Kupferreduktionsvermögen des Malzinfuses berücksichtigt werden. Gesetzt, man hätte einen (annähernd) $^1/_4$ N.-Malzinfus: zur F-Best. verd. man 50 ccm zu 250 ccm; von dieser Lsg. ($^1/_{20}$ N.) seien zur Reduktion erforderlich 0,215 ccm, mithin $250 : 50 = 0{,}215 : x$; $x = 0{,}043$ ccm $^1/_4$ N.-Infus; $\frac{0{,}000\,12}{0{,}043} \cdot 100 = F = 0{,}2791$. — Nun füllt man eine Reihe von Reagensgläsern mit je 5 ccm FEHLINGER'scher Lsg. und 10 ccm 2%iger Stärkelsg. und fügt steigende Mengen Malzinfus zu dieser Mischung, schüttelt um u. setzt 10 Min. in sd. W. Angenommen das Gläschen mit 2 ccm Malzinfus sei farblos, dann beträgt die Korrektur $F = \frac{0{,}000\,12}{2} \cdot 100 = 0{,}006$. Die „diastatische Kraft" des Malzinfuses ist also $0{,}2791 - 0{,}006 = F = 0{,}2731$.

Der vorliegende Teil der Abhandlung enthält schliefslich die Aufführung der Versuchsprotokolle über die Prüfung von Malzinfus und Diastasen auf die Existenz verschiedener stärkeabbauender Enzyme, ausgeführt mit den oben angegebenen vier Stärke- und Dextrinpräparaten. Die Resultate im „Kupferzuwachs", bewirkt durch je eine „Diastaseeinheit" (D. E.) bei 20°, 57° und 70°, sind aufserdem noch in einer Tabelle zusammengestellt. (Schlufs folgt.) (Westnik Rufsk. Piwowarenija; Z. ges. Brauw. **21**. 611—17. 2/11. Lab. Kalinkin.-Brauerei St. Petersburg.) PROSKAUER.

Weinstatistik *für Deutschland.* X. In der diesjährigen Sitzung der Weinstatistikkommission in Metz wurde die Weinfrage im allgemeinen und speziell die Frage der Abschaffung, bezw. der engeren Begrenzung der Grenzzahlen erörtert. Man erklärte sich für die Beibehaltung der Grenzzahlen, warnte aber vor jeder mifsverständlichen Überschätzung derselben. Es genügt durchaus nicht, nur die drei in dem Bundesratserlafs vom 29. April 1892 aufgeführten Zahlen zu bestimmen, sondern es mufs eine ausführliche Analyse zu Grunde gelegt werden. Neben der Begrenzung von Extrakt, Mineralstoffen und Extraktrest will die Kommission auch eine gesetzliche Begrenzung des Säuregehaltes, u. zwar auf folgender Basis, eingeführt wissen: Bei Wein, der nach seiner Benennung einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, darf durch den Zusatz von wss. Zuckerlsg. der nach Abzug des sauren Anteiles der Weins. (d. h. der gesamten freien Weins. und der Hälfte der halbgebundenen Weins.) und nach Abzug der auf Weins. umgerechneten flüchtigen S. verbleibende Gehalt an freier S. nicht unter 0,28 g in 100 ccm Wein herabgesetzt werden, sofern der Gesamtgehalt an Extrakt nicht wenigstens 1,7 g in 100 ccm beträgt. — In der Glycerinfrage faſste die Kommission folgenden Beschluſs: Als mit Glycerin versetzt ist ein Wein zu beanstanden, wenn bei einem 0,5 g in 100 ccm

übersteigenden Gesamtglyceringehalt: a. der Extraktrest nach Abzug der nicht flüchtigen S. zu $>{}^{9}/_{0}$ aus Glycerin besteht, oder b. das Verhältnis von Alkohol u. Glycerin mehr als 10,5 : 100 u. das Gesamtextrakt nicht mindestens 1,8 in 100 ccm beträgt. — Weiterhin wurde auch folgendem Beurteilungsprinzip zugestimmt: Weine, die auf dem Wege anerkannter Kellerbehandlung aufser den Traubensaftbestandteilen und den Zuckergärungsprodd. auch Tresterbestandteile in ihren Extrakt aufgenommen haben, müssen schon ohne die aus den Trestern gel. Bestandteile den Anforderungen der Bundesratsbekanntmachung vom 29. April 1892 genügen, u. zwar müssen sie infolge der Tresterauslaugung wenigstens um die fünffache Menge des nachgewiesenen Gerbstoffgehaltes über den untersten Extraktgehaltsgrenzen jener Bekanntmachung stehen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Beurteilungsmodus ist eine hinreichend genaue Gerbstoffbestimmungsmethode. Barth's kolorimetrisches Verf. ist noch weiter zu prüfen.

Die Weinstatistik selbst umfafst die Analyse der 1896er Moste und Weine folgender Weinbaugebiete: Rheinhessen, Bergstrafse incl. Odenwald und Oberhessen, Mosel und Saar, Rheinpfalz, Baden, Lindau, Württemberg, Unterfranken, Elsafs-Lothringen und Schlesien. Am Schlusse folgt eine Gesamtübersicht über die Moste und Weine des Jahrganges 1896. (Z. anal. Ch. **37**. 597—667. Nov.) Hefelmann.

A. Chenevier, *Beitrag zum Studium der Schmieröle und speziell der Oelnaphtene.* Für die Beurteilung von Schmierölen ist es in vielen Fällen erforderlich, auch ihr Verhalten bei höherer Temperatur zu kennen. Vf. hat einen App. konstruiert, mit Hilfe dessen die Ausflufsgeschwindigkeit der Schmieröle aus einem Kapillarrohr bei Temperaturen bis zu 200° gemessen werden kann. Er stellt in Tabellen und Diagrammen die Schmierkraft verschiedener Öle französischer Provenienz zusammen. (Mon. scient. [4] **12**. II. 785—89. November.) Muhlert.

A. Binz und **F. Rung**, *Über die Ausnutzung des Indigos in der Küpenfärberei.* Ein gut begründetes Urteil über das beste Verküpungsverf. für Indigo läfst sich nur abgeben, wenn man genau ermitteln kann, wieviel von dem zum Küpenansatz verwandten Indigotin in l. Form in die Stammküpe übergeht, wieviel durch Überreduktion zerstört wird, wieviel im Schlamm der Stamm- und Färbeküpe bleibt, wieviel und unter welchen Kosten sich aus dem Schlamm regenerieren läfst, wieviel auf der Faser fixiert und wieviel beim Säuern und Waschen entfernt wird. Die Vff. haben zur Entscheidung dieser Fragen zunächst die Ergebnisse des im technischen Mafsstabe ausgeführten Hydrosulfitverf. geprüft u. dabei festgestellt, dafs sich der Prozefs der Indigofärberei analytisch mit grofser Genauigkeit in seinen einzelnen Phasen kontrollieren läfst. Es ergab sich ferner, dafs das mit Hydrosulfit verküpte Indigo vollständig als Indigoweifs in Lsg. geht, dafs also Verluste durch Überreduktion nicht stattfinden. Die Färbeküpe bleibt im Durchschnitt in ihrem Indigweifsgehalt konstant und von Schlamm frei, wenn der Stammansatz und mit ihm die Hydrosulfitlsg. genügend oft erneuert wird. Beim Färben von Baumwolle mit „Indigo rein B. A. S. F.“ unter Anwendung der Hydrosulfitküpe wurden 87,89% des Farbstoffes auf der Faser fixiert. Die lufttrockene Baumwolle enthielt bei Dunkelfärbung 1,50—2,75% Indigotin, bei Mittelfärbung 0,87—0,94% und bei Hellfärbung 0,39 bis 0,58%. Die Bestimmung des von der Faser aufgenommenen Indigotins erfolgte nach der Eisessigmethode. Der Verlust von 12,11% wird durch das Säuern und Waschen verursacht. Als die Abwässer hiervon in grofsen Bottichen gesammelt wurden, liefsen sich im Schlamm 11,24% des angewandten Indigotins nachweisen, so dafs nur für 0,87% des Indigotins der Nachweis des Verbleibes fehlt. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 957—60. 18/10. Bonn. Chem. Inst. d. Univ. u. Siegfeld, Bolffs & Co.) Bodländer.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei.* BAYER & Co.: *Neu-Patentblau B und 4B*, gut egalisierende Wollfarbstoffe; *Alizarin-Saphirol B*, *Alizarin echtschwarz T*, *Benzochrombraun 59*, *Benzoolive*, *Diazo-Violett R* wird auf der Faser weiter diazotiert und mit Entwickler A oder β Naphtol entwickelt. Wird durch eine $CuSO_4$-Passage lichtechter. *Schwarzentwickler ES* liefert mit Tetrazodiphenyl auf der Faser kombiniert ein Schwarz. — Manufacture Lyonnaise: *Naphtylaminschwarz S*, *Diaminrot 10B*, *Naphtindon BR*, *Nitrazol-Diaminbraun G*, *B*, *RD und BD*. *Diaminogen B und Diaminogen extra* werden als Ersatz des Anilinschwarz auf mercerisierter Baumwolle für die Färberei empfohlen. (Mon. scient. [4.] **12**. II. 691—96. Oktober.) MUHLERT.

H. Couriot u. **J. Meunier**, *Untersuchungen über elektrische Glühlampen, welche mit einem Gemenge von Grubengas und Luft vom Explosivitätsmaximum gefüllt sind.* Vff. haben an eine gewöhnliche Glühlampe ein 4 cm langes mit einer Kapillare versehenes Glasrohr angeschmolzen. Wird dieses Rohr mit einem Gasometer, welcher mit dem Explosionsgemisch gefüllt ist, durch einen Kautschukschlauch in Verb. gebracht, und bricht man die Kapillare innerhalb des Schlauches ab, so füllt sich die Birne infolge des vorhandenen Vakuums vollständig mit dem Gasgemenge. Es wurde stets ein Gemenge, welches 9,5% Methan enthielt, angewandt. Wurde das Gasgemisch in die brennende Lampe eingeführt, so hörte das Leuchten schnell auf, mit Ausnahme eines Punktes des Fadens, welcher weiterglühte. Nach einer Minute brach an dieser Stelle der Faden unter B. eines kleinen Funkens ab. Eine Explosion entstand nicht. An der Bruchstelle war von dem Faden nur ein Bruchteil eines Millimeters zerbrochen, die beiden Enden des Fadens waren fein zugespitzt. Vff. beschreiben noch mehrere ähnliche Verss., welche alle das Resultat ergaben, daſs bei Glühlampen, deren Fäden nicht vorher zerbrochen waren, niemals eine Explosion des höchst explosiven Methangemisches erreicht wurde. Es findet eine Verbrennung des Methans ohne Flammenbildung statt. Denn nach Beendigung des Vers. fand man H_2O auf denn inneren Wänden der Lampe kondensiert, der Gasinhalt ist nicht brennbar und trübt Kalklsg., also war auch CO_2 entstanden. Im Moment, wo der Faden brach, war das Gasgemisch also nicht mehr explosiv.

Eine Explosion des Gasgemisches konnte herbeigeführt werden, wenn man eine Lampe mit zerbrochenem Faden mit dem Gasgemisch füllte und einen Strom von 110 Volt hindurch leitete. Schüttelte man die Lampe, so daſs die Enden der Fäden sich näherten, so sprangen Funken über, und einer derselben bewirkte eine lebhafte Explosion. Bei anderen Verss. wurde dieses Resultat wieder nicht erreicht. Die beiden Stücke des Fadens vereinigten sich, und die Lampe leuchtete wieder wie gewöhnlich. Die Gefahr der Explosion tritt also nicht infolge des Glühens des Fadens, sondern nur beim Überspringen von Funken auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 559—61. [17/10.*].) HESSE.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Société anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis**, Paris, *Verfahren zur Darstellung von m-Amidobenzaldehyd-o-sulfosäure.* Man läſst auf m-Nitrobenzaldehyd in wss. oder alkoh.-wss. Lsg. neutrale Sulfite einwirken. Hierbei bildet sich neben der m-Amidobenzaldehyd-o-sulfos. kein durch Alkali fällbares Prod., wodurch sich die Rk. scharf von derjenigen der Patentschrift Nr. 62950 (vgl. C. **92**. II. 919, bezw. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 830) unterscheidet, wonach man durch Einw. von Reduktionsmitteln auf die Bisulfitverb. von m-Nitrobenzaldehyd in wss. Lsg. den

m-Amidobenzaldehyd erhält und aus solch einer wss. Lsg. durch Alkali einen Anhydro-m-amidobenzaldehyd abscheiden kann. Das Natriumsalz der m-Amidobenzaldehyd-o-sulfos. ist in W. u. A. ll. und giebt die charakteristischen Rkk. der Aldehyde. Die Konstitution der neuen S. ergiebt sich aus der Gesamtheit verschiedener Eigenschaften. (Patentbl. **19**. 707. DRP. 99223. 4/7. 97.)

Apparate. **Heinrich Hirzel**, Leipzig-Plagwitz, *Reinigungsvorrichtung für Destillations- und Absorptionskolonnen.* (Patentbl. **19**. 758. DRP. 98814. 26/1. 98.; II. Zus.-Pat. zu 88953. 17/3. 96.; vgl. I. Zus.-Pat. 91717; C. **97**. II. 398.)

Elektrochemie. **Charles Schenck Bradley**, New-York, *Elektrischer Ofen.* Der zur Aufnahme des Rohgutes dienende Ofenraum wird gebildet einerseits durch den ausgehöhlten Radkranz eines während des Betriebes langsam sich drehenden Rades, andererseits durch gewölbte Eisenplatten, die auf dem Radkranz abnehmbar befestigt werden. (Patentbl. **19**. 766. DRP. 98708. 27/11. 97.)

The Reflector Syndicate Limited, London, *Kathode für die Herstellung von Hohlspiegeln.* (Patentbl. **19**. 767. DRP. 98767. 24/8. 97.)

Otto Siedentopf, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten.* Ein weite Öffnungen beliebiger Form aufweisendes Gitter mit dünnen Gitterstäben wird zu einem engmaschigen Netz zusammengepreßt, zum Zwecke, bei Erzielung einer möglichst großen Oberfläche u. Verringerung des Gewichts der Elektrode ein späteres Werfen der Platte beim Laden oder Entladen zu verhindern. (Patentbl. **19**. 761. DRP. 99125. 18/1. 98.)

Kälteerzeugung. **Hermann Hillger**, Berlin, *Kühlschrank.* In dem Kühlschrank ist ein in beliebiger Form gewundenes und mit einem verflüssigten Gas gefülltes Schlangenrohr angebracht, aus welchem das Gas regelbar ausströmt. Ein Luftauslaßventil an der Decke des Schrankes führt die verbrauchte Abluft ununterbrochen ab und beugt zu großen Gasspannungen im Inners des Schrankes vor. (Patentbl. **19**. 760. DRP. 99202. 17/7. 97.)

Aimé Marie Léon Osmond, Marquis d'Osmond, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Blockeis im Eishause selbst, unter Anwendung kalter Luftströme.* (Patentbl. **19**. 760. DRP. 99355. 16/12. 97.)

Wasserreinigung. Filter. **Theodor Linke**, New-York, *Filtrierapparat.* (Patentbl. **19**. 756. DRP. 98881. 22/1. 98.)

Aimable Basselart, Paris, *Kontinuierlich wirkende Scheidezentrifuge.* (Patentbl. **19**. 756. DRP. 98914. 9/12. 97.)

Leopold May, Ungarisch-Ostra, *Filter mit Prellkörper, besonders für Rübensäfte.* In einen die Filtrierfläche bildenden oben offenen kastenartigem Siebkörper mündet von unten das Zuflußrohr für die zu filtrierende Fl. ein, u. über seiner Einmündung ist ein Prellkörper oder eine Prellhaube aufgehängt. Der eintretende Flüssigkeitsstrom prallt gegen dieselbe ab, zerteilt sich dadurch radial und drängt dabei die auf dem Siebboden zurückbleibenden Filtrierrückstände an die Wand des Siebkörpers, von wo sie von Zeit zu Zeit entfernt werden. Die filtrierte Fl. fließt durch einen den Filterkörper umgebenden Trichter ab. (Patentbl. **19**. 774. DRP. 99032. 30/12. 97.)

Metalloide. **W. Raydt**, Stuttgart, *Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Kohlensäure aus kohlensäurehaltigen Gasgemischen.* Das Verf. nach dem Hauptpatent erfährt insofern eine Verbesserung, als man den kohlensäurehaltigen Gasgemischen vor dem Bestreichen des trockenen Natriumcarbonats so viel Wasserdampf zufügt als zur Bindung der Kohlens. gerade notwendig ist. Dies geschieht, indem man über oder unter den Absorptionshürden, je nach der Richtung des Gasstromes, Schichten aus porösen, mit Wasser zu tränkenden Stoffen, wie Asbest, Kieselguhr, Koks etc., anbringt. (Patentbl. **19**. 742. DRP. 98927. 14/1. 96.; Zus.-Pat. zu 91169. 31/5. 95.; vgl. C. **97**. II. 400.)

Metalle. **Ludwig Mond**, Regents Park, County of London, England, *Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung von Nickel aus Nickelcarbonyl.* Die nickelcarbonylhaltigen Gase werden in einen durch Heizkammern auf die Zersetzungstemperatur des Carbonyls (200°) erhitzten Behälter geleitet, der mit Nickelstücken oder -kugeln teilweise gefüllt ist. Auf diesem schlägt sich das aus dem Carbonyl abgeschiedene Nickel nieder. Um ein Zusammenbacken der Körner zu verhindern, wird der Inhalt des Gefäfses durch eine von einem den Boden des Gefäfses bildenden Siebe umgebene Schnecke in beständiger Bewegung gehalten. Durch diese werden die kleinen Nickelkörner durch die Sieblöcher in einen Elevator befördert, der sie in den Behälter zurücktransportiert. Die gröfseren Nickelkörner, die nicht durch die Sieblöcher fallen können, gelangen von dem Siebe in einen Raum, aus dem sie von Zeit zu Zeit in untergestellte Wagen abgelassen werden. Die vom Nickel befreiten Gase ziehen aus dem App. ab. (Patentbl. **19**. 766. DRP. 98643. 15/1. 98.)

Soda. **Nathaniel T. Bacon**, Pesc Dale, R. J., V. St. A., *Darstellung kaustischer Alkalien aus den entsprechenden Carbonaten mittels Strontianhydrats.* Die Verwendung von Strontianhydrat zum Kaustisieren der Alkalicarbonate bietet gegenüber dem üblichen Kaustisierverf. mit Kalk verschiedene Vorteile. Da das Strontianhydrat im Gegensatz zum Kalkhydrat in W. ll. ist u. seine Löslichkeit mit steigender Temperatur aufserordentlich rasch zunimmt, so wird es möglich, in genau umgekehrter Weise wie bisher zu arbeiten, d. h. in eine heifse, konz. Lsg. von Strontianhydrat das feste Alkalicarbonat, bezw. eine sehr konz. Lsg. hiervon einzutragen, wodurch die Umhüllung unzers. Hydrats durch schon gebildetes Carbonat vermieden wird. Ferner bleiben bei der Wiederauflösung des regenerierten Strontians unzers. Anteile des Carbonats, sowie etwa aufgenommene Verunreinigungen ungelöst zurück und können leicht von der entstandenen Lsg. abgeschieden werden, wie andererseits auch Verluste an Alkali ausgeschlossen sind, da etwa von dem Strontiumcarbonat mit niedergerissenes Alkali bei der Herstellung der Strontianlsg. naturgemäfs sich in dieser wieder vorfindet. Durch Arbeiten unter Druck bei Temperaturen über 100° gelingt es, äufserst konz. Alkalilaugen zu erhalten. (Patentbl. **19**. 773. DRP. 99344. 2/10. 97.)

Thonwaren. **Franz Hafslacher**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung steinharter Gipsformstücke.* Nach dem Eingiefsen der Gipsmasse in die Form wird ein Teil des urprünglich zur Verwendung kommenden W. vor dem Erstarren des Gipses durch Absaugen entfernt. (Patentbl. **19**. 774. DRP. 99384. 8/9. 97.)

Holz. **Georges Frédéric Lebioda**, Paris, *Vorrichtung zum Imprägnieren und Färben von Holz.* Der im Hauptpatent beschriebene App., welcher aus einem geschlossenen Behälter mit Siebboden besteht, ist unten mit einem hoch und tief einstellbaren Untersatz versehen, welcher einerseits zum Auffangen der aus dem Siebboden austretenden Fl. dient und andererseits druckdicht an den Siebboden angeschlossen werden kann, wenn das Imprägnieren bei abgenommenem Mannlochdeckel von unten erfolgen soll. Durch den druckdicht angeschlossenen Untersatz kann ferner Dampf eingelassen werden, um die erhärtete Schicht, durch die der luftdichte Abschluſs des auf dem Siebboden stehenden Holzes erreicht wurde, wieder zu erweichen. (Patentbl. **19**. 765. DRP. 98913. 13/1. 98. — Zus.-Pat. zu 97578. 13/7. 97.; vgl. C. **98**. II. 655.)

Leder. **Fred Elisha Burlingame**, Central Falls, Rhode Islands, V. St. A., *Gerbverfahren.* Die Häute werden in ein Bad getaucht, welches aus den flüssigen Prodd. der trockenen Dest. des Holzes oder holziger Körper und in W. gel. Kochsalz besteht. (Patentbl. **19**. 763. DRP. 99341. 7/7. 96.)

Massen, künstliche. **Vaclav Zahradník**, Kuttenberg, Böhmen, *Verfahren zur Herstellung von Diaphaniebildern aus plastischer Masse und einem Gewebe.* Über eine mit der plastischen M. bereits gefüllte Form wird ein gespanntes Gewebe gelegt und die durch den Stoff durchsickernde M. auf demselben in so feiner Schicht ausgebreitet, daſs die Textur sichtbar bleibt, wobei sich dieses Gewebe beim Trocknen mit der M. verbindet. (Patentbl. **19**. 766. DRP. 99258. 7/9. 97.)

Gärungsgewerbe. **Aktiebolaget Separator**, Stockholm, *Schleuderapparat zum Scheiden von Schlamm und Flüssigkeit.* (Patentbl. **19**. 757. DRP. 98909. 12/9. 97.)

Photographie. **Alfred Thilmany**, Charlottenburg, *Maschine zum Überziehen von Papier und dergleichen mit photographischer Emulsion.* Die Maschine unterscheidet sich von den üblichen dadurch, daſs unter dem Gieſsapp. in den Führungstisch endlose Stachelbänder zum Transport des zu überziehenden Papieres eingelassen sind. Vermöge dieser Einrichtung kann man auſser endlosem Papier auch kleinere, geschnittene Bogen überziehen. (Patentbl. **19**. 769. DRP. 99343. 13/11. 97.)

Zünder. **Juan Craveri**, Buenos Aires, *Verfahren zur Herstellung der Zündmasse von Zündhölzern und Wachskerzen.* Der Phosphor der Streichholzzündmassen läſst sich mit Vorteil durch gewisse Cyanverbb. ersetzen. Eine derartige Zündmasse besteht z. B. aus 2 Tln. Persulfocyans., 4 Tln. Pseudoschwefelcyan, 2 Tln. Nitronaphtalin, 1 Tl. Kaliumxanthogenat, 1 Tl. Holzkohle, 20 Tln. Kaliumchlorat, 50 Tln. Bleiperoxyd, 10 Tln. Antimontrisulfid und 10 Tln. Leim. (Patentbl. **19**. 774. DRP. 99151. 27/8. 97.)

Louis Vobach, Spandau, *Elektrischer Funkenzünder.* Um eine zur sicheren Zündung hinreichende Menge Zündmischung zwischen die Enden eines elektrischen Funkenzünders bringen zu können, schlägt man die Drahtenden breit und biegt sie etwas auseinander. (Patentbl. **19**. 756. DRP. 99152. 24/2. 98.)

Appretieren, Färben. **Esser & Scheider**, Reichenberg, Böhmen, *Dämpfvorrichtung für Gewebe.* (Patentbl. **19**. 757. DRP. 99354. 1/12. 97.)

F. H. Frölich & Son, Christiania, *Maschine zur Herstellung geprägter Wandbekleidungen.* (Patentbl. **19**. 741. DRP. 99452. 8/4. 97.)

Farbstoffe. **Kalle & Co.**, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Wollfarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_3-disulfosäure.* Die α_1-α_4-*Naphtalindisulfosäure* wird durch Behandeln mit starker, rauchender Schwefels. bei relativ niederer Temperatur in eine Trisulfos. umgewandelt, die durch Nitrieren und darauf folgendes Reduzieren in eine α-*Naphtylamintrisulfosäure* übergeht. Wird diese mit Alkalien bei nicht zu hoher Temperatur geschm., so entsteht die α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_3-disulfos. Die Konstitution derselben ist dadurch bestimmt, daſs die Naphtalintrisulfos. glatt in das Sulfonylchlorid vom F. 149° und in das γ-Trichlornaphtalin vom F. 103° übergeführt, und daſs aus der Naphtylamintrisulfos. eine Naphtsultondisulfos. erhalten werden kann. Andererseits giebt die Amidonaphtoldisulfos. durch Erhitzen mit Alkalien oder verd. SS. auf höhere Temperatur eine Dioxynaphtalindisulfos., welche durch ihre Rkk. als ein Derivat des α_1-α_4-Dioxynaphtalins charakterisiert ist. Durch Kombination der α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_3-disulfos. mit Diazoverbb. lassen sich zwei Reihen von Azofarbstoffen darstellen, je nachdem man in alkal. oder schwach saurer Lsg. kombiniert. Auch hat die Amidonaphtoldisulfos. die Eigenschaft, sich mit 2 Mol. Diazoverb. zu vereinigen. Es wurde nun gefunden, daſs die in alkalischer Lsg. mit 1 Mol. Diazoverbindung dargestellten Farbstoffe besonders wertvoll sind. Gegenüber den analogen Produkten mit der Amidonaphtoldisulfos. H (DRP. 62368, vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 657 und C. **93**. II. 432) zeigen die vorliegenden Farbstoffe Vorteile, die vornehmlich in einer besseren Alkaliechtheit, bedeutenderen Farbstärke und gröſseren Beständigkeit gegen die Einwirkung des Lichtes bestehen. Sie liefern ferner lebhaftere, gelbere Nuancen und eignen sich in Verbindung mit anderen Säurefarbstoffen sehr gut zur Herstellung sogenannter Modetöne. Die Farbstoffe lassen sich auf der Faser weiter diazotieren, dann mit Aminen, Phenolen oder deren Sulfos. kombinieren oder auch durch Behandeln mit Alkalien oder Oxydationsmitteln in geeigneter Weise verändern. In einer der Patentschrift angehängten Tabelle sind die Färbungen der Kombinationen mit Anilin, Toluidin, Xylidin, Sulfanils., α-Naphtylamin, Naphthions., α-Naphtylamindisulfos. III, Amidoazobenzol, Amidoazobenzolsulfos., p-Nitranilin, Acet-p-phenylendiamin, α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_3-disulfos. auf Wolle angegeben. (Patentbl. **19**. 747. DRP. 99164. 2/11. 93.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. — *Verfahren zur Darstellung wasch- und lichtechter Azofarbstoffe aus β-Diketonen.* Es ist bekannt, dafs Diazobenzol auf Acetessigester unter B. von Benzolacetessigester (vgl. V. MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 2075), auf Malonsäureester unter B. von Benzolazomalons. (vgl. R. MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 118; **24**. 1241) reagiert. Als Diazoverbb. ist aufser Diazobenzol und Diazotoluol von P. GRIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 960) auch die Diazoverb. von m-Amidobenzoës. zur Anwendung gebracht. Für die Darst. von Farbstoffen wurde bisher die Fähigkeit aliphatischer Körper, mit Diazoverbb. Azokörper zu bilden, nicht benutzt. Die genannten, durch die Litteratur bekannt gewordenen Verbb. sind meist unl. und zeigen nicht die geringste Verwandtschaft zur Faser. Im allgemeinen liefern diazotierte Amidosulfos. mit den in Betracht kommenden Diketonen wohl lösliche Azoverbb. oder Hydrazone, die aber meist nicht färben oder als Farbstoffe unbrauchbar sind. Abweichend davon werden sehr schöne und brauchbare, meist stark grünstichig gelbe Farbstoffe erhalten, wenn solche Derivate des einfachen β-Ketonaldehyds $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot H$, bei welchen der Aldehydwasserstoff durch Alkyl-, Alphyl-, Alkyloxy- oder die Anilidgruppe ersetzt ist, und welche unter dem Namen β-Diketone zusammengefafst werden können, mit den Tetrazoverbb. von sulforierten Diamidodiphenylabkömmlingen in Reaktion gebracht werden. Die Darst. weicht von der für einfache Tetrazoverbb. gebräuchlichen nicht ab. Die Diketone werden vor der Kuppelung mit 1 Mol. Ätznatron in Lsg. gebracht oder aber einfach für sich oder mit wenig A. gelöst mit Soda- oder Natriumacetatlsg kräftig verrührt. Dargestellt sind die Kombinationen aus Acetessigester, Acetessiganilid (-o- und p-toluid), Acetylaceton, Benzoylaceton mit den Tetrazoverbb. der Benzidin-o-monosulfos., Benzidin-o-disulfos., Benzidinsulfondisulfos., Äthoxybenzidinsulfos. Eine der Patentschrift angefügte Tabelle giebt Auskunft über das Aussehen und die Reaktionen der Kombinationen. (Patentbl. **19**. 762. DRP. 99381. 2/7. 97.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **G. H. Vis**, Freiburg i. B. *Verfahren zum gleichzeitigen Entfetten und Entwässern von Proteïnstoffen.* Um Proteïnstoffe gleichzeitig zu entwässern und zu entfetten, behandelt man sie mit Aceton, welches sowohl das Fett wie das Wasser aufnimmt, während man bisher für jedes ein besonderes Entfernungsmittel (Äther und Alkohol für sich) anwenden mufste. (Patentbl. **19**. 758. DRP. 98911 vom 21. Oktober 1897.)

C. H. Boehringer, Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Darstellung von Doppelverbindungen aus Antimonlactat und Lactaten der Alkalien, Erdalkalien und Erdmetalle.* Durch Behandeln von Antimonoxyd mit Milchsäure erhält man nur sehr saure und im Verhältnis zum Säuregehalt sehr antimonarme Lösungen. Ein in der Färberei besser verwertbares Prod. erhält man dagegen, wenn man Antimonoxyd, vorzugsweise in frisch gefälltem Zustande, in die Lösung der Lactate eines Alkalis, Erdalkalis oder Erdmetalls und freier Milchsäure einträgt. Eine solche Doppelverbindung, z. B. das *Antimonnatriumlactat* erhält man, wenn man 1 Mol. käufliches Antimonoxyd mit einem Gemisch von 2 Mol. Milchsäure und 4 Mol. Natriumlactat digeriert. Es hat die Zusammensetzung:

$$SbO \cdot (C_3H_5O_3)_2 \cdot NaC_3H_5O_3$$

und enthält 32% Sb_2O_3. (Patentbl. **19**. 758. DRP. 98939 vom 4. September 1896.)

Heinrich Plater-Syberg, Paris, *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Essigsäure.* Die Lösung eines Acetats wird in getrennten Räumen unter Anwendung von Eisenelektroden elektrolysiert. Das im Anodenraum erhaltene essigsaure Eisenoxydul läfst man durch Einw. von Luft in essigsaures Eisenoxyd übergehen, das man mit essigsaurem Kali versetzt. Beim Erwärmen fällt Eisenhydroxyd unter B. von Kaliumbiacetat aus. Erhitzt man letzteres, so spaltet es sich in freie Essigsäure u. Kaliumacetat, das in den Prozefs zurückkehrt. An Stelle der oben genannten Eisenelektrode kann schliefslich auch eine Elektrode aus anderem Metall, z. B. Zink, Blei etc., angewendet werden, vorausgesetzt, dafs die Metalle mit Essigs. lösliche Verbindungen bilden. Allerdings ist das Eisen für die Zwecke des Verf. weitaus am geeignetsten nicht nur, weil es das billigste der in Betracht kommenden Metalle sein

dürfte, sondern auch weil es infolge seiner Abscheidung aus essigsauren Lgg. sich am besten zur Durchführung der beschriebenen Rk. eignet. (Patentbl. **19**. 758. DRP. 99 225. 29/12. 97.)

Kestner & Cie., Bellevue b. Giromagny, Frankreich, *Verfahren zur Darstellung ungesättigter Ketone aus den Holzteerölen.* Aus den Holzteerölen wurden schon verschiedene Ketone isoliert, so das gewöhnliche Aceton, das Methyläthylketon u. einige andere aliphatische Ketone (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **3**. 510), ferner verschiedene cyklische Ketone; so hat EMILIUS LOOFT (LIEBIG's Ann. **275**. 366—82) das Adipinketon u. ein ungesättigtes Keton C_6H_8O isoliert. Nach vorliegendem Verf., das auf der neuen Beobachtung beruht, daſs einige SS. (besonders Salzs. u. Schwefels.) gewisse ungesättigte cyklische Ketone zu lösen vermögen, gelingt es, einige neue ungesättigte Ketone aus dem Holzteeröl abzuscheiden. Das Öl wird nach der Behandlung mit Natronlauge (behufs Entfernung der phenolartigen Körper) mit konz. Salzs. geschüttelt und darauf die abgehobene Salzsäurelsg. zur Abscheidung der Ketone mit W. verd. und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Man erhält ein Ketongemisch, das bei der Dest. beinahe ganz zwischen 175 u. 205° übergeht (der gröſsere Teil zwischen 185 u. 202°). Durch fraktionierte Dest. des Gemisches und Reinigung der Ketone über die Benzoylderivate ihrer Oxime gelingt es, zwei Ketone, $C_7H_{10}O$ u. $C_8H_{12}O$, zu isolieren. Die neuen Prodd. besitzen einen Geruch nach Pfefferminz u. sollen daher als Ersatz für Pfefferminzessenz u. dgl. Verwendung finden. — Das *Keton* $C_7H_{10}O$ krystallisiert, schmilzt bei 10° u. siedet bei 192°. D^0. 0,9866, zll. in W. Besitzt einen starken bitteren Geschmack. Das Oxim, Prismen, schmilzt bei 121,5°. Benzoylderivat des Oxims, swl. in Ä., F. 167—168°. Das *Keton* $C_8H_{12}O$ krystallisiert nicht und siedet bei 192—193°. D^0. 0,9539. Das Oxim schmilzt bei 102°. Benzoylderivat des Oxims, in Ä. leichter l. als das vorige, F. 128—129°. Beide Ketone verbinden sich nicht mit Bisulfit, nehmen aber in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom auf. (Patentbl. **19**. 759. DRP. 99 255. 1/4. 97.)

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann, Elsaſs, *Verfahren zur Darstellung von künstlichem Moschus.* In früheren Patenten hat Erfinderin gezeigt, daſs in dem von ihr unter dem Namen „künstlicher Moschus" erzeugten Trinitrobutyltoluol und Trinitrobutylxylol eine Nitrogruppe durch die Cyan- oder Aldehydgruppe u. im Trinitrobutylxylol auch durch die Ketongruppe oder ein Halogen ersetzt werden kann, ohne daſs der Geruch in bedeutendem Maſse verändert würde. Erfinderin hat nunmehr festgestellt, daſs auch die Azoimidgruppe sich ähnlich verhält, indem *Dinitroazoimidobutyltoluol* u. *-xylol* ebenfalls nach Moschus riechende Substanzen sind. Die Darst. dieser Verbb. geschieht durch Ersatz der Amidogruppe im Dinitrobutyltoluidin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2839) und Dinitrobutylxylidin (DRP. 90 291; vgl. C. **97**. I. 783) durch die Azoimidogruppe, und zwar entweder durch Diazotieren der betreffenden Basen, Überführen in das Perbromid u. Behandeln mit Ammoniak, oder durch Diazotieren u. Behandeln mit Stickstoffwasserstoffs. Das *Dinitrobutylxylylazoimid* der Zusammensetzung:

$$C_6(CH_3)_2(C_4H_9)(NO_2)_2N<\overset{N}{\underset{N}{\|}}$$

bildet weiſse, bei 89° schmelzende Blättchen, welche in W. unl., in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln l. sind und einen starken Moschusgeruch besitzen. Das *Dinitrobutyltolylazoimid* riecht ebenfalls nach Moschus u. schmilzt bei 146°; es löst sich ziemlich schwer in kochendem A. und kochendem Lg., hingegen leicht in Ä. u. Aceton. — Das genannte *Dinitrobutylxylidin*, erhältlich durch Reduktion des festen Nitrobutylxylols (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2841) u. Nitrierung des so gewonnenen *Butylxylidins* (flüssig, Kp. 255°, F. der Acetverb. 81°), schmilzt bei 186—187° (und nicht bei 170°, wie im DRP. 90 291 angegeben). Das *Dinitrobutyltoluidin* schmilzt in ganz reinem Zustande bei 138° (u. nicht bei 125—126°, wie in Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2839 angegeben); gelbe Nadeln, unl. in W., wl. in Ä., l. in Ä.). (Patentbl. **19**. 759. DRP. 99 256. 9/12. 97. — IX. Zus.-Pat. zu 47 599. 3/7. 88; vgl. VIII. Zus. 94 019; C. **97**. II. 1167).

Schluſs der Redaktion: den 5. Dezember 1898.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. Nr. 26. 28. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Haber und **S. Grinberg**, *Über Elektrolyse der Salzsäure. II. Mitteilung.* (Forts. zu Seite 1157.) In dieser zweiten Abhandlung wird der Einfluſs untersucht, welchen 1. der partielle Ersatz des Wasserstoffes der HCl durch Metall, 2. erhöhte Temperatur und 3. die Anwendung platinierter, anstatt blanker Elektroden auf den Gang der Elektrolyse ausübt. Tritt statt H Metall in die HCl ein, so sollte theoretisch der Anteil des Sauerstoffes im Anodengase wachsen, weil mit dem Rückgange der H-Ionen die Konzentration der OH-Ionen steigt und ihre Haftintensität vermindert wird. Die Verss., welche bei partieller Absättigung der S. mit Natronlauge oder Magnesia ausgeführt wurden, bestätigen diese Forderung nicht ganz. Im allgemeinen verhält sich die partiell neutralisierte HCl der metallfreien recht ähnlich; eine stärkere O-Entwickelung zeigt sich kaum. Es liegt das nach Ansicht der Vff. an den Nebenvorgängen, welche sich (s. I. Abhandl.) an der Anode abspielen. Im Vergleich zu den hier waltenden Verhältnissen, erläutern Vff. eingehend die Vorgänge, wie sie sich nach ihrer Auffassung bei der Elektrolyse stark alkal. Chloridlagg. abspielen. Es werden hier die Ergebnisse der Verss. von OETTEL im Sinne primärer elektrochemischer Vorgänge interpretiert. Der Hauptunterschied zwischen der Elektrolyse mit saurem und mit alkal. Elektrolyten besteht in drei Punkten: 1. ist in der alkal. Chloridlsg. im Gegensatz zur HCl von $^1/_1$-norm. Ionenkonzentration die Cl- und nicht die OH-Entladung mit wachsender Stromdichte begünstigt; 2. wird die Stromleitung ebenfalls im Gegensatz zur HCl hauptsächlich von den Hydroxylionen besorgt, und 3. findet in der alkal. Lsg. keine sekundäre Zers. der gebildeten unterchlorigen S. statt, sondern es tritt eine entgegengesetzte Rk. ein:

$$Cl_2 + 2NaOH = ClONa + ClNa + H_2O.$$

Diese Hypochloritbildung läſst sich jedoch auf der Grundlage der von den Vff. gegebenen theoretischen Erörterungen als primärer Vorgang, d. h. unabhängig von der Mitwirkung der Natronlauge betrachten als primäre Ionenaddition im Entladungsmomente. Auf dieser Grundlage lassen sich, wie Vff. näher ausführen, OETTEL's Beobachtungen leicht verstehen, wenn man nur gewisse Voraussetzungen bezüglich des relativen Verhältnisses der entladenen Cl- zu den entladenen OH-Ionen bei den von OETTEL gewählten Stromdichten macht. Auf die theoretischen Ausführungen kann hier nicht näher eingegangen werden. — Bezüglich der Einw. der Temperatur geht als besonders charakteristisch aus OETTEL's Verss. hervor, daſs beim Elektrolysieren in der Hitze die Vereinigung von Ionen im Entladungsmomente zu den Sauerstoffss. des Chlors erschwert wird. Hierdurch wächst die B. gasförmigen Sauerstoffes an, und es entsteht mehr Hypochlorit als Chlorat. — Bei der Elektrolyse der HCl konnten Vff. einen ganz analogen Einfluſs erhöhter Temperatur konstatieren. Es sinkt die Ausbeute an Chlorsäure. Diese Thatsache läſst sich nicht auf eine Zerstörung der $HClO_3$ durch die Einw. der HCl in der Hitze zurückführen, weil, wie die Verss. lehren, Chlors. in so verd. Salzs. auch beim Kochen beständig ist. Ein Teil der Chlors. wird jedenfalls, wie andere Verss. lehrten — wenigstens bei einigermaſsen höheren Konzentrationen — durch Reduktion an der Kathode zerstört; es

läfst sich aber nachweisen, dafs bei schwachen Konzentrationen dieser sekundäre Vorgang fortfällt, und dafs thatsächlich die in der Hitze gebildete Menge Chlors. eine kleinere ist, als die in der Kälte gebildete, während die O-Entw. in der Hitze erheblich gröfser ist. — Wie die Temperatursteigerung bewirkt die Vertauschung einer blanken Platinelektrode gegen eine platinierte einen Rückgang in der Menge der entstehenden Chlor-Sauerstoffss. und ein Wachsen des frei werdenden Sauerstoffes, Verhältnisse, die die Zahlen des experimentellen Teiles eingehend erläutern. Aufserdem sind natürlich die Ergebnisse der Elektrolyse in hohem Mafse abhängig von der Art der Platinierung, da sich ja die wirkliche Oberfläche der Elektrode mit jeder Modifikation der Platinierung ändert. —

Überchlors. wurde bei der Elektrolyse in der Hitze nicht beobachtet, ein Umstand, der ebenfalls mit der theoretischen Betrachtung in Einklang steht, dafs in der Hitze die B. komplexer Atomverbände erschwert ist. Vff. sind der Ansicht, dafs die B. der Überchlors. bei der Elektrolyse in der Kälte nicht wie die der unterchlorigen- und der Chlors. das unmittelbare Ergebnis einer Addition von Cl- u. OH-Ionen im Entladungsmomente ist, sondern dafs sie aus Chlors. durch Zutreten von OH-Ionen stammt. Demnach wären allein Chlors. und unterchlorige S. die primär gebildeten Prodd., und damit würde der elektrochemische Anodenvorgang identisch mit dem chemischen Umsatz zwischen Cl und Alkali in wss. Lsg. sein. Diese Identität erscheint, wenn man diese Rk. im Lichte der Ionentheorie betrachtet, thatsächlich eine logische Notwendigkeit. — Auch hier mufs auf eine Darst. der von den Vff. benutzten experimentellen Methoden verzichtet werden. (Z. anorg. Ch. **16**. 329—61. 16/4. [29/12. 97.]. Karlsruhe. Chem.-Techn. Inst. d. techn. Hochsch.) MEYER.

F. Haber, *Über Elektrolyse der Salzsäure nebst Mitteilungen über kathodische Formation von Blei. III. Mitteilung.* Diese dritte Abhandlung beschäftigt sich zunächst mit der theoretischen Klarlegung der Thatsache, dafs Platin als Anode in Salzs. und Chloriden nur angegriffen wird, wenn der Elektrolyt heifs und konz. ist. Es werden ferner im Hinblick auf das technische Interesse dieser Frage die Bedingungen eines anodischen Angriffes für Platin- u. Platin-Iridium experimentell festgestellt. Die theoretischen Erörterungen, die sich auf dem Boden der NERNST'schen Theorie bewegen, können hier nur angedeutet werden. Infolge der Neigung des Platins in HCl komplexe Ionen, $PtCl_6$, zu bilden, kann der Gehalt einer HCl an Pt-Ionen unter allen Umständen nur ein geringer sein, da letztere ja erst durch eine sekundäre Ionisation von $PtCl_6$ zustandekommen. Es gilt daher:

$$Pt \times (Cl)^6 = PtCl_6 \cdot \text{konst. und mit Annäherung}$$
$$Pt \times (Cl)^6 = \text{konst.}$$

Demgemäfs ändert sich die Konzentration der vierwertigen Platinionen mit der sechsten Potenz der Chlorionenkonzentration. Es folgt daraus, dafs bei Vermehrung der HCl der osmotische Druck der Platinionen erheblich zurückgeht. Da nun der Lösungsdruck des Platins (der zahlenmäfsig nicht bekannt ist) jedenfalls sehr klein ist, so erfordert die Überführung in den Ionenzustand auch bei sehr geringem osmotischen Druck der Platinionen in der HCl einen Arbeitsaufwand. Es besteht nun an der Anode Konkurrenz zwischen zwei Vorgängen: 1. Chlorentbindung u. 2. Lsg. von Platin. Bei verd. S. ist die Arbeitsleistung, die für die Lsg. von Pt benötigt wird, die gröfsere, d. h. es wird kein Pt gel. In konz. S. wird die Entladungsarbeit für Chlor zwar auch ein wenig erleichtert, unverhältnismäfsig mehr aber die zur Lsg. von Pt erforderliche Arbeit, nämlich entsprechend der sechsten Potenz der Änderung des Chlorionendruckes. Deshalb löst sich in konz. S. Platin. In der Hitze nimmt der osmotische Platindruck in allen Fällen ab, wobei dahingestellt bleibt, ob die Änderung der Dissociation der HCl oder die von $PtCl_6$ der Grund hierfür ist. Gleichartige Betrachtungen sind auf Gold und die anderen Platinmetalle anwendbar. —

Aus den Verss., welche die Angreifbarkeit von Platin und Platin-Iridium betrafen, ergab sich, daſs in HCl bis zur Konzentration von 30% Pt bei Zimmertemperatur nicht verändert wird, daſs in ganz konz. S. (36%) Pt merklich bei Zimmertemperatur angegriffen wird, 10%ig. Platin-Iridium aber fast ganz und 20%ig. ganz beständig ist, daſs ferner in der Nähe der Siedehitze eine 11%ige S. schon etwa ebenso stark angreift, wie eine 36%ige in der Kälte, daſs aber eine 8%ige sd. Salzs. Platin noch intakt läſst. Die Stromdichten waren bei diesen Verss. von derselben Gröſsenordnung, wie in der Technik der Kochsalzelektrolyse, für welche diese Verhältnisse, soweit sie Platinanoden verwendet, von Bedeutung sind.

Vf. behandelt zum Schluſs eine mechanische Veränderung, welche die Elektroden während der Elektrolyse erleiden, sie bedecken sich nämlich bei hohen Stromdichten mit fein verteiltem Platin, welches schlieſslich zu Boden fällt. Diese Erscheinung ist nicht auf das Platin beschränkt, sondern findet sich auch bei anderen Metallen. Beim Blei hat sie ein besonderes Interesse, weil es nämlich, wie Vf. fand, gelingt, Bleidrähte u. blanke Bleiplatten zu Schwammbleiplatten ohne Umladen mit Gleichstrom zu formieren, indem man sie als Kathoden in Schwefels. gegenüber einer Bleianode anordnet und mit sehr hohen Stromdichten arbeitet. Die blanke Oberfläche der Platte verwandelt sich dabei in eine Bleischwammschicht, welche fest auf der Unterlage haftet. (Z. anorg. Ch. **16**. 438—49. 16/4. [11/1.]. Karlsruhe. Chem.-Techn. Inst. d. techn. Hochsch.) MEYER.

F. Haber und **S. Grinberg**, *Über elektrolytische Wasserstoffsuperoxydbildung. Notizen zur Elektrolyse der Salzsäure.* In der ersten Mitteilung haben Vff. die Angabe gemacht, daſs die Elektrolyse der HCl als anodisches Prod. in untergeordneter Menge auch H_2O_2 lieferte. Der Nachweis wurde in der mit Quecksilber behufs Entfernung des Chlors geschüttelten S. durch Zusatz von Titans. (charakteristische Gelbfärbung) geführt. Neuere Verss. haben gezeigt, daſs diese kleinen Mengen H_2O_2 nicht bei der Elektrolyse, sondern beim Abfiltrieren der S. von Quecksilber durch die Einw. der Luft auf den feuchten Metallstaub entstehen. — Trotzdem lassen Vff. die Möglichkeit zu, daſs die Addition zweier Hydroxylionen unter B. von H_2O_2 ein wichtiger anodischer Prozeſs ist, daſs jedoch das H_2O_2 durch einen sekundären Prozeſs sehr schnell zerstört wird. — Dieser sekundäre Prozeſs wird vielleicht durch die „katalytische Wirkung" des Platins auf H_2O_2 hervorgerufen. Diese Wirkung illustrieren Vff. durch die Gleichung:

$$H_2O_2 + O = H_2O + O_2$$

indem sie annehmen, daſs in der Platinoberfläche Sauerstoff im atomaren Zustand gel. ist, und daſs dieser in H_2O_2-Lsgg. unter Entbindung von molekularem O in der durch die Gleichung gekennzeichneten Weise reagiert. Die Sauerstoffkonzentration in der Platinoberfläche ist dann bestimmt durch die Konkurrenz zweier Reaktionsgeschwindigkeiten, von denen die eine dem in der Gleichung dargestellten Vorgang, die andere der Lsg. und Dissociation des die Elektrode bedeckenden gasförmigen Sauerstoffes zukommt. Für jede konstant bleibende H_2O_2-Konzentration wird sich dann auch eine konstante O-Konzentration in der Platinoberfläche herausbilden und — unter der Voraussetzung, daſs der in der Elektrode gelöste atomare O das Platinpotential bestimmt — auch ein konstantes Potential. Letzteres muſs in konz. H_2O_2-Lsgg. tiefer als in verd. liegen, weil die Reaktionsgeschwindigkeit obiger Gleichung mit der H_2O_2-Konzentration wächst. Daraus folgt, daſs eine Elektrode mit schwacher „katalytischer Wirkung" positiver werden muſs, wenn die H_2O_2-Konzentration wächst, eine solche mit starker „katalytischer Wirkung" dagegen negativer. Zum Teil ist diese Ableitung schon durch Messungen von IHLE verifiziert; neue Messungen der Vff. bestätigten diese theoretischen Schlüsse durchaus. Besonders deutlich traten diese Verhältnisse bei platinierten Elektroden mit starker katalytischer Wirkung

hervor, bei denen in sauren wie in alkalischen H_2O_2-Lagg. übereinstimmend ein Sinken des Potentials beim Übergang von der verd. zur konzentrierten Lsg., u. ein Steigen beim umgekehrten Wege beobachtet wurde. (Z. anorg. Ch. **18**. 37—47. 8/10. [20/6.] Karlsruhe. Chem. Techn. Inst. der Techn. Hochsch.) MEYER.

U. Behn, *Über die spezifische Wärme einiger Metalle bei tiefen Temperaturen.* Die spezifischen Wärmen wurden mit Hilfe des Gemisches aus A. u. fester Kohlens. zwischen Zimmertemperatur und —80°, mit Hilfe von fl. Luft zwischen Zimmertemperatur und —186° bestimmt. Es haben die mittleren spezifischen Wärmen folgender Metalle die Werte:

	+100° bis +18°	+18° bis —79°	—79° bis —186°
Pb	0,0310	0,0300	0,0291
Pt	0,0324	0,0311	0,0277
Ir	0,0323	0,0303	0,0263
Pd	0,059	0,0567	0,0491
Cu	0,094	0,0883	0,0716
Ni	0,109	0,0983	0,0743
Fe	0,113	0,0999	0,0721
Al	0,22	0,195	0,153

Die spezifische Wärme nimmt also mit der Temperatur ab, u. zwar am stärksten bei den Metallen mit grofser spezifischer Wärme. Vielleicht haben bei dem absoluten Nullpunkt alle Metalle die gleiche sehr kleine spezifische Wärme. Die Atomwärmen, die bei mittlerer Temperatur bekanntlich nahezu gleich sind, zeigen demgemäfs bei tiefer Temperatur beträchtliche Unterschiede, Die mittleren Atomwärmen sind:

+100 bis + 18°	6,4	6,3	6,2	6,3	6,0	6,4	6,3	6,0
+ 18 bis — 79°	6,2	6,1	5,8	6,0	5,6	5,8	5,6	5,3
— 79° bis —186°	6,0	5,4	5,1	5,2	4,5	4,3	4,0	4,2

(WIEDEMANN's Ann. **66**. 237—44. 8/10. Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) BODL.

William Crookes, *Über das angebliche neue Gas Ätherion.* Die Beobachtungen, welche BRUSH (Chem. News **78**. 197; C. **98**. II. 1073) dazu geführt haben, die Existenz eines neuen Gases, des Ätherions, anzunehmen, deutet der Vf. dahin, dafs sie durch Wasserdampf verursacht seien. Eigentümliche Wirkungen des Wasserdampfes von sehr grofser Verdünnung im Vakuum veranlafsten den Vf. schon frühzeitig, das Verhalten des Wasserdampfes zu studieren. Es ergab sich, dafs Glasgefäfse beim Evakuieren u. energischen Trocknen immer noch eine Spur W. zurückhalten. Hat man den Wasserdampf entfernt und erhitzt das Gefäfs, so entwickelt sich von neuem Wasserdampf. Das geht bis zum F. des Glases fort. Das Spektrum des in der Hitze aus dem Glase gepumpten Gases zeigt die Wasserstofflinien und keine Linien unbekannter Herkunft. Auch die Leitfähigkeit des stark verdünnten Wasserdampfes für Wärme ist nach Verss. des Vf.'s höher, als die Leitfähigkeit von Luft oder Wasserstoff bei ähnlichen Drucken. (Chem. News **78**. 221—22. 4/11.) BODLÄNDER.

G. Hüfner, *Über die Diffusion von Gasen durch Wasser und durch Agargallerte.* Nach der Regel von EXNER, wonach sich die Diffusionskoeffizienten umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichten verhalten, berechnet sich für Ammoniak (NH_3, bez. $NH_4 \cdot OH$) jener Wert zu 2,22, bez. 1,547. Die starke Abweichung, welche J. MÜLLER (WIEDEMANN's Ann. **43**. 554; C. **91**. II. 405) fand (15,96), veranlafste den Vf. zu Verss. über die Diffusion von Ammoniak in Wasser. Nach früheren Verss. sind Hydrophanplatten (WIEDEMANN's Ann. **60**. 134), auf welche die Fll. aufgeschichtet werden, geeignet, Wasserströmungen zu verhindern. Die App., welche

der Vf. verwendete, sind in den beistehenden Figuren abgebildet. Anfänglich wurde App. 78 benutzt, bei welchem *a* die mit Millimeterteilung versehene Kapillare von 0,0723 qcm Querschnitt vorstellt, welche einerseits durch eine in eine angekittete Nickelhülse passende und das Hydrophanplättchen am Boden tragende Schraubenmutter *b* verschlossen wird und andererseits vor der Mündung in die Kugel *k* einen Schwanzhahn *c* trägt. Das an die Kugel angeschlossene Manometerrohr *m*, von 1,313 qcm Weite, trägt ebenfalls einen Schwanzhahn *d* und ist mit Millimeterteilung versehen. Bei Anstellung der Verss. wurde *m* bis zur Bohrung von *c* mit Hg gefüllt, von *c* aus ein rascher Strom NH_3 aus einer stählernen Flasche durchgeleitet u. schliefslich das in wss. Ammoniak tauchende Ende von *a* durch *b* verschlossen, so dafs noch eine 20—40 mm hohe, auf dem Hydrophanplättchen ruhende Flüssig-

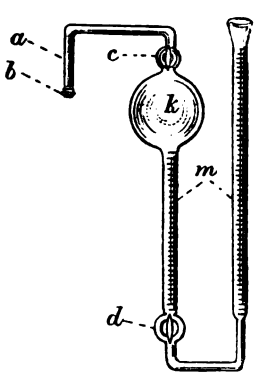


Fig. 78.

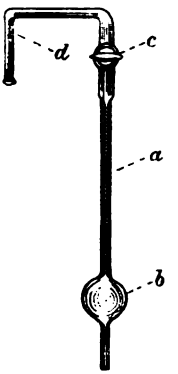


Fig. 79.

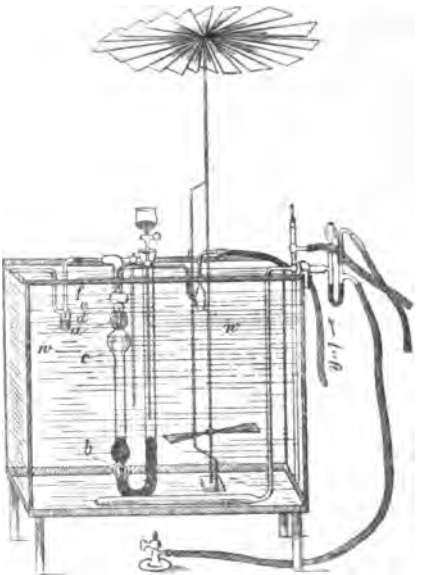


Fig. 80.

keitsschicht darin blieb. Durch Ablassen des Hg in *m* durch *d* konnte dieser Teil mit angemessenen Mengen NH_3-Gas gefüllt werden. Beim Einbringen in den in Fig. 80 dargestellten Behälter blieb die Kapillare *a* aufserhalb desselben und durch die Einrichtung, dafs dieselbe von einem kontinuierlich laufenden Wasserstrom von konstanter Temperatur umflossen wurde, blieb die Sättigung des W. aufserhalb der Platte auf Null. Der App. 79 unterscheidet sich nicht wesentlich. Derselbe gelangte wegen der langsamen Diffusion des NH_3 und wegen der Schwierigkeit, den Druck in *m* gleich dem äufseren Druck zu halten, zur Verwendung. *a*, das Rohr zur Aufnahme des NH_3, ist etwa nur doppelt so weit, als die Kapillare *d*, *c* ist ein Zweiweghahn, *b* eine an *a* angeschmolzene Kugel von 25 ccm Inhalt zur Aufnahme gröfserer Gasmengen. — Der Diffusionswiderstand des Hydrophanplättchens konnte aus zwei bei gleicher Temperatur mit verschiedenen Höhen der Flüssigkeitsschicht angestellten Verss. bestimmt und bei Ermittelung des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt werden. Die Koeffizienten, die sich bei verschiedenen Temperaturen ergeben, sind:

Temperatur	8°	10,6°	10,8°	13,9°	15°
Koeffizient	0,93	0,99	1,004	1,052	1,106.

Von Wasserstoff wurden die Diffusionskoeffizienten, jedoch bei Anwendung 2% Agargallerte, bestimmt. Hierbei wurde der im Thermostat, Fig. 80, angebrachte App. verwendet. Der U-förmig gebogene Teil dient zur Füllung mit Hg, der zwischen den Zweiweghähnen *a* und *b* befindliche u. mit Millimeterteilung versehene Schenkel zur Aufnahme des Gases. *c* ist eine Erweiterung, in *d* wird der Agarpfropfen gebracht. Zur Befestigung desselben ist *d* bei *e* erweitert. *f* ist ein Kautschukstopfen am Ende von *d*, mit geeigneter Vorrichtung zur Verhütung des Eintrocknens des Agarpfropfens durch Vorbeileiten von Luft, welche vor dem Eintritt in *d* und nach dem Austritt mit W. gefüllte Waschflaschen passiert. — Die erhaltenen Werte sind für H: bei 10° = 3,75, für CO_2 bei 10,25° = 1,264, bei 20,4° = 1,542 und α, der nach der Gleichung: $k_t = k_0 \cdot (1 + \alpha t)^2$ berechnete Temperaturkoeffizient = 0,010295.

Der Vers., mit Zugrundelegung des Wertes für CO_2 nach VOIGTLÄNDER's Werten von *k* (Z. physik. Ch. **3**. 316; C. **89**. I. 737) die Molekulargewichte aus den Diffusionskoeffizienten zu berechnen, ergiebt Werte, die Aggregaten von Molekülen entsprechen würden. Für Ammoniak berechnet sich $70 = 2 \times NH_4 \cdot OH$. Bei den Hydroxyden der Alkalien und Erdalkalien nehmen die Koeffizienten mit abnehmendem Molekulargewicht ab, anstatt zu. (Z. physik. Ch. **27**. 227—49. 28/10. [Juni]. Tübingen.)
BÖTTGER.

Anorganische Chemie.

Armand Gautier, *Vorläufige Notiz über das Vorkommen von freiem Wasserstoff in der atmosphärischen Luft.* In der Luft sind wechselnde Mengen brennbarer, kohlenstoffhaltiger Gase enthalten. Die Luft auf hohen Bergen oder auf dem Meer enthält nur Spuren davon, während in der Stadtluft verhältnismäfsig reichliche Mengen vorkommen. Die Luft auf dem Meer enthält so wenig, dafs beim Leiten von 100 l kohlensäurefreier Luft über eine 25 cm lange Kupferoxydschicht nur 0,0001 g CO_2 bei der Verbrennung des in der Luft enthaltenen kohlenstoffhaltigen Gases entstand. Dagegen fand Vf., dafs in der Luft auf dem Meer und im allgemeinen in reiner Luft eine fast konstante Menge *Wasserstoff* vorkommt: 100 l Luft ergaben ca. 11 bis 18 ccm, also ungefähr $^{1,5}/_{10\,000}$ des Volums. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 693—94. [7/11.*].)
HESSE.

Th. Curtius u. **J. Rissom**, *Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff* N_3H. Als Ausgangsmaterial für diese Unterss. diente das gefahrlos darzustellende Stickstoffammonium oder das aus den Mutterlaugen erhaltene Stickstoffblei. I. Über wss. Stickstoffwasserstoff. Zur Darst. bringt man am besten Stickstoffblei mit W. aufgeschlämmt in das Destillationsgefäfs und destilliert mit verd. Schwefels. (1 Teil auf 20—30 Teile W.) aus dem Ölbade. Hierbei, wie überhaupt beim Erhitzen mit mäfsig verd. Mineralss. wird Stickstoffwasserstoff langsam zers. Der gröfste Teil des Stickstoffes wird als Gas abgespalten, ein Teil bildet mit dem Wasserstoff Ammoniak, dagegen keine Spur von Hydroxylamin oder Hydrazin. Durch Kochen mit reinem W. wird N_3H nicht zers. und ist auch in wss. Lsg. vollkommen haltbar. Beim Destillieren geht mit dem ersten Viertel der Fl. fast die ganze Menge N_3H über. II. Über Stickstoffmetalle. Aus den Lsgg. von freiem N_3H oder von l. Stickstoffmetallen werden gefällt N_3Ag, N_3Hg, N_6Pb, N_3Tl und N_6Cu. Mit Ausnahme des Stickstoffkupfers, das ein wl. braunrotes Salz darstellt, stimmen sie in der Löslichkeit mit den betreffenden Halogenmetallen überein. Viele Metalle lösen sich in wss. N_3H-Lsg. unter Wasserstoffentwickelung auf, z. B. Zn, Fe, Cd und Mg. Die Lsgg. zers. sich entweder beim Eindampfen oder geben basische Salze. Die

Stickstoffmetalle können aus den frischgefällten Hydroxyden und Carbonaten oder aus Stickstoffbarium und Metallsulfaten bereitet werden. Der Nachweis und die Bestimmung des Stickstoffes in den Stickstoffmetallen kann selbst bei den sehr explosiven Salzen nach der DUMAS'schen Methode durch Verbrennen im Kohlensäurestrom ausgeführt werden. Man kann jedoch auch eine gewogene Menge der Stickstoffmetalle mit verd. Schwefels. destillieren und die Stickstoffwasserstoffs. im Destillat, das in überschüssiger $^1/_{10}$ Normalkalilauge aufgefangen wird, mit Phenolphtaleïn und $^1/_{10}$ Normalsalzs. titrierten. Die Metallbestimmungen werden am besten mit dem schwefelsauren Rückstand der soeben beschriebenen Methode ausgeführt. Die l. Stickstoffalkalien und -erdalkalien, nicht aber die freien S., greifen die Glasgefäße stark an. Man arbeite daher mit diesen Verbb. in Platingefäßen.

Azide der Stickstoffalkalien und Stickstoffalkalierdmetalle. *Stickstoffammonium* N_4H_4 schmilzt bei 160°, und beginnt bei derselben Temperatur zu sieden und zu sublimieren. Stickstoffammonium ist schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst aus der Lsg. außerordentlich flüchtig. Seine Dämpfe sind sehr giftig. Die Bestimmung der Dampfdichte des Stickstoffammoniums in der Barometerleere und bei 100° ergab die halbe Dampfdichte entsprechend der vollkommenen Dissociation des Körpers. Die Vff. beschreiben ferner das Spektrum und die krystallographischen Eigenschaften des Salzes. (Krystallsystem anscheinend rhombisch). *Stickstofflithium* N_3Li. Farblose, spießförmige, häufig fächerförmig gruppierte, anisotrope Krystalle. In 100 Teilen W. lösen sich bei 10° 36,12 Teile, bei 16° 66,41 Teile; in 100 Teilen absolutem A. bei 16° 20,26 Teile unl. in Ä. Hygroskopisch und zerfließlich. Explodiert beim Erhitzen mit karmoisinrotem Licht. *Stickstoffnatrium*, N_3Na. Hexagonale Krystalle. Optisch positiv mit starker einaxiger Doppelbrechung. In 100 Teilen W. lösen sich bei 17° 41,7 Teile, in absolutem A. bei 16° 0,3153 Teile unl. in Ä. Verpufft bei hoher Teperatur schwach mit glänzend gelbem Licht. *Stickstoffkalium*, N_3K. Quadratische Krystalle in treppenförmigen Schichten. In 100 Teilen W. lösen sich bei 17° 49,6 Teile, in 100 Teilen A. bei 16° 0,1375 Teile unl. in Ä. Verpufft und verbrennt mit rötlichblauem Licht. *Stickstoffrubidium*, N_3Rb. Optisch einaxige, negative, stark doppelbrechende Krystalle des quadratischen Systems. In 100 Teilen W. lösen sich bei 17° 114,1 Teile, in 100 Teilen A. bei 16° 0,182 Teile unl. in Ä. Etwas hygroskopisch. Verpufft mit violettem Licht. F. ca. 330—340°. *Stickstoffcäsium*, N_3Cs. Undeutliche, rechtwinklige Krystalle. Zerfließlich, unl. in Ä. In 100 Teilen W. lösen sich bei 0° 224,2 Teile, bei 16° 307,4 Teile, in 100 Teilen A. bei 16° 1,0366 Teile. F. 310—318°. *Stickstoffthallium*, N_3Tl. Durchsichtige, gelbliche, glänzende, quadratische Blätter, die treppenförmig übereinander gelagert sind. Tetragonal; unl. in absolutem A. und Ä. In 100 Teilen W. lösen sich bei 16° 0,3 Teile. *Stickstoffcalcium*, CaN_6. Farblose, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems, unl. in Ä. Stark zerfließlich. In 100 Teilen W. lösen sich bei 15,2° 45 Teile, in Teilen A. bei 16° 0,211 Teile. *Stickstoffstrontium*, SrN_6. Flimmernde Blättchen. Hygroskopisch. In 100 Teilen W. lösen sich bei 16° 45,83 Teile, in 100 Teilen A. 0,095 Teile. Versprüht bei 194—196° mit rotem Licht. *Stickstoffbarium*, BaN_6. Nadeln oder Prismen des rhombischen Systems. Enthält, entgegen anderen Angaben, niemals Krystallw. 100 Teile W. lösen bei 17° 17,3 Teile, 100 Teile A. bei 16° 0,0172 Teile. Verpufft bei 217—221° mit grünem Licht. Beim längerem Erhitzen der Stickstoffmetalle auf Temperaturen unterhalb des Explosionspunktes zers. sich dieselben in Stickstoff und reines Metall. Andersartige Stickstoffverbb. der Metalle entstehen nicht.

Azide der wichtigsten Repräsentanten der übrigen Familien der Elemente. *Stickstoffdiammonium*, $N_3N_3H_5$, schmilzt bei 65°. Bei 108° lebhafte Gasentwickelung. *Stickstoffmagnesium* und *Stickstoffberyllium* konnten nicht rein erhalten werden. *Basisches Stickstoffzink*, $Zn(OH)N_3$ (?) entsteht beim Eindampfen der

Lsgg. von N_6Zn. Undeutliche anisotrope Krystalle, swl. in W. *Basisches Stickstoffmangan*, $Mn(OH)N_6$, entsteht ganz analog. Pulverig und nicht umkrystallisierbar. *Stickstoffkadmium*, CdN_6, bildet tafelförmige, optisch zweiaxige Kryställchen. *Pyridinkadmiumazid*, $(C_5H_5N)_2N_6Cd$, fällt beim Versetzen einer wss. Stickstoffkadmiumlsg. mit der berechneten Menge Pyridin. Farblose, grobkörnige Krystalle. *Stickstoffkupfer*, CuN_6, entsteht sowohl beim Fällen einer Kupfersulfatlsg. mit Stickstoffnatriumlsg. als auch aus metallischem Kupfer und N_3H. Die B. des tiefrotbraunen Nd.'s in $CuSO_4$-Lsg. ist eine charakteristische Rk. auf l. Stickstoffmetalle und Cuprisalze. Braune, drusenförmig angeordnete, anisotrope Säulen mit $^1/_2$ oder 1 Mol. Krystallw. Äufserst explosiv.

Aluminium wird von N_3H kaum angegriffen. Beim Zusatz von Stickstoffnatriumlsg. zu Aluminiumsulfatlsg. fällt Thonerdehydrat. In Chromalaunlsg. entsteht durch Stickstoffnatriumlsg. kein Nd. Frisch gefälltes Chromhydroxyd löst sich in N_3H, und das zunächst gebildete CrN_9 ist auch beim Kochen der Lsg. beständig, zers. sich jedoch beim Eindampfen zur Trockne. Versetzt man Eisenammoniumsulfatlsg. mit Stickstoffnatrium, so bleibt die Fl. zunächst farblos. Beim Kochen scheidet sich eine hellgelbe Verb. ab, die fast unl. in verd. Schwefels. ist und beim Destillieren keinen N_3H liefert. Die farblose Lsg. des zunächst gebildeten Ferroazids wird beim Schütteln mit Luft tief blutrot, ebenso die beim Lösen von metallischem Eisen in N_3H entstehende Lsg. Dieselbe tiefrote Färbung entsteht sofort beim Zusatz von Fe_2Cl_6 zu Stickstoffnatriumlsg. Charakteristische Rk. für N_3H und Ferrisalze. Aus der roten Lsg. fällt beim Kochen alles Eisen als Hydroxyd aus, und die Fl. wird farblos. Auch in der Kälte scheidet Ferriazidlsg. einen Nd. aus, der jedoch noch basische Eisenazide enthält. Zinn löst sich in N_3H unter Ausscheidung einer weifsen Verb. Aus Lsgg. von Zinnsalzen fällen Lsgg. von Stickstoffmetallen ein Gemenge von basischen Zinnaziden und Zinnhydroxyd.

Basisches Stickstoffnickel, $Ni(OH)N_6$(?) fällt der Lsg. vom Nickelsulfat und Stickstoffnatrium beim Kochen aus. Löst man Nickelcarbonat in N_3H auf und dunstet im Vakuum ein, so entsteht ein Gemenge von normalem und basischem Azid. *Basisches Stickstoffkobalt*, $Co(OH)N_6$, das beim Eindunsten einer Lsg. von Kobaltkarbonat in N_3H entsteht, enthält auch etwas CoN_6 beigemengt. *Stickstoffkobaltkalium*, CoN_6KN_3. Fällt beim Mischen der Lsg. berechneter Mengen beider Komponenten als hellblaues, krystallinisches Salz aus. Seidenglänzende Nadeln, zll. in W. mit hellrosenroter Farbe. Beim Kochen der Lsg. scheidet sich CoN_5OH aus. *Stickstoffkobaltammonium*, $CoN_6N_4H_4$, entsteht analog. Hellblau und krystallinisch. *Stickstoffnickelkalium* NiN_6, N_3K(?) bildet sich als hellgrüner krystallinischer Nd. in gleicher Weise. Die Doppelsalze entsprechen in ihrer Zus. den Chlorverbb. R'Cl, $R'Cl + 6H_2O$, sind jedoch wasserfrei. Schwerlösliche Platin- oder Golddoppelsalze konnten nicht erhalten werden. Die beim Eindunsten der Lsgg. erhaltenen Salze explodieren mit beispielloser Heftigkeit.

Allgemeine Betrachtungen über die Stickstoffmetalle und deren Beziehungen zu den Halogenmetallen. Im Anschluſs an die vorstehend referierten experimentellen Ergebnisse stellen die Vff. hier verschiedene Regelmäſsigkeiten in bezug auf krystallographisches Verhalten, Löslichkeit und Explosionsfähigkeit fest. Bezüglich dieser theoretischen Betrachtungen, sowie der ausführlichen krystallographischen Beschreibungen einzelner Salze muſs auf das Original verwiesen werden. Besonders charakteristisch für die Metallazide ist, daſs dieselben sämtlich wasserfrei krystallisieren und beim Erhitzen stets reines Metall zurücklassen. Man kann so sehr gut kleine Mengen Cäsium, Rubidium, sowie Barium, Strontium und Calcium darstellen. (J. pr. [2] **58**. 261—309. Februar. [28/10.] Bonn.) POSNER.

Henri Moissan, *Darstellung von Lithiumammonium, Calciumammonium, Lithiumamid und Calciumamid.* Läfst man in einer auf —50° abgekühlten Röhre flüssiges NH_3 auf Ca oder Li einwirken, so entsteht eine intensiv blaugefärbte Lsg. mit braunrotem Reflex. NH_3 wirkt also auf die beiden Metalle in ähnlicher Weise, wie auf K und Na ein. Die Einw. von NH_3 auf diese vier Metalle wurde im allgemeinen in folgender Weise untersucht. Das glänzende Metall befand sich in einem U-Rohr. Das eine Ende dieses Rohres war ausgezogen, das andere stand in Verb. mit einem NH_3-App. Mit Hilfe von vier Ableitungsrohren wurde dasselbe NH_3-Gas gleichzeitig durch die vier U-Rohre mit den vier Metallen geleitet. Die Rohre konnten bis 100° erhitzt u. auf —75° abgekühlt werden. Es ergab sich nun, dafs *Lithium* bei +70° unter Verflüssigung, *Calcium* bei +20° ohne Verflüssigung, *Kalium* bei —2° unter Verflüssigung und *Natrium* bei —20° unter Verflüssigung vom NH_3 angegriffen wurde. Die angegebenen Zahlen bedeuten die oberen Temperaturgrenzen, bei welchen die Metalle angegriffen werden und gleichzeitig auch die Zersetzungstemperaturen der Metallammoniumverbb. in einem NH_3-Strom. Vf. hat auch die umgekehrten Verss., die Metallammoniumverbb. darzustellen und allmählich zu erwärmen, angestellt. Es zeigte sich hierbei, dafs das Natriumammonium bei —20°, das Kaliumammonium bei —2° unter B. von NH_3 zers. werden, während *Calciumammonium* u. *Lithiumammonium* bei gewöhnlicher Temperatur beständige Verbb. sind. — Bei —80° werden die Metalle von festem NH_3 nicht angegriffen, aber sobald die Verflüssigung eintritt, bildet sich das Metallammonium, dessen B. je nach der bei der Rk. entstehenden Wärme fortschreitet.

Lithiumammonium. Das zum Ausgangsmaterial dienende Li wurde nach dem Verf. von Güntz gewonnen. Beim Überleiten von NH_3 wird letzteres absorbiert; wenn die Absorption aufhört, wird das Rohr schnell auf +70° erhitzt. Der Überschufs des NH_3 entweicht dann, und es verbleibt ein fester, braunrot gefärbter, an der Luft Feuer fangender Körper zurück. Die bei Einw. von flüssigem NH_3 auf Li entstehende dunkelblaue Fl. wird bei allmählicher Erhöhung der Temperatur immer dicker und nimmt eine braunrote Färbung an. Nach 24 Stdn. ist die Zus. der Verb. konstant, dieselbe entspricht der Formel $Li(NH_3)_3$. Das feste Lithiumammonium hat die Formel $LiNH_3$. Bei Einw. von W. zers. das Lithiumammonium sich nach der Gleichung:

$$NH_3Li + H_2O = NH_3 + LiOH + H.$$

In flüssigem NH_3 ist das Lithiumammonium weniger l., als das Natrammonium, es verwandelt sich in ammoniakal. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen auf +65 bis +80° schnell in *Lithiumamid*, $LiNH_2$, glänzende, durchsichtige Krystalle, swl. in flüssigem NH_3, zers. durch W. Beim Erhitzen von festem, kryst. Lithiumammonium auf +50—60° im Vakuum entwickelt sich NH_3, u. es bleibt kryst. Li zurück. Evakuiert man ein Gefäfs, in welchem sich Lithiumammonium bei gewöhnlicher Temperatur befindet, langsam, so zersetzt sich das Lithiumammonium, und es entsteht ein Gemenge von Li mit Lithiumamid.

Calciumammonium, $Ca(NH_3)_4$, entsteht bei +15°, wenn NH_3 über das Metall geleitet wird, unter grofser Temperaturerhöhung. An der Luft fängt das Calciumammonium Feuer (schöner Vorlesungsversuch!). Mit flüssigem NH_3 bildet das Calciumammonium eine pastenförmige M. unter Fixierung von NH_3. Die entstehende Verb. ist swl. in flüssigem NH_3. Bei gewöhnlicher Temperatur zers. sich das Calciumammonium allein oder in Ggw. von flüssigem NH_3 unter B. von *Calciumamid*, $Ca(NH_2)_2$, durchsichtige Krystalle.

Moissan macht ferner zu dieser Abhandlung noch die Bemerkung, dafs **Güntz** nach brieflicher Mitteilung an ihn gleichfalls Calcium- und Lithiumammonium dargestellt hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 685—93. [7/11.*].) Hesse.

A. Gawalowski, *Aufarbeitung der Molybdänrückstände.* Das Ammoniumphosphomolybdat wird auf einem Filter gesammelt, mit W. ausgelaugt u. auf der Pumpe abgesaugt. Hierbei bedient man sich vorteilhaft des Porzellantrichters nach Büchner oder Hersch. Den noch feuchten Nd. l. man in Salmiakgeist, filtriert nach einem Tage, versetzt das Filtrat mit $MgSO_4$-Lsg., der etwas $MgCl_2$, NH_4Cl und NH_3 zugesetzt wurde, und läfst 36—48 Stdn. stehen. Darauf fügt man Ammoniumsesquicarbonat hinzu, läfst wieder 1—2 Tage stehen und filtriert abermals. Aus der Lsg. krystallisiert Ammoniummolybdat aus. Man kann das Filtrat auch bei Ggw. von überschüssiger HNO_3 zur Bestimmung der Phosphors. wieder direkt verwenden. Das im ersteren Falle auskrystallisierte Ammoniummolybdat läfst sich auf Molybdänreagens in bekannter Weise mit Salpeters. verarbeiten. In W. allein gelöst, giebt das Ammoniumsalz ein gutes Reagens auf Glucose in saccharosehaltigem Sirup etc. ab. (Österr. Chemiker-Ztg. **1**. 385. 1/11.) Proskauer.

Organische Chemie.

G. Schroeter, *Beiträge zur Chemie des Acetylens. Erste Abhandlung. Über die Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure.* Leitet man Acetylen in w. rauch. H_2SO_4 mit 50% Anhydridgehalt ein und regelt den Gasstrom so, dafs die Temperatur nicht unter 30—40° sinkt, so werden von 200 g S. ca. 10—12 g Acetylen gut absorbiert. Durch Verdünnen mit W. u. Neutralisieren mit $BaCO_3$ lassen sich folgende drei Einwirkungsprodukte isolieren: *Methionsäure (Methylendisulfosäure)*, $CH_2(SO_3H)_2$. Das Ba-Salz dieser S., $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$, irisierende Blättchen oder Tafeln, wird erhalten, wenn man den beim Neutralisieren mit $BaCO_3$ entstehenden, im wesentlichen aus $BaSO_4$ bestehenden Nd. mit viel h. W. extrahiert. Läfst man Jodalkyle auf das Ag-Salz der Methions. einwirken, so entsteht ein brennbares Gas, vielleicht nach den Gleichungen:

$$CH_2(SO_3Ag)_2 + 2C_2H_5J = CH_2(SO_3H)_2 + 2AgJ + 2C_2H_4,$$
$$CH_2(SO_3Ag)_2 + 2CH_3J = CH_2(SO_3H)_2 + 2AgJ + C_2H_4.$$

Ester wurden auch bei Ausschlufs von Feuchtigkeit nicht gewonnen. Die Ausbeute an Methions. bei obiger Rk. ist gering, wenn grofse Erwärmung und bei dem Zusatz von $BaCO_3$ alkal. Rk. vermieden wird. Giebt man Barythydrat in der Wärme hinzu, so wird die Ausbeute an methionsaurem Baryt sehr gesteigert. Aufserdem entsteht *Ameisensäure.* Diese wird im wesentlichen neben Methions. erhalten, wenn das mit W. verd. Reaktionsprod. mit Baryt oder Kalkmilch gekocht wird. In dem Nd. ist methionsaurer, in Lsg. ameisensaurer Kalk enthalten.

Sowohl die Methions., wie die Ameisens. sind Spaltungsprodd. des Hauptreaktionsprod. der *Acetaldehyddisulfosäure*, $OCH \cdot CH(SO_3H)_2$. Das Ba-Salz dieser S., $CHO \cdot CH(SO_3)_2Ba + 2H_2O$, scheidet sich beim Stehen der vom $BaSO_4$ u. methionsaurem Ba abfiltrierten Lauge aus, Nadeln, l. in 9 Tln. h. W., zers. bei 130°. Beim Versetzen der wss. Lsg. des Ba-Salzes mit NH_3 entsteht das basische Ba-Salz, $[OCH \cdot CH \cdot (SO_3)_2Ba]_2BaO + 4H_2O$, wahrscheinlich in der Weise, dafs sich zuerst das Ammoniumsalz des oxymethylenmethionsauren Ba bildet, welches dann nach der Gleichung:

$$2Ba(SO_3)_2 \cdot C : CH(ONH_4) = [Ba(SO_3)_2 \cdot C : CHO]_2Ba + (NH_4SO_3)_2 \cdot C : CH(ONH_4)$$

zerfällt. — K-Salz der Acetaldehyddisulfos., $(KSO_3)_2 \cdot CH \cdot CHO + H_2O$, wl. in W., giebt beim Versetzen mit K-Disulfit ein neues, schwerer l. K-Salz von der Formel $\begin{matrix} HO \\ KO_3S \end{matrix}\!>\!CH\!-\!CH\!<\!\begin{matrix} SO_3K \\ SO_3K \end{matrix} + H_2O$, welches unzweifelhaft mit der von Rathke (Liebig's Ann. **161**. 154) bei Einwirkung von schwefligsaurem K auf CCl_4 ent-

haltende Körper gewonnenen Substanz identisch ist. — Bei einstündigem Kochen von aldehyddisulfosaurem Ba mit Barytwasser entsteht fast die theoretische Menge von methionsaurem Ba. Hierdurch erklärt sich die oben angegebene Beobachtung, daſs beim Neutralisieren der Reaktionsflüssigkeit in der Wärme etc. die Ausbeute an methionsaurem Ba steigt. — Na-Salz der Acetaldehyddisulfosäure, $CHO \cdot CH(SO_3Na)_2 + H_2O$, leichter l. als K- und Ba-Salz. Ag- u. Cu- u. neutrales Pb-Salz sind ebenfalls ll., das mit basischem Pb-Acetat ausgefällte basische Pb-Salz, $OCH \cdot CH<^{SO_3Pb}_{SO_3Pb}>O$, ist unlöslich. — Die freie *Acetaldehyddisulfosäure* ist ein hellgelber Sirup, l. in A.

Acetaldoximdisulfosäure, $HON : CH \cdot CH(SO_3H)_2$, aus K-Salz u. Hydroxylaminchlorhydrat als K-Salz, $HON : CH \cdot CH(SO_3K)_2 + H_2O$, gewonnen, glasglänzende Krystalle, wl. in W. — Ba-Salz der *Acetaldehydhydrazondisulfosäure*, $C_2H_3N_2S_2O_6Ba + 3H_2O$, aus Ba-Salz der Acetaldehyddisulfons. durch Zusatz einer essigsauren Lsg. von Phenylhydrazin gewonnen, Blättchen (aus h. W.), wl. in W., zers. bei 100°. — Ba-Salz der *Acetalazintetrasulfosäure*, $Ba(SO_3)_2CH \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot CH(SO_3)_2Ba + 6H_2O$, swl. in W. — Bei der Einw. von Hydrazinsulfat auf das Ba-Salz der Acetaldehyddisulfos. entsteht das Hydrazinsalz der Acetalazintetrasulfos., $C_4H_{16}N_6 \cdot S_4O_{12} + 2H_2O$, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3N_2H_4(HSO_3)_2 \cdot CH \cdot CHO = 2H_2O + (SO_3H)_2 \cdot CH \cdot CHO + N_2H_4 \cdot (SO_3H)_2CH \cdot CH \cdot N \cdot N : CH \cdot CH(SO_3H)_2 \cdot N_2H_4.$$

Bei der Einw. von Semicarbazid auf Kaliumacetaldehyddisulfonat wurde kein Semicarbazon, sondern das K-Salz der Acetalazintetrasulfos., $N_2[CH \cdot CH(SO_3K)_2]_2 + 2H_2O$, erhalten.

Als drittes Reaktionsprod. der Einw. von H_2SO_4 auf Acetylen werden aus den Mutterlaugen des Ba-Salzes der Acetaldehyddisulfos. noch *Sulfate der Acetaldehyddisulfosäure* isoliert, deren Ba-Salze ein in seiner Zus. wechselndes Pulver, ll. in W. mit Hinterlassung eines Rückstandes, unl. in A., sind.

Der Verlauf der Einw. des Acetylens auf H_2SO_4 läſst sich in folgender Weise darlegen. Durch Anlagerung von 2 Mol. Pyroschwefels. an Acetylen entsteht ein Disulfat der Acetaldehyddisulfos.:

$$CH \equiv CH + 2HO_3S \cdot O \cdot SO_3H = \frac{HSO_3}{HSO_3}>CH-CH<\frac{OSO_3H}{OSO_3H}.$$

Dieses wird durch überschüssige S. unter B. von Methionsäure:

$$\frac{SO_3H}{SO_3H}>CH-CH<\frac{OSO_3H}{OSO_3H} = \frac{HSO_3}{HSO_3}>CH_2 + CO + H_2SO_4 + SO_3$$

zerlegt, während beim Verdünnen mit W. unter Abspaltung von H_2SO_4 Acetaldehyddisulfos. entsteht:

$$\frac{HO_3S}{HO_3S}>CH \cdot CH<\frac{OSO_3H}{OSO_3H} + H_2O = \frac{HO_3S}{HO_3S}>CH \cdot CHO + 2H_2SO_4.$$

Wird ein Teil des Disulfats nicht völlig gespalten, so bilden sich die Sulfate der Formel:

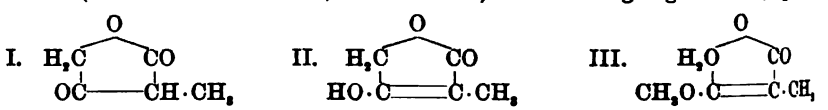
$$(SO_3H)_2 \cdot CH \cdot CH<^{O \cdot SO_2 \cdot O}_{OH\ \ HO}>CH \cdot CH<^{HSO_3}_{HSO_3} \text{ und } (HSO_3)_2 \cdot CH \cdot CH<^{O \cdot SO_3H}_{OH}.$$

(Liebig's Ann. **303**. 114—32. 10/11. [26/9.] Bonn. Univ.-Lab.) Hesse.

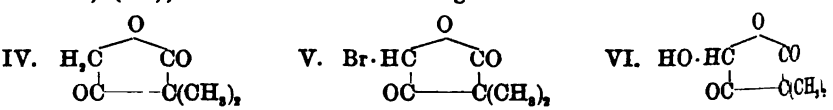
H. Copaux, *Beitrag zum Studium der Borsäureester. Eigenschaften des Borsäuretriäthylesters.* Der Borsäuretriäthylester, $BO_3(C_2H_5)_3$, wird am besten durch 24-stünd. Erhitzen von B_2O_3 mit absol. A. auf 120° im Autoklaven dargestellt, farblose Fl., Kp. 119,5°, D^0. 0,887, verbrennt mit grüner Flamme. Beim Einleiten von Cl werden 5 Atome Cl fixiert, es entsteht bei dieser Rk. eine Verb., welche beim

Verseifen mit KOH *Trichloräther*, $CHCl_2 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$, hellgelbe, an der Luft rauchende Fl., Kp. 155—158°, giebt. — Na-Äthylat wirkt auf Borsäuretriäthylester unter B. der *Verbindung* $BO_3(C_2H_5)_3 + C_2H_5ONa$ ein, weifse, krystallinische M. sll. in W. unter Zers. Die Verb. ist kein einfaches Additionsprod., da sie bis 20° ohne B. von Borsäureäthylester erhitzt werden kann, u. beim Erhitzen mit C_2H_5J auf 142° (Rohr) nicht reagiert. Wahrscheinlich enthält die Verb. der Formel $Na—B{\equiv}(OC_2H_5)_4$ gemäfs ein fünfwertiges Boratom. — Bei Einw. von geschm. NaOH oder Baryt in alkoh. Lsg. auf den Borsäuretriäthylester entstehen Verbb., welche gegen C_2H_5J beständig sind. — Der Borsäuretriäthylester verliert leicht OC_2H_5 unter B. des Monoäthylesters. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 719—22. [7/11.*] Paris. Ecole de Physique et de Chimie de la Ville.) HESSE.

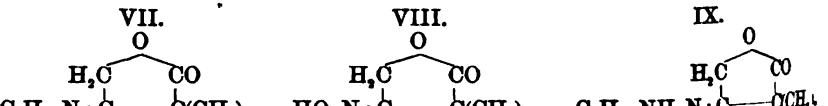
M. Conrad u. **R. Gast**, *Über die Konstitution der Tetrinsäure und das Lakton der γ-Oxydimethylacetessigsäure.* Für die von DEMARÇAY (Ann. Chim. Phys. [5] **20**. 451) aus Brommethylacetessigester zuerst erhaltenen *Tetrinsäure*, $C_4H_6O_3$, kommen die tautomeren Formeln I. u. II. in Betracht; für letztere, die in neuerer Zeit von BREDT (LIEBIG's Ann. **256**. 318; C. **90**. I. 592) u. FREER (Amer. Chem. J. **13**. 306; Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 662; C. **91**. II. 116) befürwortet u. besonders auch von WOLFF (LIEBIG's Ann. **291**. 226; C. **96**. I. 1263) in Betracht gezogen wurde, sprechen



auch die Resultate der vorliegenden Arbeit. — Durch Erhitzen des Ag-Salzes mit CH_3J in Bzl. ergiebt die Tetrins. — nach Formel II. also das *Lakton der α-Methyl-β-dioxycrotonsäure*, $HO \cdot CH_2 \cdot C(OH) : C(CH_3) \cdot COOH$, — den *Methylester* III. als farblose Fl. vom Kp. 215—220°, die mit Phenylhydrazin u. Hydroxylamin nicht reagiert und von Salzs. leicht verseift wird. — Von der Tetrins. unterscheidet sich wesentlich das *Lakton der γ-Oxy-α-dimethylacetessigsäure (Lakton der 2,2-Dimethyl-3-butanon-4-olsäure)* (IV.), das sich beim monatelangen Aufbewahren aus dem *Acetal des γ-*



Oxydimethylacetessigesters (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 856; C. **97**. I. 1015) durch Abspaltung von Methylacetat bildet; besonders der Umstand, dafs diese Verb., welche das Homologe einer Tetrins. der Formel I. ist, um 80° höher siedet, als die Tetrins. selbst, spricht dafür, dafs die Tetrins. abweichend, d. h. gemäfs II., konstituiert ist. — Das Lakton IV. ist ein farbloses Öl, D_{15}^{18}. 1,147, Kp. 208—210°; färbt sich nicht mit $FeCl_3$; wird von Alkalien beim Erwärmen durch Abspaltung von



CO_2 zers.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., sowie FEHLING'sche Fl. — Wird von Br in CCl_4-Lsg. bei 60° in das ölige *Monobromsubstitutionsprodukt* V. übergeführt, das sich mit W. unter B. des *Laktons der Dioxyacetyldimethylessigsäure* (VI.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 857; C. **97**. I. 1015) umsetzt. — *Anilidoverbindung* (VII.) des Laktons IV. wird durch 15 Minuten langes Erhitzen äquimolekularer Mengen Lakton und Anilin auf 150° erhalten; rautenförmige, derbe Krystalle aus Holzgeist, F. 88°,

Kp. 300—310° unter Verbreitung eines isocyanphenylähnlichen Geruches; spaltet leicht Anilin ab. — *Oxim* (VIII.), krystallinische M. aus W., F. 134°; ll. in A., Ä., sd. W., Bzl. — *Phenylhydrazon* (IX.), krystallinisch, F. 131°; ll. in Ä., wl. in PAe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2726—31. 14/11. [31/10.] Lab. der kgl. Forstlehranstalt. Aschaffenburg.) STELZNER.

Max Guthzeit, *Über Tautomerieformen des Isakonitsäureesters (ω_2-Δ-ω_1-Propentricarbonsäureesters) und (als vorläufige Mitteilung) auch des Dicarboxylglutakonsäureesters (ω_2-Δ-ω_2'-Propentetracarbonsäureesters).* Den *Isakonitsäureester*, der bei unvollständiger Verseifung des Dicarboxyglutakonsäureesters mittels Salzs. entsteht (CONRAD, GUTHZEIT, LIEBIG's Ann. **222**. 255; C. **84**. 308) und auch aus Äthoxylcumalindicarbonsäureester, $\begin{matrix} C_2H_5O\cdot C & -O- & CO \\ C_2H_5O_2C\cdot C & -CH= & C\cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, erhalten wurde (GUTHZEIT, DRESSEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1426; C. **89**. II. 368), ist aus letzterem Ester am leichtesten so darstellbar, daſs man mit ganz verd. NaOH zunächst den Cumalinring aufspaltet, die entstehende gelbe Lsg. ansäuert und ausäthert. Der so gewonnene Ester ist die *Enolform* des Isakonitsäureesters, $C_2H_5O_2C\cdot C[:C(OH)\cdot OC_2H_5]\cdot CH:CH\cdot CO_2C_2H_5$; wasserhelles Öl; Kp_{17}. 176—178°; D^{20}_{20}. 1,129; die alkoh. Lsg. färbt sich mit wss. oder äther. $FeCl_3$ schön blau; Kupferacetat fällt eine in Bzl. oder Ä. ll. Verb.; Lsg. in Na_2CO_3 oder NaOH sofort gelb; die Absorption elektrischer Wellen (DRUDE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 960; C. **97**. I. 1194) ist sehr stark. — Geht beim jahrelangen Aufbewahren oder beim Zufügen von etwas Piperidin nach der Methode von SCHIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 601; C. **98**. I. 1097) in die *Ketoform*, $(C_2H_5O_2C)_2\cdot CH\cdot CH:CH\cdot CO_2C_2H_5$, über; sehr zähflüssiges, stark gelbgefärbtes Öl; D^{20}_{20}. 1,1432; nicht unzers. destillierbar; wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt, von Kupferacetat nicht verändert; Na_2CO_3 und NaOH erzeugen nur langsam eine Gelbfärbung; die Absorption elektrischer Wellen ist sehr gering; wird von Na-Äthylat in die Enolform umgewandelt. Beide Ester erwiesen sich als monomolekular. — Der gewöhnliche *Dicarboxyglutakonsäureester* ist bekanntlich ein Öl, das von äther. $FeCl_3$ dunkelblau gefärbt wird und mit Kupferacetat eine in Ä. l., gelblichgrüne Fällung giebt; die demnach hier vorliegende *Enolform*, $C_2H_5O_2C\cdot C[:C(OH)\cdot OC_2H_5]\cdot CH:C(CO_2C_2H_5)_2$, scheidet bei jahrelangem Aufbewahren, sowie bei der Einw. von Piperidin in sehr geringer Menge anscheinend monokline Kryställchen vom F. 101 bis 102° ab, die in Ä. wl. sind und in alkoh. Lsg. von $FeCl_3$ nicht gefärbt werden. Daſs in diesen Krystallen vermutlich die *Ketoform*, $(C_2H_5O_2C)_2CH\cdot CH:C(CO_2C_2H_5)_2$, gewonnen wurde, geht daraus hervor, daſs dieselben von Na-Äthylat in ein Öl mit den Eigenschaften der obigen Enolverb. umgewandelt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2753—58. 14/11. [3/11.] I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) STELZNER.

H. Reitter, *Reduktion der Akonsäure zu Parakonsäure.* Für die *Akonsäure*, welche von KEKULÉ (LIEBIG's Ann. Suppl. I. 347) aus dem Additionsprodukt von Itakons. und Br, der Itadibrombrenzweins. (I.), durch Abspaltung von HBr erhalten

I. $\begin{matrix} Br\cdot CH_2 & -CBr\cdot COOH \\ HO\cdot CO\cdot CH_2 & \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH & =C\cdot COOH \\ O\cdot CO\cdot CH_2 & \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} CH_2 & -C\cdot COOH \\ O\cdot CO\cdot CH & \end{matrix}$

IV. $\begin{matrix} HO\cdot CH & =C\cdot COOH \\ HO\cdot CO\cdot CH_2 & \end{matrix}$ V. $\begin{matrix} CH_2 & -CH\cdot COOH \\ O\cdot CO\cdot CH_2 & \end{matrix}$

wurde, kommen nach FITTIG (LIEBIG's Ann. **216**. 97; C. **83**. 402) die Formeln II. und III. in Betracht; für erstere spricht besonders der Übergang in Oxyitakonsäure (IV.) (W. WISLICENUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3188; C. **95**. I. 81), bezw. die Zersetzungsprodd. derselben: Ameisens. und Bernsteins. (MEILLY, LIEBIG's Ann. **171**. 166; C. **73**. 454). — Die Reduktion der Akons. zu der gesättigten *Butyrolakton-β-*

carbonsäure (Parakonsäure) (V.), welche FITTIG mittels Na-Amalgam nicht gelang, ist beim anhaltenden Kochen mittels Zinkstaub + Eg. durchführbar. — Die als hygroskopische Krystallmasse erhaltene Parakons. wurde durch Überführung in das

$$\text{VI.}\quad \begin{matrix} HO\cdot CH_2\text{—}CH\cdot COOH \\ HO\cdot CO\cdot \dot{C}H_2 \end{matrix} \qquad\qquad \text{VII.}\quad \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}CO \\ \ddot{C}H\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$$

Ag-Salz, Umwandlung in das Ca-Salz der *Itamalsäure* (V.) beim Kochen mit kohlensaurem Kalk und die B. von *Citrakonsäureanhydrid* (VII.) bei der trockenen Dest. der S. identifiziert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2722—25. 14/11. [Oktober.] Chem. Lab. der Univ. Bonn.) STELZNER.

M. Fileti u. G. Ponzio, *Umwandlung der Ketone in α-Diketone. III. Aliphatische Ketone*, $CH_3CH_2COCH_2R$. (J. pr. Chem. [2] **58**. 362—67. — C. **98**. II. 965.) ROTH.

Gabriel Bertrand, *Einwirkung des Sorbosebakteriums auf die Aldehydzucker.* Mehrwertige Alkohole werden je nach ihrer Struktur vom Sorbosebakterium in Ketosen verwandelt oder nicht angegriffen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 762; C. **98**. I. 884). Zur Fortsetzung der Arbeit über die biochemische Oxydation der Xylose (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 124; C. **98**. II. 444) hat Vf. die Frage untersucht, ob das Bakterium eine analoge Auswahl zwischen den Aldehydzuckern vornimmt, und hat daher *Arabinose*, *Dextrose* und *Galaktose* nach dieser Richtung hin untersucht. Diese neuen Verss., welche unter denselben Bedingungen wie bei der Xylose vorgenommen wurden, zeigten in der Entw. der Bakterien und in der Endrk. der Fl. dieselben Erscheinungen wie früher (l. c.). Es ergab sich, daſs der Aldehydzucker durch Fixierung von 1 Atom O der Gleichung:

$$CH_2OH\cdot(CH\cdot OH)_n\cdot COH + O = CH_2OH\cdot(CHOH)_n\cdot COOH$$

entsprechend fast vollständig in eine einbasische S. verwandelt wird. Aus Arabinose wird *Arabinsäure*, charakterisiert durch das Ca-Salz, $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$, aus Dextrose wird *Gluconsäure*, charakterisiert durch das Ca-Salz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$, und aus Galaktose wird *Galaktonsäure*, charakterisiert durch das Ca-Salz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$, und das Calciumkadmiumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Cd\cdot(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 9H_2O$, erhalten. Von allen diesen Salzen wurde auſserdem das Drehungsvermögen bestimmt und dessen Übereinstimmung mit dem Drehungsvermögen der Salze der auf chem. Wege gewonnenen entsprechenden SS. festgestellt.

Die Aldehydzucker, und zwar sowohl diejenigen, welche, wie Arabinose und Dextrose, eine durch die Bakterien angreifbare sekundäre OH-Gruppen enthalten, als auch diejenigen, welche, wie Xylose u. Galaktose, diese OH-Gruppe nicht enthalten, erleiden also bei Einw. des Sorbosebakteriums dieselbe chemische Umwandlung. Man sollte eigentlich einen Unterschied dieser beiden Klassen erwarten. Aber die Thatsache, daſs bei der Umwandlung des Aldehyds in die S. im allgemeinen mehr Wärme entwickelt wird, als bei der Umwandlung des sekundären A. in ein Keton, erklärt diese Übereinstimmung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 728—31. [7/11.] Chem. Lab. des Museums.) HESSE.

Léo Vignon, *Nitrierung der Cellulose und deren Hydro- u. Oxyderivate.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 857—59. 5/11. — C. **98**. II. 422.) HESSE.

Wolfgang Brendler u. Julius Tafel, *Reaktionsfähigkeit organischer Ammoniumsalze* (II. vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1152; C. **98**. II. 34). Die Methylketone, z. B. Aceton, werden von Br, wie bekannt, leicht substituiert, die quaternären Ammoniumbromide, wie Trimethylphenylammoniumbromid (l. c.; vergl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1349; C. **98**. II. 190), dagegen nicht. Es hat sich nun gezeigt, daſs in Verbb., wie das Trimethylacetonylammoniumbromid, die eine Kombination beider Typen repräsentieren, die Substituierbarkeit durch Br zwar vermindert, jedoch nicht

aufgehoben ist. — *Trimethylacetonylammoniumbromid*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$, bildet sich, wenn man durch Dest. im Vakuum gereinigtes *Bromaceton*, $BrCH_2.CO.CH_3$ (farblose Fl; Kp_{25-26}. 48—53°; färbt sich selbst im geschlossenen Gefäfs bei Lichtabschluſs bald violett und schwarz) in äther. Lsg. mit Trimethylamin vereinigt: scheidet sich beim Verdunsten seiner konz. alkoh. Lsg. in einer Ätheratmosphäre in zerfließlichen Nadeln ab; schm. bei 190°; spaltet sich bei 195—200° in *Tetramethylammoniumbromid*, $(CH_3)_4N \cdot Br$, u. ein gelbes, wasserl. Öl; giebt ein aus konz. alkoh. Lsg. durch Ä. krystallinisch fällbares Phenylhydrazon, das in W. ll., in k. A. zwl. ist, u. aus dessen wss. Lsg. FEHLING'sche Fl. einen zeisiggelben öligen Nd. fällt, der in Ä. mit goldgelber Farbe l. und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. — Mit Br vereinigt sich das Trimethylacetonylammoniumbromid zunächst zu einem Perbromid, dessen rotgelbe Acetonlsg. sich beim Erwärmen entfärbt u. *Bromacetonyltrimethylammoniumbromid*, $C_6H_{13}NOBr_2$, ergiebt; letztere Verb. gewinnt man in reiner Form, wenn man die wss. Lsg. des Acetonyltrimethylammoniumbromids mit Bromwasser fällt u. den ausgeschiedenen, rotgelben, krystallinischen Nd. erwärmt; zerfließliche Krystallmasse aus A.; die wss. Lsg. färbt sich beim Erwärmen, unter Entw. von Trimethylamin, gelb und dann braun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2683—86. 14/11. [26/10.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

Johannes Thiele und **Emil Uhlfelder**, *Über Nitro- und Amidobiuret*. *Mononitrobiuret* besitzt ausgesprochenen Säurecharakter und zerfällt beim Kochen mit W. in Harnstoff, CO_2 und N_2O; diese Thatsachen, sowie die Eigenschaften des Amidobiurets weisen darauf hin, daſs NO_2 in eine der NH_2-Gruppen des Biurets eingetreten ist. Durch weitere Nitrierung geht Nitrobiuret in eine Dinitroverb. über. Amidobiuret, $NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, reagiert mit Aldehyden u. Ketonen und liefert Salze, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von Ammonsalz in das bereits beschriebene *Urazol* oder *Hydrazodicarbonimid* (I.) (THIELE u. STANGE, LIEBIG's Ann. **283**. 16; C. **95**. I. 341) übergehen:

$$\text{I.} \quad \begin{matrix} NH_2\text{—}CO \\ HCl \cdot NH_2\text{—}NH\text{—}CO \end{matrix} > NH = NH_4Cl + \begin{matrix} NH\text{—}CO \\ | \quad\quad | \\ NH\text{—}CO \end{matrix} > NH.$$

Die Acetonverb. des Amidobiurets giebt durch Anlagerung von HCN *Allophanylhydrazo-i-butyronitril*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2CN$ (*Allophanyl* = $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO$—), das durch Oxydation die entsprechende Azoverb. liefert. Amidobiuret und HNO_2 geben das leicht Stickstoffwasserstoffs. abspaltende *Allophansäureazid* (II.), das durch Einw. von NH_3 in *Allophansäureimid* (III.) übergeführt wird; letzteres ist entsprechend dem Biuret als *Tetruret* zu bezeichnen. *Carbaminsäureazid* erleidet durch NH_3 keine analoge Umwandlung in Biuret.

$$\text{II.} \quad NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot N < \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \qquad \text{III.} \quad \begin{matrix} NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \\ NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \end{matrix} > NH.$$

Experimenteller Teil. *Mononitrobiuret*, $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. beim Eintragen von Biuret (aus Harnstoff u. Chlor bei 140—145° dargestellt) in Salpeterschwefels. Weiſses, krystallinisches Pulver, F. 165° (Zers.), swl. in k. W. oder A. mit stark saurer Rk., l. in w. W., Äthyl- u. Methylalkohol. Giebt mit $CuSO_4$ und Alkali keine Farbenrk., ist gegen Alkalien in der Kälte beständig, zerfällt beim Kochen mit W. in N_2O, CO_2 und Harnstoff (F. des Nitrates 163°):

$$NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 = N_2O + CO_2 + H_2N \cdot CO \cdot NH_2.$$

Nitrobiuretkalium, $C_2N_4H_3O_4K$, feinkrystallinisches Pulver, sll. in W. *Nitrobiuretsilber*, $C_2N_4H_3O_4Ag$, weiſser Nd., Nadeln (aus W. u. A.); verpufft. — *Dinitrobiuret*, $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2$, B. aus *Mononitrobiuret* u. 100%ig. HNO_3 in der Kälte. Weiſse Nadeln aus Methylalkohol, verpufft bei 124°; sll. in W. mit

stark saurer Rk., ll. in A., Methylalkohol, Aceton und Ä., unl. in Chlf., Lg., Bzl.; zerfällt beim Kochen mit W. in NH_3, N_2O und CO_2. K-Salz, $C_2HN_5O_6K_2$, farblose, rhombische Tafeln (aus lauwarmem W.), unl. in A.; verpufft beim Erhitzen. — *Benzalamidobiuret*, $C_6H_5CH{=}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Die Reduktion des *Nitrobiurets* erfolgt mit Zn-Staub u. HCl am besten in derselben Weise wie beim *Nitroharnstoff* (LIEBIG's Ann. **288**. 311; C. **96**. I. 303); das gebildete *Amidobiuret* wird als *Benzalverbindung* abgeschieden, weiße Nadeln (aus A.), F. 202°; unl. in k. W. u. Ä. Wird durch Alkalien und konz. SS. beim Erwärmen zerlegt. *Amidobiuret*, $NH_2{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Chlorhydrat, $C_2H_6N_4O_2{\cdot}HCl$, aus der *Benzalverb.* u. konz. HCl unter Zusatz von etwas A. Tafeln (aus verd. A.), sll. in k. W., unl. in Ä. u. A., F. 135°; reduziert ammoniakal. Silberlsg. schon in der Kälte. Bei längerem Kochen der wss. Lsg. entsteht *Uraxol*. Nitrat, $C_2H_6N_4O_2{\cdot}HNO_3$, B. aus der Acetonverb. (s. d.) und konz. HNO_3 in der Kälte. Nadeln (aus sd. A.), sll. in W., unl. in k. A., Ä. u. Lg., F. 165°. Giebt wie alle Derivate des Amidobiurets mit konz. HNO_3 bald vorübergehende Rotfärbung. Pikrat, gelbe Nädelchen, F. 175°. Das Chlorhydrat u. Nitrat gehen, längere Zeit auf ihren F. erhitzt, unter Abspaltung von Ammonsalz in *Hydraxodicarbonimid* (I.), F. 243°, über. *Acetonamidobiuret*, $NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}N{=}C(CH_3)_2$, aus HCl-*Amidobiuret*, Aceton und Na-Acetat in konz. wss. Lsg. Weiße Nadeln, l. in k. W., ll. in h. W. und A., F. 189°; leicht spaltbar. Löst sich in konz. HCN zum *Allophanylhydraxo-i-butyronitril*, $NH_2CO{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}NH{\cdot}C(CH_3)_2CN$, prismatische Tafeln u. Säulen, sll. in W., unl. in A., F. 146°; reduziert Silberlsg. in der Kälte. Wird in k. schwefelsaurer Lsg. durch $KMnO_4$ zum *Allophanylaxo-i-butyronitril*, $NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}N{=}N{\cdot}C(CH_3)_2CN$, oxydiert; gelbe Tafeln (aus h. Bzl.), F. 127° (Zers.), sll. in W., ll. in A., Ä., Aceton, Chlf. Alkalien zers. die Verb. schon in der Kälte. — *Allophansäureazid* (II.), $NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}N_3$, B. aus salzsaurem Amidobiuret u. $NaNO_2$ in wss. Lsg.; feinkrystallinischer Nd., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., fast unl. in W.; wss. NH_3 und A. zers. leicht, F. 195°. Aus alkoh. Lsg. fällt $AgNO_3$ ein sehr explosives Ag-Salz; spaltet beim Kochen mit W. und A. Stickstoffwasserstoffs. ab, im ersten Falle bildet sich nebenher Harnstoff:

$$NH_2CO{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}N_3 + H_2O = H_2N{\cdot}CO{\cdot}NH_2 + CO_2 + N_3H,$$

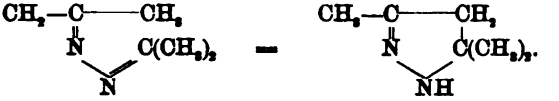
im zweiten *Allophansäureester*, $NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}COOC_2H_5$, F. 191°. Das Azid l. sich in wss. Ammoniak und scheidet beim Stehen rhombische Prismen (aus W.) von *Tetruret* (III.), F. 186°, ab; ist leichter l. als Biuret und giebt mit $CuSO_4$ u. Alkali eine tiefviolette Lsg. mit einem Stich ins Bläuliche. Diese Tetruretrk. ist viel intensiver als die Biuretrk. (LIEBIG's Ann. **303**. 93—107. 2/10. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Johannes Thiele u. **Emil Uhlfelder**, *Über Nitro- und Amidodicyandiamidin. Dicyandiamid* giebt beim Nitrieren ein Nitramin, welches, da es beim Kochen mit W. in N_2O, CO_2 und Guanidin zerfällt, als Abkömmling des *Dicyandiamidins* anzusehen und $\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\!\!>\!C{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}NO_2$ zu formulieren ist. *Nitrodicyandiamidin* reagiert neutral und ist schon durch CO_2 fällbar; durch Reduktion geht es in *Amidodicyandiamidin* über, das als Chlorhydrat der Benzalverb. isolierbar ist; aus diesem entsteht durch Spaltung das Dichlorhydrat des Amidodicyandiamidins. Dieses kondensiert sich mit Aceton u. liefert mit HNO_3 das Chlorhydrat des *Guanidincarbonsäureazids*, $\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\!\!>\!C{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}N_3$, das beim Kochen mit W. neben Stickstoffwasserstoffs. Guanidin liefert, während beim Kochen mit A. kein *Guanidincarbonsäureester* entsteht (vgl. vorstehendes Ref.; *Allophansäureazid*).

Nitrodicyandiamidin, $NO_2{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}C\!<\!\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$. B. aus Dicyandiamid u. Sal-

peter-Schwefels. in der Kälte. Feinkrystallinisches Pulver, swl. in W., unl. in A. u. Ä., l. in Alkalien und NH_3; verpufft. Zerfällt beim Kochen mit W. in N_2O, CO_2 u. Guanidincarbonat, F. 197°. Silbersalz, $C_2H_4N_5O_2Ag$, pulveriger Nd., verpufft. — *Amidodicyandiamidin.* Das Dichlorhydrat, $C_3H_7N_5O \cdot 2HCl$, bildet sich bei der Zerlegung der Benzalverb. mit HCl; weiße Nadeln, sll. in W., unl. in A. u. Ä., F. 191°. Pikrat, $C_3H_7N_5O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$, F. 236° (bei 198° Bräunung). *Benzalamidodicyandiamidin.* Nitrodicyandiamidin wird mit Zn-Staub u. HCl wie Nitroharnstoff reduziert; beim Schütteln der mit HCl angesäuerten Reduktionslsg. mit Benzaldehyd entsteht das unreine Chlorhydrat des Benzalamidodicyanamidins. Rein erhält man es aus wss. Lsg. von *Amidodicyanamidindichlorhydrat* u. Benzaldehyd. Weiße Prismen (aus A.), F. 226°; swl. in k. W. und A. *Salzsaures Acetonamidodicyandiamidin,* $(CH_3)_2 \cdot C{=}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C{<}^{NH}_{NH_2} \cdot HCl$. B. wie die Benzalverb. aus *Amidodicyandiamidindichlorhydrat* und Aceton in wss. Lsg. Weiße Blättchen und Nadeln (aus warmem absol. A.); sll. in W., A. und Methylalkohol, unl. in Ä. und Chlf., F. 206°. *Salzsaures Guanidincarbonsäureazid,* $N_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C{<}^{NH}_{NH_2} \cdot HCl$. Aus *HCl-Amidodicyandiamidin* und einer Lsg. von Salpetrigsäureanhydrid in Chlf. in der Kälte. Feinkrystallinisches Pulver, ll. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln; verpufft. Beim Kochen mit W. bildet sich unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffs. HCl-Guanidin, beim Kochen mit A. unter NH_3-Entw. eine *Verbindung* $C_4H_{10}N_4O_5$, dünne Prismen, ll. in W. u. h. A., F. 187°, deren Konstitution noch unbekannt ist. (Liebig's Ann. **303**. 107—114. 22/10. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Heller.

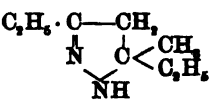
Th. Curtius und **E. Zinkeisen**, *Die Umlagerung von Ketazinen und Aldazinen der Fettreihe in Pyrazolinderivate.* Nach früheren Beobachtungen lagert sich Dimethylketazin bei Ggw. von Maleïns. glatt in 3-Methyl-5-Dimethylpyrazolin um:

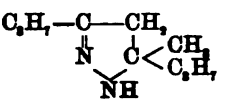


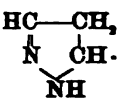
Während hier die Umlagerung nur in der angedeuteten Weise vor sich gehen kann, war es bei den höheren Homologen, z. B. beim Methyläthylketazin, fraglich, ob die Ringschließung mit der Methylgruppe oder der Methylengruppe des Äthyls vor sich gehen würde. Die vorliegenden Unterss. zeigten nun, daß Methyläthyl-, Methylpropyl- u. Methylhexylketazin, nicht aber Diäthylketazin zu dieser Umlagerung befähigt sind, und daß demnach die freie Methylgruppe an der Rk. teilnimmt. Wie zu erwarten war, erleidet auch das Dimethylaldazin, das zu diesem Zwecke hergestellt wurde, die gleiche Umlagerung.

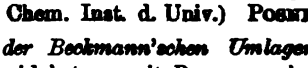
Experimentelles. Die Ketazine werden zweckmäßig dargestellt, indem man 1 Mol. gepulvertes Hydrazinsulfat in einem Kolben mit Rückflußkühler mit 2 Mol. des Ketons übergießt und allmählich unter Umschütteln etwas mehr als 2 Mol. etwa 20%ig. Natronlauge zufügt. Das Ketazin wird dann mit Ä. ausgezogen, getrocknet und destilliert. *3-Methyl-5-dimethylpyrazolin*, welches nach den früheren Angaben (Curtius und Försterling, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 771; C. **94**. I. 891) durch Umlagerung des Dimethylketazins mittels Maleïns. dargestellt wurde, zeigte die berechnete Dampfdichte. Kp_{14}. 57—59°, D^{18}. 0,903, D^{19}. 0,907. Der Brechungsexponent ist bei 10° n_D = 1,461 49, das spezifische Brechungsvermögen 0,3028 und das molekulare Brechungsvermögen 33,91. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Brenztraubensäure. Beim Behandeln mit Brom in Chlf.-Lsg. entsteht das Bromhydrat des Ausgangskörpers. Farblose, tafelförmige Krystalle, F. 171°. Sublimieren bei 200° unter teilweiser Zers.; sll. in W. und A., ll. in Chlf., Bzl., Lg.

und Eg., unl. in Ä. *3-Äthyl-5-methyläthylpyrazolin* von der Formel I. entsteht beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen Methyläthylketazin und Maleïns. Aus der wss. Lg. des zunächst entstehenden maleïnsauren Salzes wird die freie Base als gelbes Öl abgeschieden. Kp_{30}. 90—93°, Kp_{14}. 78—80°, D^{18}. 0,898. Chlorhydrat, Benzoylverbindung, Jodmethylat, Pikrat, Chloroplatinat und Bromadditionsprodukt konnten nur ölig erhalten werden. Beim Stehen an der Luft, sowie schon bei seiner Darst. entsteht aus Äthylmethyläthylpyrazolin als Nebenprod. eine *Verbindung* $C_8H_{14}O$. Pfefferminzähnlich riechendes Öl vom Kp. 157—158°; wl. in W. und flüchtig mit Wasserdämpfen. Möglicherweise hat die Verb. die Konstitution $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)(C_2H_5)$. *3-Propyl-5-methylpropylpyrazolin* von der Formel II. entsteht analog aus Methylpropylketazin. Farbloses Öl, Kp_{14}. 101—103°, Kp_{30}. 113—115°, D^{18}. 0,884. Brechungsexponent n_D = 1,463 18. Spez. Brechungsvermögen 0,3103. Molekulares Brechungsvermögen 52,13. Auch die Salze u. Derivate dieser Base konnten nur ölig erhalten werden. Das aus Methylhexylketazin analog entstehende *3-Hexyl-5-methylhexylpyrazolin* ließ sich nicht durch Destillation reinigen. *Äthylidenazin*, $CH_3 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot CH_3$, entsteht am besten, wenn man 40 g Acetaldehyd in der doppelten Menge Ä. l. und allmählich mit einer Lg. von 23 g Hydrazinhydrat in 50 ccm W. unter Kühlung versetzt. Nach Beendigung der Rk. wird mit Pottasche versetzt, die Schichten getrennt und die wss. noch mehrmals ausgeäthert. Wasserklare Fl., Kp_{760}. 95—96°, D^{17}. 0,832. Bringt man je 1 Mol. Äthylidenazin und Maleïns. in alkoh. Lg. zusammen, so erfolgt Rk. unter Erwärmung. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisiert *maleïnsaures Methylpyrazolin*, $C_8H_{12}N_2O_4$, in seidenglänzenden Nadeln vom F. 134°; ll. in W., zwl. in k. A., unl. in Ä. Mit Alkali wird neben einem weiter unten beschriebenen Nebenprodukt von höherem Kp. das freie *Methylpyrazolin* von der Formel III. erhalten und durch

I. 

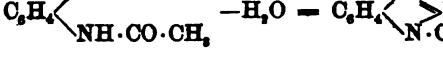
II. 

III. 

Fraktionieren unter vermindertem Druck gereinigt. Kp_{15}. 73°, Kp_{45}. 68°. Mit W., A., Ä. und Chlf. in jedem Verhältnis mischbar. Aus der Base entstehen: *Benzoylmethylpyrazolin* vom F. 156°, mit Benzoylchlorid *Azotoluolmethylpyrazolin*, $C_4H_7N_2 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, als roter Nd. mit Diazotoluolsulfat und wahrscheinlich *Methylpyrazol* durch Einw. von Brom, konnten jedoch noch nicht näher untersucht werden. Das schon erwähnte Nebenprod. bei der Darst. der freien Base erstarrt. Farblose Krystalle aus Bzl., F. 140—141°; ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in W., Ä. und Lg. Es stellt eine *Verbindung* $C_{16}H_{26}N_6$ dar, die vielleicht aus 4 Mol. Methylpyrazolin entsteht, deren eines unter Stickstoffabspaltung einen methylierten Trimethylenring bildet. Der Körper hat dann vielleicht die Konstitution  .

(J. pr. Chem. [2] **58**. 310—32. Juli. [28/10.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers und **H. Czerny**, *Zur Kenntnis der Beckmann'schen Umlagerung.* Bei der Behandlung der Oxime aromatischer o-Amidoketone mit BECKMANN'schem Gemisch — Eg., Essigsäureanhydrid und HCl-Gas — entstehen nach AUWERS und v. MEYENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2370; **29**. 1255; C. **91**. II. 429; **96**. II. 34) Acetylverbb. von Isindazolen:

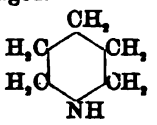


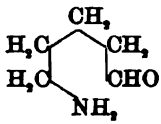
analog durfte man aus Oximen aromatischer o-Oxyketone die B. von Indoxazenen,

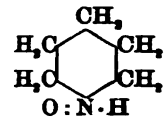
$C_6H_4\langle^{C\cdot R}_{O}\rangle N$, erwarten. Verss., die mit dem Oxim des asymm. o-Oxy-m'-methylbenzophenons angestellt wurden, ergaben jedoch, daſs diese Substanz bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln die BECKMANN'sche Umlagerung erleidet, als deren Prodd. das Benzenyl-3-amido-p-kresol und das Anilid der 4-Oxy-m-toluyls. auftreten. Im gleichen Sinne wirkte hier auch entwässertes $CuSO_4$, das von BECKMANN (LIEBIG's Ann. **252**. 52; C. **89**. II. 139) gerade für Fälle empfohlen wird, bei welchen eine Umlagerung vermieden werden soll; auch bei der Dest. des Oxims — selbst im Vakuum — wurde eine, wenn auch nicht glatte Umwandlung beobachtet, während die Oxime o-amidierter Ketone unter vermindertem Druck fast unzersetzt destillierbar sind. — Kocht man *o-Oxy-m-methylbenzophenon*, $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (nach BETTERIDGE aus p-Kresoläther und Benzoylchlorid mittels $AlCl_3$ dargestellt; gelbe Prismen; F. 83—83,5°), mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin u. 4—6 Mol.-Gew. NaOH 6 Stdn. in verd. alkoh. Lsg., so entsteht das *Oxim*, $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$; kleine Nadeln aus Eg.; F. 126—128,5°; sll. in A., Eg., Bzl.; unl. in Lg.; enthielt vielleicht etwas der stereoisomeren Form beigemengt, da einmal eine kleine Probe vom F. 135—137° isoliert werden konnte. — Leitet man in die Lsg. des Oxims in Eg. + Essigsäureanhydrid HCl ein, so scheiden sich perlmutterglänzende Blättchen ab, die später wieder in Lsg. gehen; gieſst man nach 12 Stdn. die gelbe ölige Fl. in W., so fallen in Alkali unl. Flocken aus, die *Benzenyl-3-amido-p-kresol*, $CH_3\cdot C_6H_3\langle^{N}_{O}\rangle C\cdot C_6H_5$, sind. Nadeln aus A.; F. 104°; leicht l.; wird von konz. Salzsäure bei 150—160° in Benzoësäure und *3-Amido-p-kresol*, $CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH_2$ (P. WAGNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1270), zerlegt. — Übergieſst man letzteres mit Benzoylchlorid, so bildet sich in lebhafter Reaktion die *Dibenzoylverbindung*, $CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)$; Blättchen aus A.; F. 190—191°; wird von verd. NaOH langsam zur *Monobenzoylverbindung*, $CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, gel.; perlmutterglänzende Blättchen aus A., die bei 191° schm. Erhält man die Mono- oder Dibenzoylverb. kurze Zeit im Sieden, so geht aus beiden die obige Anhydridverb. vom F. 104° hervor. — Mit $ZnCl_2$ reagiert das Oxim des o-Oxy-m'-methylbenzophenons bei 155—160° unter Aufzischen; neben der Benzenylverb. entsteht hier auch das von BARGIONI und H. SCHIFF (LIEBIG's Ann. **245**. 44; C. **88**. 742) bereits beschriebene *Anilid der 4-Oxy-m-toluylsäure*, $CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, Blättchen vom F. 158—159°, die in Bzl., Ä., Lg., wl., in $CHCl_3$ mäſsig l. sind. — Fügt man zur eisgekühlten äther. Lsg des Oxims PCl_5, so bildet sich, neben der Anhydrobase und dem Anilid, auch noch ein *Phosphorsäureester* des letzteren, $CH_3\cdot C_6H_3[O\cdot PO(OH)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$; Krystalle aus verd. A.; F. 187 bis 189°; starke S. — Mit P_2O_5 wurde aus dem Oxim die Benzenylbase in guter Ausbeute erhalten; wasserfreies $CuSO_4$ verseift bei 140° einen Teil des Oxims zum Keton und lagert den Rest um. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2692—98. 14/11. [20/10.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

E. Maass und **R. Wolffenstein**, *Über Aminoaldehyde*. Für die bei der Einw. von H_2O_2 auf Piperidin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2777; C. **92**. II. 791), α-Propylpiperidin (Coniin), (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1459; C. **95**. II. 306) u. Tetrahydroisochinolin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2189; C. **97**. II. 1026) entstehenden Prodd. ist bisher die Konstitution von Aminoaldehyden angenommen worden; erst neuerdings, nach der Entdeckung der N-Alkylpiperidinoxyde, wurde von WOLFFENSTEIN und WERNICK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1553; C. **98**. II. 356) die Vermutung ausgesprochen, daſs die aus sekundären Piperidinbasen entstandenen „Aminoaldehyde" auch tautomer als Piperidin-N-oxyde reagieren könnten. Letztere Annahme hat sich als richtig erwiesen; die durch H_2O_2 erhältlichen Substanzen verhalten sich gegen

salpetrige S. wie Aminoaldehyde, gegen CS_2 u. Benzoylchlorid jedoch wie N-Piperidinoxyde. Man hat demgemäfs z. B. für das aus Piperidin (I.) entstehende Prod. die Formel II eines *Aminovaleraldehyds* und die Formel III eines Piperidinoxyds zu berücksichtigen.

I. 

II. 

III. 

Benzoylverbindung des Aminovaleraldehyds, $C_{19}H_{15}NO_2$. Krystalle aus Ä.; F. 66°; ist durch Oxydation mit $KMnO_4$ nicht in die zugehörige Benzoylaminovalerians. von SCHOTTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2235; C. **88**. 1158) überführbar, sondern ergiebt hierbei, unter Abspaltung von Benzoës., einen hygroskopischen Sirup, wie er auch bei der Oxydation von Piperidin selbst mit $KMnO_4$ erhalten wird. — Mit CS_2 reagieren die Aminoaldehyde nicht unter B. von Sulfoharnstoffen, sondern liefern unter Sauerstoffaustritt Dithiocarbamate von Piperidinbasen; so entstand beim 3-stünd. Erwärmen von Aminovaleraldehyd mit CS_2 in Ä. *Piperidindithiocarbamat*, $C_5H_{10}N \cdot CS \cdot SH \cdot C_5H_{11}N$. (Krystalle aus CS_2 + Ä.; F. 169—171°), während der Aminovalerpropylaldehyd, wie Coniin selbst, *Coniindithiocarbamat*, $C_{17}H_{34}N_2S_2$, (Bernsteingelbes, sehr zähes Öl, das allmählich fest wird und dann bei 58—61° schm.) ergab. — Bei der Einw. von salpetriger S. lieferte der Aminovaleraldehyd, unter Entw. von N, einen gelblichen, sauren Sirup, der bei der Destillation unter Wasserabspaltung verharzte; die hier vermutlich vorliegende *δ-Oxyvalerians.* wurde bei weiterem Einleiten von N_2O_3 zu *Bernsteins.* oxydiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2687—92. 14/11. [27/10.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Charlottenburg.) STELZNER.

V. Vaillant, *Einwirkung von Schwefelchlorür auf die Kupferverbindung des Benzoylacetons.* 50 g der nach dem Verf. von CLAISEN (LIEBIG's Ann. **291**. 51; C. **96**. I. 1192) dargestellten Cu-Verb. des Benzoylacetons werden in ½ l Chlf. gel. und mit einer Lsg. von S_2Cl_2 in Chlf. versetzt, während das Gefäfs mit W. gekühlt wird. Die schön grüne Farbe der Lsg. wird hellgelb, wenn alles Cu gefällt ist. Es ist vorteilhaft, mit dem Zusatz des S_2Cl_2 aufzuhören, sobald die Farbe nach gelb umschlägt. Bei Zusatz eines Überschusses von S_2Cl_2 wird die Fl. dunkelrot, u. es entstehen harzige Prodd. Beim Verdunsten der auf ca. 150 ccm eingedampften Lsg. erhält man mit harzigen Substanzen vermischte Krystalle, welche durch Umkrystallisation aus sd. A. gereinigt werden. Das so entstandene *Dithiobenzoylaceton*, $S_2(CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, krystallisiert in hellgelben, orthorhombischen, schwach aromatisch riechenden Krystallen, F. 117—118°, unl. in W., swl. in k. A., l. in h. A., Ä., Bzl., Chlf. Die Verb. zeigt saure Eigenschaften, sie rötet in alkoh. Lsg. Lackmuspapier, mit $FeCl_3$ entsteht eine violette Färbung. — Natriumderivat, $C_{20}H_{16}S_2O_4Na_2$, durch Einw. von Na oder Na-Alkoholat auf die äther Lsg. des Dithiobenzoylacetons gewonnen, gelber, kryst. Nd., ll. in W., zl. in A., unl. in Ä. — Kupferderivat, $C_{20}H_{16}S_2O_4Cu$, dunkelgrüner amorpher Nd., unl. in W., zl. in Ä., ll. in Chlf. — Eisenderivat, $(C_{20}H_{16}S_2O_4)_3Fe_2$, amorphes, rotes Pulver, unl. in W., wl. in A., l. in Chlf. — Beim Einleiten von NH_3 in eine wasserfreie äther. Lsg. von Dithiobenzoylaceton entsteht ein Ammoniakderivat von der Zus. $C_{20}H_{18}S_2O_4 \cdot 2NH_3$, ll. in W., zll. in A., zers. an der Luft. (Bull. Soc. Chim. Paris **19**. 833—37. 5/11.) HESSE.

C. Häussermann, *Zur Kenntnis des Diphenylaminkaliums.* Weit glatter als nach den Angaben von MERZ und WEITH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 1515) gewinnt man *Diphenylaminkalium* in folgender Weise: 30 Tle. Diphenylamin werden in einem starkwandigen Kolben im sd. Wasserbade erhitzt. Unter Umschütteln trägt man allmählich 1 Tl. Kalium ein, evakuiert den Kolben, u. wenn nach 3—4stündig. Er-

hitzen das Metall verschwunden, übergießt man den Kolbeninhalt nach dem Erkalten mit absolutem Ä., in dem das Diphenylaminkalium unl. ist, und dekantiert die Lsg. zur Entfernung des unangegriffenen Diphenylamins. Diphenylaminkalium, gelbes sandiges, unbeständiges Pulver, unl. in Bzl., Toluol etc., geht bei gewöhnlicher Temp. durch Einw. von trockener CO_2 über in ein weißes, luftbeständiges Pulver, l. in k. W., wahrscheinlich das *Kaliumsalz* der *Diphenylcarbaminsäure*, $(C_6H_5)_2NCOOK$. Durch W., sowie durch SS. u. Alkalien wird es in Diphenylamin und CO_2 gespalten, während es, im trockenen Zustand, auf über 100° erhitzt werden kann, ohne sich zu zers. (J. pr. Chem. [2] **58**. 467—68. [Sept.] Stuttgart.) ROTH.

W. v. Miller u. **J. Plöchl**, *Über das Verhalten von substituierten Aminonitrilen gegen aromatische Aldehyde bei Gegenwart von Alkali.* Die mit den Aldehyden im allgemeinen große Ähnlichkeit zeigenden Anilverbb., $R \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, geben bei der Einw. von KCN keine benzoinartigen Verbb. der Form $R \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot R$, sondern substituierte Säureamide vom Typus $R.CH(NH.C_6H_5).CO.N : CH.C_6H_5$, indifferente, in der aromatischen Reihe in zwei Stereomeren auftretende Körper, deren CO-Gruppe noch HCN zu Oxynitrilen $R \cdot CH(\cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)(CN).N : CH.C_6H_5$ zu addieren vermag, aus welchen schließlich durch Verseifung des CN-Komplexes die zugehörigen Oxysäuren, $R \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)(COOH) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, bezw. deren Amide, $R \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)(CO.NH_2).N : GH.C_6H_5$, hervorgehen können. Dieser komplizierte Prozeß, welcher sich als eine allgemeine Darstellungsmethode substituierter Säureamide erwiesen hat, ist von den Vff. bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1730; C. **96**. II. 424) in Gemeinschaft mit RAMPINI am Benzyliden-p-toluidin, $C_6H_5.CH : N.C_6H_4.CH_3$, studiert und eingehend erläutert worden; bezüglich der experimentellen Details der vorliegenden Mitteilung, welche eine ganze Reihe analoger Vorgänge zusammenfaßt, sei deshalb auf die zitierte Arbeit verwiesen.

I. **Br. Bruhn**, *Einw. von Benzaldehyd auf Benzylidenanilin bei Gegenwart von KCN.* Beim Kochen von Benzylidenanilin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, mit verd. alkohol. KCN-Lsg. entsteht eine braune, nach Isonitril riechende Fl.; die Prodd., welche dieselbe enthält, gewinnt man bequemer durch Einwirkenlassen molekularer Mengen von Benzaldehyd auf Benzylidenanilin in alkoh. KCN-Lsg.; es entstehen nebeneinander: zwei stereoisomere *Benzylidenverbindungen des Anilinophenylacetamids*, $C_{21}H_{18}N_2O = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, eine *Säure* $C_{22}H_{20}N_2O_3 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)(COOH) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, vom F. 194°, und geringe Mengen eines in rosafarbenen Blättchen (aus Methylalkohol) krystallisierenden Prod. vom F. 151°, welches nicht näher untersucht wurde; die drei ersten Substanzen bilden sich auch, wenn man *Anilinophenylacetonitril*, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ (am besten durch Zugabe überschüssiger Blaus. zu einer eisgekühlten, äth. Benzylidenanilinlsg. darstellbar) mit Benzaldehyd in alkoh. KOH kondensiert. — Von den beiden isomeren indifferenten Körpern $C_{21}H_{18}N_2O$ scheidet sich der eine aus Amylalkohol oder Nitrobenzol in mkr. swl. Nädelchen vom F. 249° ab, während der andere, leichter l. aus A. in gelblichen Prismen vom F. 208° herauskommt; durch Behandlung mit alkoh. KOH sind beide Verbb. teilweise in einander überführbar; ferner geht der hochschm. beim Kochen mit Eg. in den tiefschm., letzterer wiederum durch längeres Erhitzen auf den F. in ersteren über. Durch anhaltendes Kochen mit verd. Salzs. werden beide Isomere, wie auch die S. vom F. 194° — welche man am besten aus A. krystalliert erhält — gespalten unter B. von Benzaldehyd, NH_3, *Phenylanilidoessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, und harziger Prodd. — Das *Nitril* $C_{22}H_{19}N_3O = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).C(OH)(CN) \cdot N : CH.C_6H_5$, entsteht, wenn man Phenylanilidoessigsäurenitril u. Benzaldehyd in A. mit konz. wss. KCN-Lsg. versetzt, fast momentan; swl. Krystallm.; F. 259° unter Zers.; giebt beim Kochen mit alkoh. KOH unter Entw. von NH_3 die S. vom F. 194°.

II. **L. Gerngroß**, *Einw. von Cuminol auf Benzylidenanilin bei Gegenwart von KCN.* Läßt man die Rk. sich in alkoh. Lsg. innerhalb zehn Tagen vollziehen, so fällt beim Eingießen in W. ein harziges Prod. aus, während eine *Säure* $C_{25}H_{26}N_2O_3$ = $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)(COOH) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$ (Nädelchen; F. 208°; ll. in A., Holzgeist; zl. in Ä.; wl. in Bzl.), in Lsg. bleibt. — Das *Nitril*, $C_{25}H_{25}N_3O$ = $C_6H_5 \cdot CH \cdot (NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)(CN) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$, das letzterer S. entspricht, bildet sich, neben einem indifferenten Körper vom F. 198° (s. u.), durch $^1/_2$-stündig. Kochen von Benzylidenanilin oder besser Phenylanilidoacetonitril, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$, Cuminol u. KCN in alkoh.-wss. Lsg.; es schm. bei 256° u. ist, außer in Anilin, swl. oder unl.; beim 10-stünd. Kochen mit alkoh. KOH wird es zur Säure $C_{25}H_{26}N_2O_3$ verseift. — Aus dem w. o. erwähnten harzigen Prod. ließ sich durch umständliche Reinigung eine Verb. $C_{24}H_{24}N_2O$ gewinnen, die aus A. in konzentrisch gruppierten, seideglänzenden Nadeln vom F. 226° krystallisierte, welche in Methyl- und Amylalkohol, Essigester, $CHCl_3$ l., in k. Bzl., Lg., PAe. unl. waren. Die gleiche *Cumylidenverbindung des Phenylanilinoacetamids*, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$, entsteht auch, neben dem Nitril vom F. 256° und ihrem Stereoisomeren vom F. 198° (Perlmutterglänzende, schwachgelbliche, monokline Täfelchen; wl. in Ä.; unl. in Lg., PAe., sonst ll.) durch Kondensation von Phenylanilidacetonitril mit Cuminol in alkoh.-alkal. Lsg. — Die Umwandlung der beiden Cuminolverbb. gelingt mittels alkoh. KCN-Lsg. nur teilweise; dagegen läßt sich die hochschm. Substanz quantitativ in die niedrigschm. durch 8-stündiges Kochen mit alkoh. KOH oder Eg. umwandeln; während das bei 198° schm. Prod. auch bei langem Kochen mit alkoh. KOH nicht verändert wird, geht es bei andauerndem Erhitzen auf den F. in den Körper vom F. 226° über; letzterer dagegen wandelt sich beim Erhitzen über den F. in ein kompliziert zusammengesetztes, bei 294° schm. Prod. um. — Durch Kochen mit Salzs. ist das höherschm. Isomere weit leichter angreifbar, als das niedrigschm.; doch ergeben beide hierbei Cuminol, NH_3 und Phenylanilidoessigs., während beim Schmelzen mit Phenylhydrazin *Cuminhydrazon*, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, (F. 127—130°), aus ihnen in guter Ausbeute entsteht. Bei Verss., *Cumylidenanilin*, $C_3H_7.C_6H_4.CH : N.C_6H_5$, mit Benzaldehyd u. KCN reagieren zu lassen, ergaben sich die gleichen Prodd. wie mit Benzylidenanilin und Cuminol. — *Cumenylanilidoacetonitril*, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$, wurde aus Cumylidenanilin und HCN dargestellt; monokline, glasglänzende Prismen aus A.; F. 86°; wl. in Lg., sonst ll. — *Cumenylanilidoacetamid*, $C_3H_7.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5).CO.NH_2$, entsteht durch Einw. von konz. Schwefels. auf das Nitril; glänzende Prismen; F. 159°; ll. in Essigester, AA.; wl. in Bzl.; unl. in Lg. — *Cumenylanilidoessigsäure*, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, bildet sich beim Verseifen des Nitrils mit alkoh. KOH; zu kleinen Warzen vereinigte Nädelchen; F. 158° unter Zers.; zll.

III. **P. Scheitz**, *Einw. von Benzaldehyd auf Benzyliden-p-anisidin bei Gegenwart von KCN.* — *Benzyliden-p-anisidin*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, wird durch Zusammenschmelzen mol. Mengen von p-Anisidin und Benzaldehyd gewonnen; fettglänzende, sll. Blätter aus verd. A.; F. 72°; schwach basisch. — Geht durch Anlagerung von HCN über in *Phenyl-p-anisidoacetonitril*, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3) \cdot CN$; Krystallmasse aus A.; F. 85°. — *Phenyl-p-anisidoacetamid*, $C_6H_5.CH.(NH.C_6H_4.OCH_3).CO.NH_2$; Platten aus A.; F. 120°; liefert beim anhaltenden Kochen mit 20%ig. Salzs. die leicht veränderliche *Phenyl-p-anisidoessigsäure*, $C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.OCH_3).COOH$, Krystalle aus A., die bei 184° unter Zers. schm. — Aus dem Benzyliden-p-anisidin wurden wie oben erhalten: *Säure* $C_{22}H_{22}N_2O_4$ = $C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.OCH_3).C(OH)(COOH).N : CH.C_6H_5$, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Weingeist, die 1 Mol. H_2O enthalten; F. 198° unter Aufbrausen. — Indifferente *Verbindungen*, $C_{22}H_{20}N_2O_2$ = $C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.OCH_3).CO.N : CH.C_6H_5$. Glänzende Nadeln aus Methylalkohol; F. 193° und Krystalle aus A., F. 222°; neben letzterem Prod. bildet

sich noch eine bei 233° unter Entw. von HCN schm. Verb., welche das *Nitril*, $C_{23}H_{21}N_3O_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.OCH_3).C(OH)(CN).N:CH.C_6H_5$, ist. Beim Kochen mit Salzs. entstanden aus den indifferenten Substanzen u. der S.: Benzaldehyd, NH_3 und Phenyl-p-anisidoessigs.

IV. **R. Luppe**, *Kondensationsprodukte des Anhydroformaldehydanilins mit Benzaldehyd und KCN.* Hierbei wurden folgende Prodd. isoliert: *Säure* $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_6H_5.NH.CH_2.C(OH)(COOH).N:CH.C_6H_5$. Nädelchen aus A.; F. 239° unter Aufschäumen. — *Nitril*, $C_{16}H_{15}N_3O = C_6H_5.NH.CH_2.C(OH)(CN).N:CH.C_6H_5$. Mikrokrystallinische M. aus A.-Eg.; F. 253°. — Zwei indifferente *Verbindungen*, $C_{15}H_{14}N_2O = C_6H_5.NH.CH_2.CO.N:CH.C_6H_5$. Tafeln aus Ä., F. 169°, und Krystalle aus A., F. 219°. — Von den hier vorliegenden *Benzalverbindungen des Anilinoacetamids* geht die tieferschm. partiell schon bei wiederholtem Umkrystallisieren aus A., vollständig beim mehrstündigen Erhitzen auf 170° oder beim Kochen mit alkoh. KOH, bezw. KCN in die höher schm. über; behufs Umwandlung der Verb. vom F. 219° stellt man zunächst die Acetylverb. derselben, Blättchen vom F. 137°, dar, welche die $COCH_3$-Gruppe leicht abspaltet und dabei die Substanz vom F. 169° ergiebt. — Durch Kochen mit 20%iger Salzs. werden die beiden indifferenten Körper und die S. unter B. von Benzaldehyd, NH_3 u. Anilidoessigs. zerlegt.

V. **W. Sieber**, *Kondensation von Anhydroformaldehyd-p-toluidin mit Benzaldehyd durch KCN.* Schüttelt man die Komponenten 14 Stunden in A. bei gewöhnlicher Temperatur, so entstehen: 1. Die *Benzalverbindung des p-Toluidoacetamids*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CO.N:CH.C_6H_5$, prismatische Säulen aus A. vom F. 245°, 2. *p-Toluidoacetamid*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH_2$, glänzende Schuppen aus W., die bei 168° schm. und in A., Bzl., h. W. ll. sind, und 3. eine *Säure* $C_{17}H_{18}N_2O_3 = CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.C(OH)(COOH).N:CH.C_6H_5$, die aus A. in bei 228° schm. Krystallen herauskommt. Die Verbb. vom F. 168° u. 245° wurden auch aus p-Toluidoacetonitril, Benzaldehyd und alkoh. KOH erhalten; sie gaben bei der Spaltung mit 20%iger Salzs. Benzaldehyd, Salmiak und *p-Toluidoessigsäure*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.COOH$. Da über letztere Säure, sowie auch über ihr Nitril, die vorhandenen Litteraturangaben nicht übereinstimmen, so wurde zunächst *p-Toluidoacetonitril*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CN$, durch Addition von HCN an Anhydroformaldehyd-p-toluidin dargestellt; grofse, derbe, monokline Krystalle aus Benzin; F. 61° unter Zers.; ll. in A., Ä., Bzl., PAe.; gab bei der Verseifung nach TIEMANN das obige Amid vom F. 168°, welche beim Kochen mit 20%iger Salzs. p-Toluidoessigs. in reiner Form lieferte; grofse, glänzend weifse, monokline Platten aus Ä. und PAe.; F. 132° unter schwacher Zers.; an der Luft aufserordentlich unbeständig; ll. in W., A., Ä., Bzl., $CHCl_3$; unl. in PAe. — *Nitroso-p-toluidoacetamid*, $CH_3.C_6H_4.N(NO).CH_2.CO.NH_2$. Gelbliche, glänzende Nadeln aus W.; F. 158°; zeigt die LIEBERMANN'sche Rk. sehr schön.

VI. **J. Hamburger**, *Kondensation des Äthylidenanilins mit Benzaldehyd und KCN.* Bei dieser Rk. entsteht die *Benzalverbindung des α-Anilidopropionamids*, $C_6H_5.NH.CH(CH_3).CO.N:CH.C_6H_5$, glänzende Nadeln (aus A.) vom F. 203°, u. eine *Säure* $C_{17}H_{18}N_2O_3 = C_6H_5.NH.CH(CH_3).C(OH).(COOH).N:CH.C_6H_5$, die aus A. kryst. und bei 220° schm. — Die gleichen Prodd. entstehen in besserer Ausbeute durch direkte Vereinigung von Anilidopropionitril mit Benzaldehyd mittels alkohol. KOH oder KCN.

VII. **W. Kollegorsky**, *Kondensation des Benzylidenmethylamins mit Benzaldehyd und KCN.* Es entstehen, in glatterer Rk. wiederum auch aus Phenylmethylaminoacetonitril und Bittermandelöl: *Benzalverbindung des Methylaminophenylacetamids*, $CH_3NH.CH(C_6H_5).CO.N:CH.C_6H_5$, Krystalle (aus A.) vom F. 152°, u. eine *Säure* $C_{17}H_{18}N_2O_3 = CH_3.NH.CH(C_6H_5).C(OH)(COOH).N:CH.C_6H_5$, die ebenfalls aus A. krystallisiert und bei 179° unter Zers. schm. Als Spaltungsprodd. der ersteren Sub-

stanz wurden Benzaldehyd, NH_3 und *Phenylsarcosin*, $C_6H_5.CH(NH.CH_3).COOH$, erhalten. Aus dem *Nitril des Phenylsarcosins* wurden dargestellt: die *Nitrosoverbindung* $C_6H_5.CH(CN).N(NO).CH_3$, glasglänzende Täfelchen (aus A.) vom F. 143°, u., durch Anlagerung von H_2S, *Methylaminophenylthioacetamid*, $CH_3.NH.CH(C_6H_5).CS.NH_2$ das gut krystallisiert u. bei 187° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2699 bis 2717. 14/11. [28/10.] Lab. d. Techn. Hochschule. München.) STELZNER.

W. v. Miller u. **J. Plöchl**, *Über die Einwirkung von Zimmtaldehyd auf Phenyltoluidoacetonitril.* Die Kondensationen von Aldehyden mit Anilverbindungen bei Ggw. von KCN, bezw. mit Aminonitrilen durch alkoh. KOH (vergl. Seite 1253) ergaben in der aromatischen Reihe zwei indifferente, stereoisomere, alkylidensubstituierte Aminosäureamide, das aus diesen durch HCN-Anlagerung entstehende Nitril und die aus letzterem durch Verseifung hervorgehende S.; aus Aldehyden der Fettreihe ließen sich dagegen nur ein substituiertes Säureamid und die dazugehörige Oxysäure gewinnen. Um zu prüfen, wie sich ungesättigte Aldehyde bei dieser Rk. verhalten würden, kochten die Vff. *Zimmtaldehyd*, $C_6H_5.CH:CH.CHO$, und *Phenyltoluidoacetonitril*, $C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.CH_3).CN$, ½ Stde. mit alkoh. KOH; hauptsächlich entsteht hierbei *N-Tolyl-α-α'-diphenylpyrrol*, $\begin{matrix}CH{=}C(C_6H_5)\\ |\\ CH{=}C(C_6H_5)\end{matrix}>N.C_6H_4.CH_3$ (glänzende Prismen; F. 181°; ll. in h. Lg., Bzl.; schwieriger l. in h. A.; besitzt elektr. Eigenschaften), doch ließ sich auch das Zwischenprod. der Rk., die *Verb.* $C_{24}H_{22}N_2O = C_6H_5.C(CN)(NH.C_6H_4.CH_3).CH(OH).CH:CH.C_6H_5$ isolieren, das aus Ä. + PAe. in glänzenden Platten krystallisiert, die bei 175° unter lebhafter Zers. schm. und in $CHCl_3$, Bzl., Lg., Ä. sll., in A. etwas schwieriger und in PAe. unl. sind; beim Erhitzen spaltet die Verb. $C_{24}H_{22}N_2O$ leicht HCN und H_2O ab u. geht ziemlich glatt in das Pyrrolderivat über (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2718—20. 14/11. [28/10] Lab. d. Techn. Hochschule. München.) STELZNER.

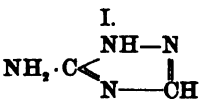
S. Gabriel und **W. Landsberger**, *Zur Kenntnis des Pseudophtalimidins und des o-Cyanbenzylamins.* Für das *Phtalimidin* hatte GRAEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2598) die Formel I als die wahrscheinlichere angenommen; demzufolge gab GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2235; C. **87**. 1105) der aus dem o-Chlormethylbenzamid, $ClCH_2.C_6H_4.CO.NH_2$, gewonnenen, mit dem Phtalimid in isomeren Base die Formel II und den Namen *Pseudophtalimidin*. Die beiden Formeln sind nach einer Untersuchung von KIEL (Dissertat. Bonn, 1896) u. der vorliegenden Arbeit zu vertauschen; dem Pseudophtalimidin gebührt Formel I, weil es schon von k. W. in Salmiak +

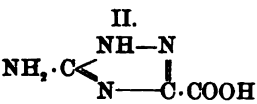
I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{—}\\ C(:NH)\end{matrix}>O$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ CO\end{matrix}>NH$ III. $NO_2.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\ CO\end{matrix}>O$

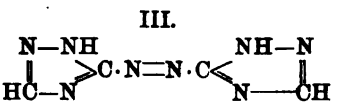
Phtalid zers. wird, und weil das Phtalimidin durch Einw. von HCl aus dem o-Cyanbenzylamin, bezw. der Benzylamin-o-carbons., hervorgeht. — 1. Nitrierung des o-Cyanbenzylchlorids. Löst man aus o-Tolunitril $CN.C_6H_4.CH_3$, welches man durch Schütteln mit KOH sorgfältig von o-Kresol befreit hat, erhaltenes *o-Cyanbenzylchlorid*, $CN.C_6H_4.CH_2Cl$, in gekühlter konz. Schwefels. u. nitriert bei niederer Temperatur mit einer Lsg. von KNO_3 in Vitriol, so erhält man *5-Nitro-o-cyanbenzylchlorid*, $(CN)^2(NO_2)^5C_6H_3.(CH_2Cl)^1$; gelbliche Krystalle aus abs. A.; F. 94°; unl. in W., PAe., sonst ll.; riecht stechend; verursacht auf empfindlichen Hautstellen heftiges Brennen; giebt beim Erhitzen mit Eg. und rauch. Salzs. auf 140—150° *5-Nitrophtalid* (III; HOENIG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 344). — Erwärmt man das obige Nitriergemisch 2 Stdn. auf dem Wasserbad, so bildet sich *ω-Chlor-5-nitro-o-toluylsäureamid*, $C_6H_3(CH_2Cl)^1(CO.NH_2)^2(NO_2)^5$, filzige Nadeln aus abs. A.; ll. in Ä., Aceton, Essigester, A., Eg.; wl. in PAe., Bzl.; unl. in W.; der Staub reizt heftig zu Thränen und zum Niesen; bräunt sich, schnell erhitzt, und schm. bei ca. 228°, ver-

flüssigt sich jedoch auch schon beim Eintauchen in ein auf 150—160° vorgewärmtes Bad, um sofort wieder zu erstarren. Dies Verhalten erklärt sich durch den Übergang des Amids in *5-Nitropseudophtalimidin*, $NO_2 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 \\ C(:NH) \end{matrix} > O$; die hierzu nötige Abspaltung von W. tritt auch schon bei ca. ½-stündigem Erhitzen des Amids auf 110° ein. 5-Nitropseudophtalimidin krystallisiert aus A. oder Aceton in Nadeln vom F. 158°; swl. Das in W. wl. Chlorhydrat spaltet beim Erwärmen seiner wss. Lsg. rasch Salmiak ab unter B. von 5-Nitrophtalid. — Pikrat, $C_8H_8N_2O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Sternchen; F. 158°. — Pt-Salz, $(C_8H_8N_2O_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangegelbe, schmale, lange Prismen; zers. bei ca. 120°. — Auch das Au-Salz krystallisiert gut. — Da die Bestimmung nach LANDSBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 458; C. **98**. I. 820) ergab, daſs die Nitrobase das einfache Molekulargewicht besitzt, so läſst sich folgern, daſs auch das sich völlig analog verhaltende Pseudophtalimidin selbst monomolekular ist. — Das *Chlorhydrat des Pseudophtalimidins*, $C_8H_7NO \cdot HCl$, wird durch schnelles Umkrystallisieren aus etwa 40° w. W. in gelblichen Nadeln erhalten, die im Vakuum über Schwefels. sehr langsam wasserfrei werden u. dann sehr hygroskop. sind. — Bei dieser Gelegenheit wurde auch nachgewiesen, daſs Phtalimidin monomolekular ist. — II. o-Cyanbenzylamin. Zur Darst. des *o-Cyanbenzylamins*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, kocht man vorteilhaft o-Cyanbenzylphtalimid, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2$, kurze Zeit mit alkoh. KOH. — Chlorhydrat, $C_8H_8N_2 \cdot HCl$. Scheidet sich aus wenig sd. W. in groſsen Säulen mit 1 Mol. H_2O, aus A. in wasserfreien Stäbchen ab, die sich nach vorangehender Sinterung bei ca. 207° zers. — Pikrat, $C_8H_8N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$; F. (nach teilweiser Zers.) bei ca. 219°. — Von salpetriger S. wird o-Cyanbenzylamin nicht angegriffen; die früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2231; C. **87**. 1105) beobachtete B. von Nitrosophtalimidin aus dem beim Erhitzen von o-Cyanbenzylphtalimid mit Salzs. auf 190—200° erhaltenen Reaktionsprod. rührt davon her, daſs o-Cyanbenzylamin bei dieser Temperatur schon teilweise (vollständig beim 3-stündigen Erhitzen auf 230°) durch konz. Salzs. in *Phtalimidin* (II.) übergeführt wird. — Während o-Cyanbenzylphtalimid, wie erwähnt, von alkoh. KOH direkt in o-Cyanbenzylamin umgewandelt wird, verhält sich *Benzylphtalimid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2$, bei dieser Rk. normal, d. h. es geht, unter Aufnahme von 1 Mol. KOH, in die zugehörige Phtalamins. über. — *Benzylphtalaminsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Nadeln aus 30%ig. A., die bei 154° unter Aufschäumen schm.; die wieder erstarrte M. zeigt dann den F. 115—116° des Benzylphtalimids. — Ag-Salz, $C_{15}H_{12}O_3NAg$. Mkr. Nädelchen, die sich am Licht violett färben und sich bei ca. 188° zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2732—40. 14/11. [29/10.] I. Berl. Univ.-Lab.) STELZNER.

Johannes Thiele u. **Wilhelm Manchot**, *Über Derivate des Triazols*. Theoretischer Teil. Analog dem *Acetylamidoguanidin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2598; C. **94**. I. 23) gehen auch *Formyl-* u. *Oxalylamidoguanidin* beim Behandeln mit Soda in amidierte Triazole, das Formylderivat in *Amidotriazol* (I.), das Oxalylderivat in *Amidotriazolcarbonsäure* (II.) über (durch die benutzte Formulierung soll der Ort des Imidwasserstoffes nicht als bestimmt gelten):

I. 

II. 

III. 

Im ganzen gleichen diese aromatischen Aminen, wegen des Azolringes sind sie im stande, Metallverbb. zu bilden; sie sind diazotierbar, die Diazoverbb. gehen aber, obwohl noch kuppelungsfähig, äuſserst leicht in die Isoform über, können zu Hydrazinen reduziert werden und liefern in stark HCl-haltiger Lsg. gechlorte Verbb., in welchen Chlor sehr fest gebunden ist. Durch Oxydat. in alkal. Lsg. geben die ami-

dierten Triazole Azotriazole, von denen *Azomethyltriazol* bereits bekannt ist; *Amidotriazol* und *Amidotriazolcarbonsäure* liefern dasselbe, im Gegensatz zum *Azotetrazol* (s. folg. Ref.) sehr beständige und nicht explosive *Azotriazol* (III.). Die Azotriazole sind reduzierbar zu Hydrazoverbb. Der Zusammenhang der Triazole aus Amidoguanidin mit den auf anderen Wegen erhaltenen wurde durch Überführung der *Diazotriazolcarbonsäure* in *Triazol* (Andreocci, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 225; C. **92**. I. 432. — Bladin, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 744; C. **92**. I. 628. — Pellizzari, Gaz. chim. ital. **24**. I. 499; C. **94**. II. 341) bewiesen.

Experimenteller Teil. I. Säurederivate des Amidoguanidins. *Acetylamidoguanidinnitrat.* $KMnO_4$ oxydiert in saurer Lg. zu *Azodicarbonamidinnitrat*, $C_2H_6N_8 \cdot 2HNO_3$, (Liebig's Ann. **270**. 39; C. **92**. II. 402). — *Formylamidoguanidinnitrat*, $NH{=}C{<}^{NH-NH \cdot OCH}_{NH_2, HNO_3}$. Amidoguanidinnitrat wird mit Ameisens. (90%ig) und wenig HNO_3 im Wasserbade erwärmt; Krystalle (aus h. W.), F. 143° (erweicht vorher). Reduziert Silberlösung in der Wärme. — *Oxalylamidoguanidin* $NH{=}C{<}^{NH \cdot NHOC \cdot COOH}_{NH_2}$. B. beim Kochen von Oxals. und Amidoguanidinbicarbonat in wss. Lg.; bei Anwendung von Nitrat entsteht dasselbe Oxalylderivat unter Freiwerden von HNO_3. Krystalle (aus h. W.), unl. in organ. Lösungsmitteln. F. 231—232°. (Gasentw.) Reduziert Silberlsg. in der Wärme.

II. Amidomethyltriazol u. Abkömmlinge. *Amidotriazol* wird beim Erhitzen (180—190°) mit verd. H_2SO_4 in CO_2, NH_3, Hydrazin und Essigs. gespalten, Amidomethyltriazol ist aber gegen 30%ige KOH oder NaOH sehr beständig. — *Benzoylamidomethyltriazol.* Aus Benzoylchlorid und Amidomethyltriazol; Krystalle aus A., F. 285—290° (Zers.). — *Acetylamidomethyltriazol.* Kryst. aus W., F. über 270°. — Die Diazotierung des Amidomethyltriazols erfolgt langsamer als beim Anilin, das Kuppelungsvermögen schwindet in schwach alkal. Lg., kehrt jedoch beim Ansäuern wieder. *Methyltriazolazodimethylanilin* fällt durch Na-Acetat aus der Diazolsg. der Komponenten; orangeroter Nd., ll. in A., F. 238° (Zers.). *Methyltriazolazo-β-naphtylamin.* Krusten aus A., F. 270° (Zers.). *Methylchlortriazol*, $Cl(C_2N_3H \cdot CH_3)$. B. beim Verdunsten konz. salzsaurer Diazolsg. bei gewöhnlicher Temperatur; voluminöse Flocken (aus Chlf. und Lg.), F. 147°. Ll. in k. W., A., Aceton, Chlf., unl. in Ä. u. Lg., leicht flüchtig, sublimiert. Ag-Salz, $C_3H_2N_3ClAg$. Weißer Nd. — Die Reduktion der Diazoverb. zum *Methyltriazylhydrazin* gelingt nur unter besonderen Verhältnissen, aus der salzsauren Lg. desselben entsteht durch Schütteln mit Benzaldehyd das Chlorhydrat des *Benzalmethyltriazylhydrazins*, $C_6H_5 \cdot CH{=}N \cdot NH \cdot (C_2N_3H) \cdot CH_3$, Nadeln (aus A.), F. 256°, dessen Lg. in verd. HCl mit Sodalsg. eine chlorfreie, wl. Substanz, F. 263°, wahrscheinlich *Benzalmethyltriazylhydrazon* giebt. HCl spaltet das Hydrazon in Benzaldehyd u. wahrscheinlich *Methyltriazylhydrazin.*

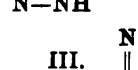
III. Amidotriazol u. Abkömmlinge. *Amidotriazol* (I.). B. beim Eindampfen wss. Formylamidoguanidinnitratlsg. mit $^1/_2$ Mol. Soda u. Extrahieren des Rückstandes mit Äthylacetat, oder aus Amidotriazolcarbons. (s. d.). Krystallinische Krusten (aus Essigester). F. 159°; ll. in W., A. u. Chlf., wl. in Essigester, fast unl. in Aceton u. Ä. Sublimiert, über seinen F. erhitzt, unter teilweiser Zers., besitzt in reinem Zustande schwaches Reduktionsvermögen, ist gegen $KMnO_4$ in kalter schwefelsaurer Lg. sehr beständig und giebt mit Basen u. SS. Salze. Nitrat, $C_2H_4N_4 \cdot HNO_3$, F. 174° (Zers.). Pikrat, gelbe Nadeln, F. 227—228° (Zers.). Benzoylverb., $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(C_2H_2N_3)$. — *Azotriazol* (III.). Aus Amidotriazol u. Amidotriazolcarbons. durch $KMnO_4$ in alkal. Lg.; hellgelbes Pulver, ll. in Alkalien, giebt mit $AgNO_3$ voluminöses rotes, in HNO_3 unl. Ag-Salz. Wird durch salzsaures $SnCl_2$ zum Chlorhydrat des *Hydrazotriazols* reduziert, $C_4N_8H_8 \cdot 2HCl$, F. 227—230° (vorher Zers.). Ammoniakal. Silber-

lsg., $FeCl_3$ u. Luftsauerstoff oxydieren leicht zu Azotriazol; eine der Benzidinbildung entsprechende Umlagerung tritt nicht ein. — Bei der Diazotierung verhält sich Amidotriazol wie Amidomethyltriazol. *Triazolazodimethylanilin*, gelbrote Krusten (aus A.), F. 250° (Zers.). *Chlortriazol.* B. aus Diazotriazol u. konz. HCl. Nadeln (aus Bzl.), F. 167,5°, zwl. in k. W., ll. in h. W., A. u. Aceton, fast unl. in $CHCl_3$. Sehr leicht flüchtig u. sublimierbar, giebt mit Basen u. SS. Salze.

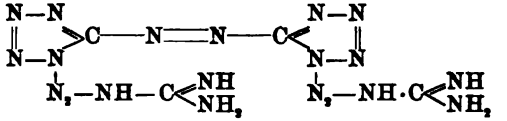
IV. Amidotriazolcarbonsäure u. Derivate. *Amidotriazolcarbonsäure* (II.). B. aus 2 Mol. Oxalylamidoguanidin und 1 Mol. Na_2CO_3 in wss. Lsg. Voluminöse Flocken (aus Na-Salz u. Essigs.), fast unl. in organ. Lösungsmitteln, swl. in W., l. in HCl und HNO_3, F. 182° (schnell erhitzt 186°; Gasentw.). Zersetzt Carbonate. Chlorhydrat, $C_3H_4N_4O_2 \cdot HCl$, F. 171—172° (Zers.). Pikrat F. 176°. Na-Salz, $C_3H_3N_4O_2 \cdot Na$, weifse Flocken (aus wss. Lsg. u. A.). Äthylester, $NH_2 \cdot C_2HN_3 \cdot COO \cdot C_2H_5$. Aus dem in alkoh. Lsg. mit HCl entstehenden Chlorhydrat und Na_2CO_3. Krystalle (aus A.), F. 247°. — *Amidotriazol* (I.). B. aus *Amidotriazolcarbonsäure*, durch Erhitzen auf 180—185° oder Kochen mit Essigs., F. 159°. *Diazotriazolcarbonsäure*, $\overline{N{=}N \cdot (C_2HN_2){-}COO}$ + H_2O. Explodiert ziemlich heftig beim Erwärmen auf 120—130°, nicht dagegen durch Reibung und nur schwierig durch Stofs. Beim Erwärmen mit HCl entsteht Chlortriazol, F. 167°, resp. Chlortriazolcarbons., bei längerem Kochen mit A. (u. wenig verd. H_2SO_4) wohl zunächst Triazolcarbons., dann Triazol, lange Nadeln (aus Bzl.), F. 120—120,5°. (Liebig's Ann. **303**. 33—56. 22/10. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Helle.

Johannes Thiele, *Über Azo- und Hydrazoverbindungen des Tetrazols. Amidotetrazol* (I) wird durch $KMnO_4$ in schwach alkal. Lsg. fast völlig zerstört, in stark alkalischer bilden sich Salze des *Azotetrazols* (II) (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2645; C. **93**. II. 1087).

Azotetrazolnatrium, $C_2N_{10}Na_2$ + $5H_2O$. Scheidet sich aus dem Filtrat von den Manganoxyden bei der Oxydation von Amidotetrazol in sd. alkal. Lsg. mit $KMnO_4$ aus; grofse, gelbe Tafeln, l. in h. W., explodiert, wenn entwässert, sehr heftig durch Hitze oder Stofs. Azotetrazolkalium, $C_2N_{10}K_2 \cdot 5H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen, ll. in W., verwittert. Azotetrazolbarium, $C_2N_{10}Ba$ + $5H_2O$, aus Na-Salz u. $BaCl_2$; Kryst., wl. in k. W., verliert bei 140° nur $3H_2O$. Azotetrazolcalcium, $C_2N_{10}Ca$ + $8H_2O$. Kleine, gelbe Prismen, wl. in k. W. — Die Schwermetallsalze sind trocken äufserst explosiv, besonders das Ag-, Hg- und Pb-Salz. Azotetrazolammonium, $C_2N_{10}(NH_4)_2$. Aus dem Ba-Salz und $(NH_4)_2SO_4$ oder aus ammoniakal. Lsg. des *Hydrazotetrazols* durch gelinde Oxydation. Gelbe Nadeln (aus w. W.), nicht explosiv, verpufft bei 210°. *Azotetrazolhydroxylamin*, $C_2N_{10}(NH_4O)_2$ + $2H_2O$. Aus gleichen Mol. Na-Salz und HCl-Hydroxylamin in wss. Lsg., gelbe Nädelchen, leicht zersetzl.

I. 

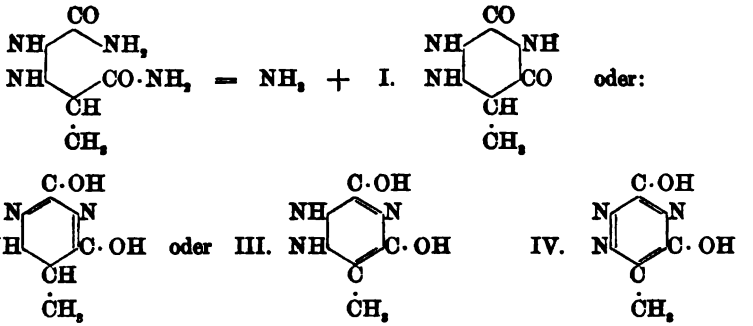
II.

III. 

Azotetrazolhydrazin, $C_2N_{10} \cdot N_2H_4$ + $2H_2O$. Orangerotes, sehr zersetzliches Pulver. *Azotetrazolamidoguanidin*, $C_3H_3N_{10} \cdot 2CH_5N_4$ + H_2O. Aus Na-Salz und Amidoguanidinnitrat; gelbe, durch h. W. nicht zersetzliche Nadeln. *Azotetrazoldiazoguanidin* (III), gelbes, durch w. W. zersetzliches Krystallpulver; enthält zweimal die längste bisher dargestellte Kette von sieben N-Atomen, das Diazonium N_2 ist aber nicht in die Azogruppe N=N umgewandelt.

Zersetzung des freien Azotetrazols. Azotetrazol ist in freiem Zustande nicht existenzfähig (vergl. Azotriazol; vorstehendes Ref.); seine Salze sind um so zersetzlicher, je schwächer die in ihnen enthaltenen Base ist. Eine angesäuerte Lsg. des Na-Salzes zersetzt sich beim Erwärmen völlig in *Tetrazylhydrazin*, $(CN_4H)\cdot NH\cdot NH_2$ (identifiziert durch die Benzalverb., F. 235°), Stickstoff und Ameisens., vielleicht auch etwas Stickstoffwasserstoffsäure; das erste Prod. der Einw. von SS. auf Azotetrazol scheint ein Isonitril, $C{=}N{-}NH(CN_4H)$, zu sein, da sich aus Azotetrazolnatrium und Br-haltigem Ä. nach dem Ansäuern ein in HBr, CO_2 u. Tetrazylhydrazin spaltbares Bromid, $Br_2\cdot C{=}N{-}NH(CN_4H)$ (s. u.), bildet. Zersetzt man Azotetrazolnatrium bei Ggw. von Ä. mit verd. SS., so geht Azotetrazol in diesen über, zersetzt sich aber alsbald unter Abscheidung eines ziegelroten, pulverigen Nd., der wahrscheinlich ein Polymerisationsprd. des hypoth. Isonitrils $C{=}N\cdot NH(CN_4H)$ ist, da er durch Kochen mit $SnCl_2$ u. HCl Tetrazylhydrazin liefert. — *Hydrazotetrazol*, $(HN_4C){-}NH{-}NH{-}(CN_4H)$. B. aus Azotetrazolnatrium und Mg-Pulver und Fällen mit verd. S., oder aus dem Na-Salz und salzs. $SnCl_2$. Weißes Pulver, unl. in organ. Lösungsmitteln, swl. in h. W.; verpufft. Die alkal. Lsgg. oxydieren sich an der Luft sehr schnell zu Salzen des Azotetrazols. — *Dibromformaltetrazylhydrazon*, $Br_2\cdot C{=}N{-}NH.(CN_4H) + {}^1/_2H_2O$, Darst. entweder aus Azotetrazolnatrium oder besser aus Hydrazoltetrazol und Bromwasser. Weiße Nädelchen (aus Ä.), F. 177° (vorher Bräunung); all. in Aceton u. Eg., ll. in A. u. Essigäther, wl. in Bzl. u. Chlf., durch h. W. zers. Konz. H_2SO_4 spaltet bei gelindem Erwärmen in HBr, CO_2 u. Tetrazylhydrazin: $Br_2\cdot C{=}N\cdot NH(CN_4H) + 2H_2O = 2HBr + CO_2 + NH_2\cdot NH\cdot(CN_4H)$. — *Isocyantetrabromid*, $Br_2\cdot C{=}N{-}N{=}C\cdot Br_2$. Aus Hydrazotetrazol u. der dopp. Menge Br (8 Atome); das ölig abgeschiedene Bromid wird mit Wasserdampf destilliert. Glänzende, farblose Prismen (aus Eg.), F. 42°, unl. in W., ll. in organ. Lösungsmitteln. Konz. H_2SO_4 spaltet in HBr, CO_2 u. Hydrazin: $Br_2C{=}N{-}N{=}C{-}Br_2 + 4H_2O\cdot 4HBr + 2CO_2 + N_2H_4$. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren und scheint bei einigen Rkk. Spuren von *Isocyan* $C{=}N{-}N{=}C$ zu liefern; tauscht ziemlich leicht sein Br aus. *Azinomethylcarbonat*, $(CH_3O)_2\cdot C{=}N{-}N{=}C\cdot(OCH_3)_2$. B. aus dem Tetrabromid u. methylalkoh. KOH. Krystalle aus Essigäther. F. 111°, verflüchtigt sich aber schon bei 100°; verdd. SS. spalten in Hydrazinsalz und Methylcarbonat. — *Tetrazolazocarbonamid*. Das Na-Salz, $(CN_4Na)\cdot N{=}N\cdot CO\cdot NH_2 + 2H_2O$, entsteht durch Oxydation von *Tetrazylsemicarbazid* (LIEBIG's Ann. **287**. 237; C. **95**. II. 603), mit $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte unter Einleiten von CO_2; orangefarbene, glänzende Tafeln (aus W.), sehr zersetzlich. *Tetrazolazocarbonsäure*. Das äußerst zersetzliche K-Salz, $(CN_4K)\cdot N{=}N{-}CO_2K$, entsteht aus Tetrazolazocarbonamidnatrium und KOH in der Kälte unter NH_3-Entw. Gelbe Prismen; verd. SS. zerlegen das Salz im Sinne der Gleichung: $HO_2C\cdot N{=}N{-}(CN_4H) + 2H_2O = CO_2 + N_2H_4 + CH_2O_2 + 2N_2$, Tetrazol wird nicht oder nur in geringer Menge gebildet; ohne Säurezusatz ist die B. von Tetrazol bedeutender: $HO_2C{-}N{=}N{-}(CN_4H) = CO_2 + N_2 + H(CN_4H)$. In gleicher Weise wie die oben erwähnten Tetrazolazoverbb. zers. sich, aber erst in der Wärme, auch *Tetrazolazodimethylanilin* (LIEBIG's Ann. **270**. 61; C. **93**. II. 403). (LIEBIG's Ann. **303**. 57—75. 22/10. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Johannes Thiele u. **James Bailey**, *Über Hydrazinderivate der Propionsäure*. Theoretischer Teil. Acetaldehydsemicarbazon geht durch Anlagerung von HCN in *Carbonamidhydrazopropionitril*, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CH_3)CN$, über, welches beim Kochen mit konz. HCl nicht die zugehörige Hydrazins., sondern unter Ringschließung ein Triazinderivat, *Dihydrodioxymethyltriazin* (I.—III.), liefert, welches durch Br sehr leicht in *Dioxymethyltriazin* (IV.) übergeführt wird:



Behandelt man dagegen Carbonamidhydrazopropionitril mit HCl u. A., so giebt es den leicht in *Carbonamidhydrazopropionsäureester* überführbaren *Carbonamidhydrazopropionsäureimidoäther*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C{<}^{NH}_{OC_2H_5}$; ersterer geht beim Verseifen mit Baryt in *Carbonamidhydrazopropionsäure*, durch Kochen mit H_2SO_4 in *α-Hydrazinpropions.*, $HO_2C{>}^{CH_3}CH—NH—NH_2$, über. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte bilden sich aus den Derivv. der Carbonamidhydrazopropions. unter Umlagerung der Gruppe —N=N—CH— in —NH—N=C— Semicarbazone von Brenztraubensäurederivaten (BAILEY setzt das Studium dieser Rk. fort). Durch Anlagerung von Acetaldehyd und HCN an Hydrazinpropions. u. Verseifung des entstehenden Nitrils erhält man *Hydrazopropions.*, $HO_2C{>}^{CH_3}CH—NH—NH—CH{<}^{CH_3}_{CO_2H}$, die ebenfalls durch Einw. von Acetaldehyd auf Hydrazin und Verseifung des durch Anlagerung von HCN entstehenden Dinitrils gewonnen werden kann; letztere Bildungsweise verläuft aber viel weniger glatt als die zur Hydrazo-i-butters. führende analoge Rk. mit Aceton (LIEBIG's Ann. **290**. 1ff.; C. **96**. I. 645).

Experimenteller Teil. *Acetaldehydsemicarbazon*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N=CH \cdot CH_3$. Aus Aldehydammoniak und HCl-Semicarbazid in h., konz., wss. Lsg.; weiße Nadeln (aus W. oder A.), F. 162°. *Carbonamidhydrazopropionitril*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3)CN$. Aus Acetaldehydsemicarbazon u. überschüss. 60%ig. HCN. Krystalle (aus h. absol. A.), F. 131°; unl. in A., Lg., Chlf., Bzl., l. in W. u. A. Geht durch konz. HCl in der Kälte in *Carbonamidhydrazopropionsäureamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, über, glasglänzende Krystalle (aus W.) mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 99 bis 106°, wasserfrei 142°. Kocht man nach der Umwandlung ins Amid und Zusatz von W., so bildet sich *Dihydrodioxymethyltriazin* (III.), Täfelchen aus W., Schuppen aus A., F. 214°, zl. in W., A., Aceton, Essigester, wl. in Chlf., unl. in Ä.; reduziert Silberlsg. in der Kälte. Geht durch Br in wss. Lsg. in *Dioxymethyltriazin* (IV.) über, F. 209° (bei 206° erweichend), l. in W., A., Aceton, Essigester. *Salzsaurer Imidoäther* der *Carbonamidhydrazopropionsäure*. B. aus Hydrazopropionitril in alkoh. Lsg. und HCl-Gas. F. 124—128° (Zers.), sehr hygroskopisch; geht beim Erwärmen der wss. Lsg. nach Zusatz von etwas Soda in *Carbonamidhydrazopropionsäureester* über, F. 108°, unl. in Ä. und Lg., l. in Aceton, A., Chlf., Bzl., sll. in W. Barythydrat verseift diesen zum Ba-Salz der *Carbonamidhydrazopropionsäure*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3)CO_2H$, krystallinisches Pulver, F. 166—168° (Zers.), ll. in W. u. Eg., wl. in A. Spaltet bei 3—4-stünd. Erwärmen mit 80%ig. H_2SO_4 im Wasserbade den Carbonamidrest ab und liefert *Hydrazinpropionsäure*, F. 181° (F. der Benzalverb. 106°). Diese entsteht auch direkt aus Carbonamidhydrazopropionitril durch Erwärmen mit 80%ig. H_2SO_4. — *Semicarbazon des Brenztraubensäurenitrils*, $NH_2 \cdot$

$CO \cdot NH \cdot N{=}C(CH_3)CN$. Darst. durch Oxydation ($KMnO_4$) von Carbonamidhydrazopropionitril in saurer Lsg., wahrscheinlich unter intermediärer B. einer Azoverb.; Krystallpulver (aus A.), unl. in Ä., F. 215° (Zers.). *Semicarbazon des Brenztraubensäureamids*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N{=}C(CH_3)CO \cdot NH_2$. B. wie beim Nitril; Krystalle aus A., F. 230° (Zers.). *Semicarbazon des Brenztraubensäureesters*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N{=}C(CH_3)COO \cdot C_2H_5$, zl. in W., wl. in A., unl. in Lg., Ä., Bzl., F. 206° (Gasentw.). Aus der Carbonamidhydrazopropions. entsteht in analoger Weise das *Semicarbazon der Brenztraubensäure*.

Das aus Hydrazin, Aldehydammoniak u. KCN in saurer Lsg. entstehende, nicht rein abscheidbare *Dinitril* der *Hydrazopropionsäure*, $NC{-}CH(CH_3){-}NH \cdot NH \cdot (CH_3)CH{-}CN$, geht beim Stehen mit konz. HCl in das beständigere *Amid* über, aus welchem mit HCl-Gas gesättigter Äthylalkohol neben flüssigen Prodd. unbekannter Zus. den *Hydrazopropionsäureäthylester* (Prismen, F. 78°, Kp_{750}. 245°), Methylalkohol dagegen den *Hydrazopropionsäuremethylester* (Krystalle aus Lg., F. 93°, Kp_{720}. 220°) liefert. Beide Ester können auch durch Anlagerung von Acetaldehyd u. HCN, Verseifen des Nitrils etc. aus *Hydrazinpropionsäure* dargestellt werden. — *Hydrazopropionsäure*. Die beim Verseifen der Ester mit Baryt erhaltene Ba-Salzlsg. wird in verd. H_2SO_4 gegossen; mikr. Nadeln (aus W.), F. 198° (Gasentw.; bei 180° Bräunung). (Liebig's Ann. **303**. 75—91. 22/10. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Heller.

Johannes Thiele und **James Bailey**, *Über die Einwirkung von Semicarbazid auf Formaldehyd*. Bei der Einw. von HCl-Semicarbazid auf Formaldehyd erhielten Vff. an Stelle des normalen *Formaldehydsemicarbazons* (vergl. Thoms, Ber. Dtsch. pharm. Ges. **7**. 5; C. **97**. II. 145) ein wahrscheinlich aus 2 Mol. Semicarbazid und 3 Mol. Formaldehyd gebildetes, gallertartiges, wasserhaltiges Kondensationsprodukt. Beim Behandeln mit HCN (60%) löste sich die Substanz allmählich und lieferte beim Verdunsten einen bei 127,5° schmelzenden, gut krystallisierten Körper, dessen Konstitution indessen nicht aufgeklärt werden konnte. (Liebig's Ann. **303**. 91—93. 22/10. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Heller.

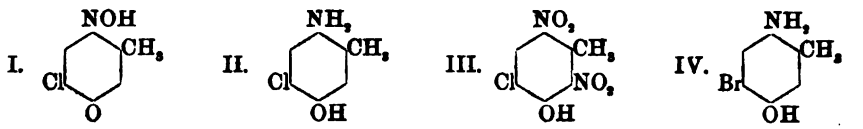
J. Moitessier, *Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Halogensalzen der Erdalkalimetalle: Phenylhydrazinchlorcalcium*, $CaCl_2 \cdot 2[C_6H_5 \cdot N_2H_3)$, entsteht bei Zusatz der theoretischen Menge Phenylhydrazin zu einer 15%igen alkoh. Lsg. von wasserfreiem $CaCl_2$, Erhitzen des Gemenges u. Abkühlen in Form von rhombischen Tafeln, zers. bei 100°, ll. in W., l. in w. A., unl. in Ä. — Die entsprechende Verb. mit Chlorstrontium wird leicht bei Einw. von Lösungsmitteln zers. — *Phenylhydrazinbromcalcium*, $CaBr_2 \cdot 4(C_6H_5 \cdot N_2H_3) \cdot 3H_2O$, krystallisiert in langen Nadeln, zers. bei 100°, ll. in W., l. in A., unl. in Bzl. u. in Ä. — Mit Bromstrontium entsteht ebenfalls eine zwei Mol. Phenylhydrazin enthaltende zerfließliche Verb. ll. in A., unl. in Ä., welcher etwas Phenylhydrazin der Verb. wegnimmt. — *Phenylhydrazinjodstrontium*, $SrJ_2 \cdot 4(C_6H_5 \cdot N_2H_3)$, prismatische zerfließliche Krystalle, zers. bei 100°, ll. in A. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 722—23. [7/11*.].) Hesse.

F. Kehrmann, *Zur Sterochemie der Chinonoxime. Zweite Mitteilung*. In der ersten Mitteilung (Liebig's Ann. **279**. 27; C. **94**. II. 278) hat der Vf. gezeigt, daß von dem aus Chlorchinon durch Hydroxylamin erhaltenen Oxim der Methyl- und der Benzoyläther in je zwei Modifikationen auftreten, die einander nicht, wie Bridge annahm, strukturisomer, sondern wahrscheinlich stereoisomer sind. Daß keine Polymerie vorliegt, hat der Vf. gemeinsam mit **Hugo Grab** nachgewiesen. Das *Chlorchinonmonoxim*, $C_6H_4ClNO_2$, wurde durch Umwandlung in die isomeren Acetylderivate und deren Verseifung dargestellt; lange hellgelbe Nadeln. Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Gemisch zweier isomerer *Acetylderivate*, die durch Umkrystallisation aus Bzl. getrennt wurden. Die schwerer

l. Modifikation ist stabil; sie bildet bernsteingelbe, glasglänzende vierseitige Prismen, F. 166—167°, wl. in k., ll. in h. Bzl. Weit leichter l. ist die labile Modifikation, welche blättrige oder tafelförmige bernsteingelbe Krystalle vom F. 136—137° bildet. In den Lgg. geht die labile in die stabile Modifikation über. Das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht beider Modifikationen ist das gleiche. Bei der Verseifung geben beide dasselbe Oxim, bei der Oxydation durch verd. Salpeters. das gleiche *Dinitrochlorphenol*, $C_6H_2ClN_3O_5$, F. 111°, bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzs. das gleiche *Aminochlorphenol*, F. 152°, welches durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in ein *Diacetylderivat*, $C_{10}H_{10}ClNO_3$, verwandelt wird. Letzteres bildet aus sd. W. farblose Nadeln, F. 124°.

Wiewohl das in o-Stellung zu einem Chinonsauerstoffatom befindliche Chloratom die Oximierung erschwert, macht es sie nicht unmöglich. Man erhält das *Chlorchinondioxim*, $C_6H_3ClN_2O_2$, grauweifse Nadeln, durch dreitägige Erhitzung des Monoxims in 75%igem A. mit salzsaurem Hydroxylamin am Rückflufskühler. Die Reinigung erfolgt über das *Diacetylderivat*, $C_{10}H_9ClN_2O_4$; farblose Prismen, F. 171 bis 172°, unl. in W. und k. Lg., zl. in Bzl., Toluol und A. Weder vom Oxim, noch vom Diacetylderivat wurden Isomere erhalten. Durch Erwärmung des Dioxims mit Salpeters., D. 1,25, wurde *1-Chlor-3,6-dinitrobenzol*, $C_6H_2ClN_3O_4$, erhalten; hellgelbe Krystalle (aus Lg.), F. 60°, unl. in W. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzs. entsteht das *2-Chlor-1,4-diaminobenzol*; schwach gelbliche Prismen aus Lg., F. 64°, ll. in W. Das salzsaure Salz, $C_6H_9N_2Cl_3$, bildet glasglänzende Krystalle. Das *Diacetylderivat*, $C_{10}H_{11}N_2O_2$, krystallisiert aus einem Gemisch von Toluol und A. in weifsen, atlasglänzenden, feinen Nadeln, F. 196°.

Aus reinem Monochlorchinon erhält man durch Behandlung mit konz. Salzs. und Oxydation mit Bichromat in schwefelsaurer Lsg. das *p-Dichlorchinon* in hellgelben rhomboëdrischen Krystallen. Es wird durch Erhitzen am Rückflufskühler in einem Gemisch von Bzl. und A. mit salzsaurem Hydroxylamin in das *p-Dichlorchinonmonoxim*, $C_6H_3Cl_2NO_2$, verwandelt. Letzteres erhält man aus Bzl. in zweierlei Krystallen, deren Trennung nicht gelang, welche sich zwischen 155 und 160° zersetzen. Die Reinigung des Oxims erfolgte über das *Acetylderivat*, $C_8H_5Cl_2NO_3$; bernsteingelbe Prismen aus Bzl., F. 149°; es wurde nur eine Modifikation beobachtet.



Gemeinsam mit **M. Tichvinsky** weist der Vf. nach, dafs das 4-Chlortoluchinon durch Einw. von Hydroxylamin in ein Monoxim der Formel I übergeht, welches in zwei stereoisomeren Formen auftritt. 4-Chlortoluchinon wurde aus Toluchinon durch Behandlung mit Salzs. und Oxydation des Prod. mit Chroms. dargestellt. Bei Erwärmung der gelben prismatischen Krystalle in A. mit salzsaurem Hydroxylamin wurden zweierlei Oxime erhalten, die durch Krystallisation aus Toluol getrennt wurden. Das schwer l. *4-Chlortoluchinonmonoxim*, $C_7H_6NO_2Cl$, bildet aus A. glänzende, braungelbe Prismen, aus Toluol kurze Nadeln, zersetzt sich bei 170°, fast unl. in W., ll. in A. und Eg., wl. in Bzl. und Toluol. Die Krystalle nehmen leicht einen braunen Farbstoff aus der unreinen Lsg. auf. Das ll. Monoxim bildet aus A. und aus Toluol konzentrisch gruppierte feine, hellgelbe Nadeln, zersetzt sich gegen 165°, fast unl. in W., sll. in A., zl. in sd. Bzl. und Toluol. Aus der Lsg. der ll. Modifikation in A. oder Toluol scheiden sich nach längerem Stehen Krystalle der weniger l. Modifikation ab; diese ist also stabiler. Bei der Acetylierung giebt das wl. Oxim zwei Acetylderivate, das ll. nur eines der beiden. Von den beiden Acetaten giebt

das schwerer l. ausschliefslich das schwerer l. Oxim, das leichter l. ausschliefslich das leichter l. Oxim. Das schwer l. *Acetylderivat*, $C_9H_8NO_4Cl$, bildet aus Bzl. bernsteingelbe, dicke Krystalle, F. 158—159°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. und Eg. Das leichter l. Acetylderivat bildet aus Bzl. lange, hellgelbe Nadeln, F. 141—142°, unl. in W., sll. in A., Ä., Eg. und Bzl.

Durch Reduktion der beiden Modifikationen mit Zinnchlorür und Salzs. wurde dasselbe *Aminochlorkresol*, Formel II, erhalten; farblose Blätter, F. 204—205°. Auch das *Diacetylderivat* der Base aus beiden Monoximen ist identisch; $C_{11}H_{12}NO_3Cl$, farblose Nadeln, F. 162°. Durch Erwärmung mit mäfsig verd. Salpeters. werden beide Oxime in dasselbe *Dinitrochlorkresol*, $C_7H_5N_2O_6Cl$, verwandelt; hellgelbe Blätter, F. 108°. Dasselbe Aminochlorkresol wie aus dem Oxim erhält man auch aus p-Nitro-m-kresol durch Chlorierung und Reduktion, während das aus dem p-Nitro-o-kresol in gleicher Weise dargestellte Aminochlor-o-kresol davon ganz verschieden ist. Es ist hierdurch die Konstitution der Verb. eindeutig festgestellt. Das Dinitrochlorkresol hat demnach die Formel III.

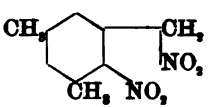
Gemeinsam mit **C. Rüst** hat der Vf. die Monoxime des 4-Bromtoluchinons bearbeitet. *4-Bromtoluchinon*, $C_7H_5BrO_2$, wurde aus Toluchinon durch Behandlung mit rauchendem Bromwasserstoff und Oxydation des entstandenen Hydrochinons mit Chroms. erhalten; grofse gelbe Tafeln (aus A.), F. 105°. Die beiden Oxime des Chinons sind den Chlorderivaten ganz ähnlich und lassen sich wie diese trennen. Das wl. *4-Bromtoluchinonmonoxim*, $C_7H_6BrNO_2$, bildet bräunlichgelbe Nadeln, unl. in W., zl. in A. und Eg., wl. in Toluol, zers. sich bei 186°. Das ll. Isomere bildet aus Toluol feine, hellgelbe verfilzte Nädelchen und zers. sich bei 178—180°, unl. in W., zll. in A. und Eg., zl. in sd. Toluol. Analyse und kryoskopische Unters. ergaben gleiche Formel für beide Verbb. Auch die Acetate sind den Chlorderivaten ähnlich. Aus dem wl. Monoxim entsteht neben einem ll. als Hauptprodukt ein wl. *Acetylderivat*; dicke bernsteingelbe Prismen aus Bzl., F. 166—167°, unl. in W., zl. in A., Ä., Bzl. und Eg. Das aus dem ll. Oxim ausschliefslich erhaltene Acetylderivat bildet aus Bzl. hellgelbe, lange Nadeln, F. 131—132°, unl. in W., ll. in A., Ä., Eg. und Bzl. Bei der Reduktion beider Oxime mit Zinnchlorür und Salzs. entsteht das nämliche *Aminobrom-m-kresol*, C_7H_8BrNO, silberglänzende Blätter, wl. in W., ll. in A. Eg. und verd. Mineralss., zers. sich bei 205°. Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird die Base in das *Diacetylderivat*, $C_{11}H_{12}BrNO_3$, verwandelt; farblose Prismen aus Toluol, F. 171—172°. Durch kurzes Erwärmen beider Oxime mit mäfsig konz. Salpeters. auf dem Wasserbade entsteht dasselbe *Dinitrobrom-m-kresol*, $C_7H_5BrN_2O_5$; schwefelgelbe Oktaeder, F. 115—116°. Wenn man diesen Nitrokörper oder die Oxime mit Salpeters. bis zum Aufhören der Bromentw. kocht, erhält man das *Trinitro-m-kresol*, $C_7H_5N_3O_7$, F. 106—107°, welches mit dem durch Nitrieren von m-Kresol erhaltenen Prod. in allen Eigenschaften identisch ist. Es ist hierdurch für die Konstitution der Oxime die Formel IV erwiesen. Wenn man Acetoximbenzyläther durch mäfsig konz. Salzs. zers., erhält man ein Präparat von salzs. α-Benzylhydroxylamin, welchem stets β-Benzylhydroxylamin beigemengt ist. Aus reinem α-Benzylhydroxylamin erhält man durch Kondensation mit 4-Bromtoluchinon den *Benzyläther* von dessen Monoxim. Dieser wird ebenfalls in zwei stereoisomeren Modifikationen erhalten. Es bildeten sich schwerer l. goldgelbe Nadeln, F. 95—96° und leichter l. dicke orangegelbe Prismen, F. 80—81°, monoklin (a:b:c = 1,7562 : 1 : 1,1580; a c = 121° 20′, a c = 119° 26′, b c = 58° 42′.) Beide Modifikationen geben mit Zinnchlorür und Salzs. das Bromamino-m-kresol, F. 205—208°, dessen Diacetylderivat F. 171—172° besitzt. (Liebig's Ann. **303**. 1—33. Genf.)

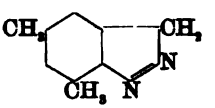
Bodländer.

J. A. Nef, *Notiz über die Formhydroxamsäure*. Da die Untersuchung der *Formhydroxams.*, H·CO·NH·OH, kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2190; C. 98.

II. 811) von SCHROETER in Angriff genommen worden ist, weist Vf. darauf hin, daſs sein Schüler JONES über diese S. bereits ausführlich berichtet hat (Amer. Chem. J. **20**. 27; C. **98**. I. 464); das Präparat von JONES, das bei 81—82° schm., ist offenbar reiner gewesen, als das von SCHROETER, welcher den F. 72—74° angegeben hat. — Die Beobachtung des spontanen Zerfalles bei 0° ist vom Vf. nicht — wie SCHROETER zitiert — an der Formhydroxams., sondern an der Formhydroxims., HC(OH):N·OH, gemacht worden (LIEBIG's Ann. **298**. 212; C. **98**. I. 181.) [Anm.: Die Sachlage ist nicht ganz geklärt, da SCHROETER die Formhydroxams. HC(OH): N·OH — also wie NEF die Formhydroxims. — formuliert]. — *Äther der Formhydroxams.* entstehen nach Beobachtungen von BIDDLE durch Erhitzen von 2 Mol. Ameisens. mit α-alkylierten Hydroxylaminen; so wurde z. B. die *Benzylhydroxams.*, $H\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, als dickes Öl mit Säureeigenschaften gewonnen. — Auch die Darst. von *Methyl-* und *Benzylbisurethin*, $CH_3\cdot O\cdot NH\cdot CH:NH$, bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CH:NH$, in krystallisierter Form ist bereits gelungen. — BIDDLE hofft, von den erwähnten Verbb. ausgehend, zu *Äthern der Knalls.*, R·O·N:C, zu gelangen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2720—21. 14/11. [17/10.]. Kent. Chem. Lab. Univ. of Chicago.) STELZNER.

E. Bamberger u. M. Weiler, *Über die Reduktion des o-Nitro-m_1-m-dimethylphenylnitromethans (aromat.-aliphat. Dinitromesitylen).* Die Annahme, die Reduktion des o-Nitro-m_1-m-dimethylphenylnitromethans (aromat.-aliphat. Dinitromesitylens) (I.)

I. 

II. 

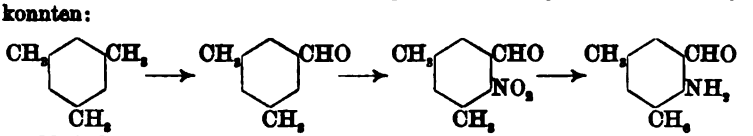
würde zu einem bicyclischen System von der Formel II. führen, bestätigte sich nicht, vielmehr verlief die Reduktion mittels Natriumamalgam und 95%igem A. in folgender Weise:

$$C_6H_2(CH_3)_2<^{CH:NO_2H}_{NO_2} \longrightarrow C_6H_2(CH_3)_2<^{CH:NOH}_{NH_2}.$$

Es bildete sich ein *dimethyliertes o-Amidobenzaldoxim*, wie ja auch in ähnlicher Weise Isophenylnitromethan in Benzaldoxim (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2252; C. **96**. II. 873) übergeht. Daſs wirklich die Reduktion so verlaufen war, bewiesen Vff. durch die Spaltung des Reaktionsprod. mittels SS. Dabei entstand, entsprechend der Gleichung:

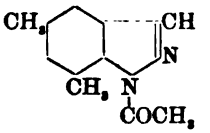
$$C_6H_2(CH_3)_2<^{CH:NOH}_{NH_2} + H_2O = C_6H_2(CH_3)_2<^{CHO}_{NH_2} + NH_2OH$$

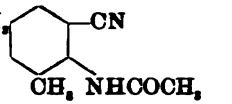
ein dimethylierter *o-Amidobenzaldehyd*, wie Vff. durch direkten Vergleich mit o-Dimethylamidobenzaldehyd, sowie durch folgende eindeutig verlaufende Synthese zeigen konnten:



Mesitylen — Mesitylaldehyd — o-Nitro-mesitylenaldehyd — o-Amido-mesitylenaldehyd

Das Dimethyl-o-amidobenzaldoxim liefert, nach SCHOTTEN-BAUMANN's Methode benzoyliert, das erwartete *Dibenzoat*, $C_6H_2(CH_3)_2<^{CH:NOCOC_6H_5}_{NHCOC_6H_5}$, unter der Einw. „BECKMANN'scher Mischung" (Eg., Acetanhydrid, HCl) *Dimethylacetisindazol* (III.), mit den für Acetisindazolen charakteristischen Eigenschaften, mit Acetanhydrid allein

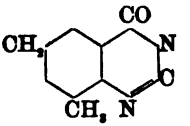
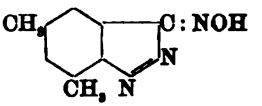
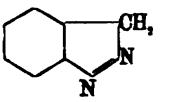
III. 

IV. 

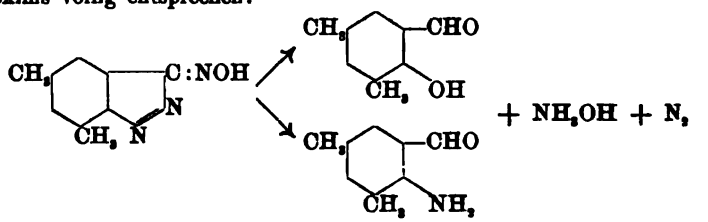
das *Nitril* der *o-Acetamidomesitylensäure* (IV.), das sich wahrscheinlich unter intermediärer B. von o-Acetamidomesitylensäureamid zu *Trimethylchinazolon* (V.) isomerisiert. Das Dimethyl-o-amidobenzaldoxim liefert also, je nach den Versuchsbedingungen drei Isomere von der Formel $C_{11}H_{12}N_2O$: Dimethylacetisindazol, o-Acetamidomesitylensäurenitril und Trimethylchinazolon. HNO_2 wirkt auf Dimethyl-o-amidobenzaldoxim in folgender Weise:

$$C_9H_{12}N_2O + HNO_2 = C_9H_8N_2O + 2H_2O$$

unter B. eines gelben Körpers, den Vff. als das *Oxim* des *Dimethylindiazons* (VI.) ansprechen. Seine hypothetische Stammsubstanz (VII.) nennen Vff. *Indiazen*, und glauben zu dieser Auffassung von der Natur des gelben Körpers besonders durch

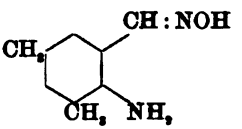
V.  VI.  VII. 

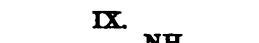
das Verhalten desselben gegen verd. H_2SO_4 berechtigt zu sein. Bei einer derartigen Hydrolyse bilden sich nämlich neben Hydroxylamin und *Stickstoffdimethylsalicylaldehyd* und *Dimethyl-o-amidobenzaldehyd*, Spaltungsprodd., die der Annahme eines Indiazonoxims völlig entsprechen:



doch gedenken Vff. noch weitere Verss. darüber anzustellen.

Experimenteller Teil. Darst. des o-Nitro-m_1-m-dimethylnitromethans (arom.-aliphat. Dinitromesitylens). Durch 55 Min. langes Kochen von 100 g Mesitylen, 100 g gelber, rauchender HNO_3 und 500 g Eg. wurde ein Gemisch von Mesitylens., p-Nitromesitylens., s-Dimethylphenylnitromethan, arom. Nitromesitylen und höher nitrierten Mesitylenen dargestellt, durch systematisches Fraktionieren wurden schließlich aus 86 g Mesitylen — 14 g waren unverändert geblieben — 25 g *aliphatisches Nitromesitylen* gewonnen, das nach den Angaben KONOWALOW's in guter Ausbeute das o-Nitro-m_1-m-dimethylphenylnitromethan lieferte.

VIII. 

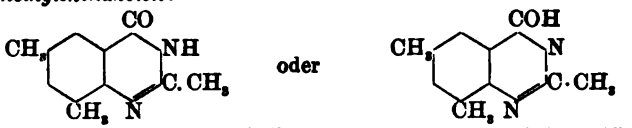
IX. 

Reduktion des o-Nitro-m_1-m-dimethylphenylnitromethans. m_1-m-Dimethyl-o-amidobenzaldoxim (VIII.). 15 g des Nitrokörpers wurden, in 230 ccm 95%ig. A. gel., bei −10° mit 200 g 4%ig. Natriumamalgam auf einmal versetzt und unter starker Kühlung ununterbrochen geschüttelt. Nach völliger Entfärbung der Fl. wurde noch 2 Stdn. lang auf der Maschine ohne Kühlvorrichtung

weiter geschüttelt. Der vom Hg abgegossene Brei wurde, in eiskaltem W. gel., so lange mit CO_2 behandelt, bis der entstehende Nd. sich nicht mehr vermehrte (Ausbeute 4 g). — *s-Dimethyl-o-amidobenzaldoxim* (IX.), weiſse, seideglänzende Nadeln, F. 170—171°, l. in A., Bzl.; swl. in k. W.; ll. in verd. Laugen und Mineralss. Die salzs. Lsg. der Base giebt mit m-Nitrobenzaldehyd ein aus A. in schwefelgelben, bei 179—180° schm. Nädelchen krystallisierendes Kondensationsprod., auf Zusatz von Formaldehyd färbt sie sich tief eigelb, auf Zusatz von NaOH wird die Färbung mehr citronengelb. $NaNO_2$ liefert *Dimethylindiazonoxim*, das sich sekundär sofort aus dem zunächst entstehenden Diazoniumsalz des dimethylierten o-Amidobenzaldoxims bildet.

Dibenzoyl-m$_1$-m-dimethyl-o-amidobenzaldoxim, $C_6H_2(CH_3)_2{<}^{CH:NOCOC_6H_5}_{NHCOC_6H_5}$. 0,55 g Dimethyl-o-amidobenzaldoxim werden mit 20 ccm 5%ig. KOH und 0,95 g portionsweise hinzugesetztem Benzoylchlorid bis zum Verschwinden des Geruchs von letzterem und dann nochmals mit 6 ccm 10%ig. Kali und 0,4 g Chlorid geschüttelt. Aus A. konzentrisch gruppierte Nadeln, F. 142—142,5°, unl. in SS. und Alkalien. — Einw. von H_2SO_4 auf Dimethyl-o-amidobenzaldoxim. Dimethyl-o-amidobenzaldehyd. Durch eine Lsg. von 1 g Aldoxim in 45 ccm W. und 0,73 g konz. H_2SO_4 wurde ein Dampfstrom geleitet, wobei eine gelbe Fl. überging, die zum Erstarren gebracht wurde. *s-Dimethyl-o-amidobenzaldehyd*, $C_6H_2(CH_3)_2{<}^{NH_2}_{CHO}$, leuchtende, citronengelbe Nädelchen, F. 48—49°, sll. in A., swl. in W., neigt sehr zur Überschmelzung. Die mit den beiden Naphtolen oder mit Resorcin erzielbaren, intensiv roten Kuppelungsfarben verblassen beim Umschwenken äuſserst rasch. Mit Hydroxylamin entsteht das entsprechende Oxim, F. 170,5—171°, Phenylhydrazin liefert anscheinend nicht das normale Hydrazon, worüber nähere Mitteilungen folgen sollen.

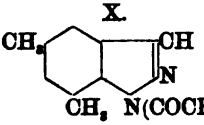
Einw. von Essigsäureanhydrid auf Dimethyl-o-amidobenzaldoxim. o-Acetamidomesitylensäurenitril. 1,2 g dimethyliertes Amidobenzaldoxim und 3,5 g Acetanhydrid wurden anfangs schwach erwärmt u. dann etwa 6 Minuten lang gekocht. *o-Acetamidomesitylensäurenitril*, weiſse Nadeln, F. 196,5—197,5°, sll. in A., swl. in W., h. Bzl. u. Ä. Nach kurzem Kochen mit verd. HCl oder KOH geht es über in *Trimethylchinazolon*:

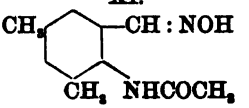


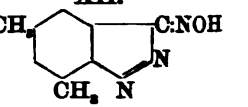
0,4 g Acetamidomesitylensäurenitril werden mit 10 ccm 10%ig. KOH unter Umschütteln 1¾ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das durch CO_2 in weiſsen Flocken sich ausscheidende Trimethylchinazolon, $C_{11}H_{12}N_2O$, krystallisiert aus A. in feinen, weiſsen Nädelchen, F. 271,5—272,5°, beim Erhitzen in prächtigen Nadeln sublimierend. Chlorplatinat, orangegelbe, kurze Prismen, bei 345° noch nicht geschm., beim Kochen in Lsg. gehend, ähnlich das Bichromat, gelbe krystallinische Flocken.

Einw. Beckmann'scher Mischung auf Dimethyl-o-amidobenzaldoxim. Dimethylacetisindazol (X.). Eine ohne Erwärmen hergestellte Lsg. von 0,45 g Aldoxim in 1,5 g Acetanhydrid u. 6 g Eg. wurde bei 0° mit HCl-Gas gesättigt und im verschlossenen Gefäſse 4 Tage lang sich selbst überlassen. *Dimethylacetisindazol*, $C_{11}H_{12}N_2O$, schwach gelbliche Nädelchen, F. 166,5—168°, sll. in k. A., wl. in W., zeigt die von Auwers (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1255; C. **96**. II. 34) für Acetisindazole angegebenen Eigenschaften; Sublimat erzeugt in seiner wss. Lsg. einen körnigen, gelblichen, in der Hitze l. Nd., Silbernitrat eine schwache, weiſse, beim Erwärmen sich schwärzende Fällung. Auf Zusatz von Essigs. zu der Lsg. der Base in KOH, worin sie sich beim Erhitzen allmählich löst, fällt ein *Körper*, F. 191,5 bis 192,5°, aus, wahrscheinlich das acetylierte Dimethyl-o-amidobenzaldoxim (XI.).

Einw. salpetriger S. auf Dimethyl-o-amidobenzaldoxim. Oxim des Dimethylindiazons (XII.). 1,22 g Oxim, in 16 ccm 2½%ig. HCl. gelöst, wurden bis zur bleibenden Bläuung von Jodkaliumstärkepapier unter Abkühlung diazotiert. *Dimethylindiazonoxim*, $C_9H_9N_3O$, citronengelbe Nadeln, F. 181,5—182,5°, ll. in A., zeigt nicht die LIEBERMANN'sche Rk., liefert mit Naphtolen keine Farbenerscheinungen.

X. 

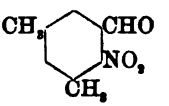
XI. 

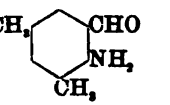
XII. 

Zerlegung des Dimethylindiazooxims durch SS. Dimethyl-o-amidobenzaldehyd u. Dimethylsalicylaldehyd. 0,75 g Oxim wurden mit 50 ccm W. unter Rückfluß gekocht, im Dampfstrome destilliert u. die Dest. nach Hinzufügung von 10 ccm verd. H_2SO_4 fortgesetzt. Im Dampfrückstand ließ sich Hydroxylamin, im Destillat *Dimethyl-o-amidobenzaldehyd*, $C_6H_2(CH_3)_2{<}^{CHO}_{NH_2}$, und *Dimethylsalicylaldehyd*, $C_6H_2(CH_3)_2{<}^{CHO}_{OH}$, in Form ihrer Oxime, FF. 170,5—171°, resp. 138,5 bis 139,5°, nachweisen. Auch ein *Oxim*, weiße Nadeln, F. 99—100,5°, wurde isoliert, dessen Natur jedoch nicht aufgeklärt werden konnte.

Anhang I. Weitere Reduktionsprodd. des o-Nitro-m$_1$-m-dimethylphenylnitromethans (arom.-aliphat. Dinitromesitylens). Bei Verwendung von käuflichem absol. A. statt 95%igem isolierten Vff. zwei alkaliunl. Basen neben sehr geringen Mengen von Dimethylamidobenzaldoxim. a. *Base* vom F. 260°, $\left(C_6H_2{<}^{(CH_3)_2}_{CH_4NO}\right)_x$, weiße, atlasglänzende Blättchen, swl. in organischen Solvenzien, scheint wegen ihrer Diazotierbarkeit primär zu sein. — b. *Base* vom F. 133—147,5°, weiße, glänzende Nadeln von ähnlicher Zus. wie die hochschm. Base, giebt mit Sublimat voluminöse, weiße, beim Kochen sich l. Flocken, mit Silbernitrat eine schwache, weiße, beim Erhitzen sich schwärzende Trübung. Die wss.-alkoh. Lsg. reduziert FEHLING'sche Lsg. erst beim Kochen, sodahaltiges Permanganat schon in der Kälte.

Anhang II. Synthese des Dimethyl-o-amidobenzaldehyds aus Mesitylen. Oxydation des Mesitylens mittels Chromylchlorid nach ÉTARD lieferte nur geringe Mengen von Dimethylbenzaldehyd, weit bessere Ausbeute ergab sich bei Überführung des Mesitylens in Mesitylbromid und nachfolgende Oxydation mittels Chromat oder Bleinitrat. *Dimethylbenzaldehyd*, $C_6H_2(CH_3)_2CHO$. 13 g reines Mesitylen, in 130 g reinem CS_2 gel., wurde innerhalb 6 Stdn. portionenweise mit 33,5 g Chromylchlorid u. 250 g CS_2 versetzt. *Dimethyl-o-nitrobenzaldehyd* (XIII.). 1 g Dimethylbenzaldehyd wurde unter Rühren u. in starker Kühlung in 1,2 g Kaliumnitrat u. 5 ccm englischer H_2SO_4 eingetropft, u. der sich abscheidende weiße Nd. so lange mit Dampf destilliert, als noch Festes überging (Ausbeute 80% der Theorie, u. haben

XIII. 

XIV. 

Vff. diese Darstellungsweise zum DRP. angemeldet). Aceton und verd. Lauge verwandelt den Dimethyl-o-nitrobenzaldehyd, Nadeln, F. 102—103°, in *Tetramethylindigo*, dunkelblaue, rotschimmernde Nadeln. — *Dimethyl-o-amidobenzaldehyd* (XIV.) 0,33 g Nitroaldehyd wurden, mit etwas w. W. befeuchtet, mit einer konz. Lsg. von 6 g krystallisiertem $FeSO_4$ und mit so viel NH_3 versetzt, daß der Geruch desselben be-

stehen blieb. Ein nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade hindurchgeleiteter Dampfstrom entführte den Aldehyd als gelbes Öl, das bald erstarrte, bei 48—49° schmolz u. alle Eigenschaften des Dimethyl-o-amidobenzaldehyds zeigte. Oximierung führte zu einem Oxim, F. 170—171°, das sich völlig identisch mit dem Reduktionsprod. des arom.-aliphat. Dinitromesitylens erwies. (J. pr. Chem. [2] **58**. 333—61. Zürich. Analyt.-chem. Lab. Polytechnikum. Rostock. Univ.-Lab.) ROTH.

F. Tiemann, *Über die Veilchenketone und die in Beziehung dazu stehenden Verbindungen der Citral-(Geranial-)reihe.* (Fortsetzung.) (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 837—53. 5/11. — C. **98**. II. 98.) HESSE.

E. Harnack, *Über die als Eigone bezeichneten Eiweifspräparate.* In der vorliegenden Antwort auf die von K. DIETERICH (Pharm. Ztg. **43**. 724; C. **98**. II. 1060) veröffentlichte Abwehr der vom Vf. an den Eigonpräparaten geübten Kritik, wird das Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1941 Anm. (C. **98**. II. 890) gefällte Urteil aufrecht erhalten. Der Nachweis, dafs in den Eigonen der weitaus gröfste Teil des Jods nicht in fester intramolekularer, sondern in lockerer Bindung als HJ, resp. Jodkalium enthalten ist, wird durch quantitative Verss. erbracht, die ergeben haben, dafs bei der Dialyse gegen W. schon in einer halben Stunde aus α-Eigon 17,25% J, aus α-Eigonnatrium 15,25% J u. aus β-Eigon 16,47% J ausgezogen werden. Ferner wurden 17,42% J erhalten, als α-Eigon in verd. NaOH gel., die Fl. in der Kälte sofort mit Essigs. gefällt, filtriert, das Filtrat zur Trockne verdampft, zur Zerstörung organischer Substanz geglüht, der Rückstand in W. gel., angesäuert u. mit Palladiumchlorür gefällt wurde. Aus diesen Zahlen folgt, dafs die Eigone höchstens 1—2% Jod intramolekular gebunden enthalten können, dafs der Rest jedoch in Form von HJ oder Jodalkali vorhanden sein mufs. Vf. vermag demzufolge auch nicht einzusehen, weshalb die Eigone sich im Organismus anders verhalten sollen, als Jodalkalisalze. (Pharm. Ztg. **43**. 811—13. 12/11. [Oktober]. Halle a. S.) STELZNER.

Wilhelm Vaubel, *Über die als Eigone bezeichneten Eiweifspräparate.* Bezüglich der Menge des intramolekular gebundenen Jods in den Eigonen ist der Vf. zu ganz denselben Resultaten wie HARNACK (s. voranstehendes Ref.) und BLUM u. VAUBEL, J. pr. Chem. [2] **57**. 375; C. **98**. II. 358) gekommen: etwa $^9/_{10}$ des Jods der Eigone haften den Präparaten lediglich als Verunreinigung in Form von HJ und Jodalkalien an. Dafs diese Hauptmenge des Jods nicht ohne weiteres durch $AgNO_3$ fällbar ist, beruht auf der bekannten Eigenschaft der Eiweifskörper, die Fällbarkeit der Jodide durch Silbersalze zu verhindern. — An seinem, auf der Naturforscherversammlung zu Düsseldorf ausgesprochenen Satz: „Demgemäfs dürfte auch den von K. DIETERICH zur Charakterisierung der Eiweifskörper bestimmten *Jodabsorptionszahlen* in ihrer jetzigen Qualität nur eine ganz beschränkte Bedeutung zukommen, da sie auf der falschen Annahme aufgebaut sind, bei der Einw. von J auf eine wss. Lsg., bezw. Suspension der Eiweifskörper finde eine maximale Substitution statt etc.", findet Vf. auch nach der Entgegnung von K. DIETERICH (Pharm. Ztg. **43**. 124; C. **98**. II. 1160) nichts zu ändern, umso weniger, als auch HOFMEISTER (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 160; **98**. I. 120) dieser Methode unübersehbare Mängel nachgesagt hat. (Pharm. Ztg. **43**. 813. 12/11.) STELZNER.

K. Dieterich, *Über die als Eigone bezeichneten Eiweifspräparate.* In seiner Entgegnung auf die in den beiden voranstehenden Referaten wiedergegebenen Publikationen bringt der Vf. keine neuen experimentellen Beläge; er beruft sich auf die von AUFRECHT (Pharm. Ztg. **43**. 702; C. **98**. II. 1029), BEDDIES (Pharm. Centr.-H. **39**. 666; C. **98**. II. 826) und ihm erhaltenen Resultate, welche den Ergebnissen von HARNACK, sowie VAUBEL und BLUM entgegenstehen, und betont als die Hauptsache, dafs, wenn sich auch die Streitfrage über die Bindungsweise des Jods nicht schlichten

lassen sollte, den Eigonen doch die aufsergewöhnliche, medizinische, klinisch erprobte Wirksamkeit bleiben mufs. (Pharm. Ztg. **43**. 813—14. 12/11. Helfenberg.) Stelzner.

E. Charabot u. **L. Pillet**, *Analytische Untersuchungen über Neroli- und Petitgrainöl.* Die von den Vff. angestellte Unters. selbst destillierter Öle ergab, dafs echtes Neroli- und Petitgrainöl andere Eigenschaften aufweisen, als bisher angegeben wurde. Die D^{15}. eines echten *Neroliöls* (Ausbeute: 0,075—0,0964%) schwankt zwischen 0,8720 und 0,8760, während *Petitgrainöl* (Ausbeute: 0,1330—0,1846%) D^{15}. 0,8910 bis 0,8940 hat. Um die Bestimmung der D., welche bei anderen Temperaturen gemacht worden ist, auf die Bestimmung bei 15° C. zu reduzieren, mufs für jeden Grad unter 15° (zwischen 0 u. 15°) 0,0007 abgezogen werden, und wenn die Best. oberhalb 15° gemacht ist, mufs für jeden Grad 0,0008 zugefügt werden. Das Neroliöl ist rechtsdrehend (+1°,42 bis +4°,06), hat n_D^{18-20}. 1,470—1,474, ist l. in 1—2½ Tln. 80%igen A., während Petitgrainöl linksdrehend (−4°,45 bis −6°,15) und in gleichen Teilen 80%igen A. l. ist. Während Neroliöl eine ziemlich reichliche, rechtsdrehende unter 175° sd. Fraktion enthält, bleibt bei einmaliger Dest. des Petitgrainöles das Thermometer bei dieser Temperatur nicht stationär. Das Drehungsvermögen eines Neroliöles ist sehr wichtig für Erkennung von Verfälschungen; bei einem Zusatz von Citronen-, Pommeranzen- u. Bergamottöl wird dasselbe erhöht durch Zusatz von Petitgrainöl erniedrigt. Der Estergehalt eines echten Neroliöles schwankt zwischen 10 u. 20% (berechnet auf Linalylacetat), der Estergehalt des Petitgrainöles zwischen 50 u. 70%. Bergamottöl hat einen Estergehalt von ca. 36%. Durch Bestimmung der Verseifungszahl läfst sich also ein Zusatz dieser Öle leicht feststellen.

Die Ester des Neroliöles sind für den Geruchseffekt sehr wichtig. Durch Verseifen verlieren sowohl Neroliöl als Petitgrainöl ihren charakteristischen Geruch, und nehmen beide einen fast identischen Geruch an. Der Geruch der Orangeblüte rührt daher von Geraniol- oder Linaloolestern her, u. zwar sind in den beiden Ölen wahrscheinlich die Ester desselben A., aber mit verschiedenen SS. vorhanden. Dieser Unterschied bedingt die verschiedene Feinheit der beiden Öle. — Beim Behandeln des Petitgrainöles mit Phtalsäureanhydrid konnte ein nach Geraniol riechendes, schwach linksdrehendes Alkoholgemenge gewonnen werden. Da nun Petitgrainöl reichliche Mengen Linalool enthält, so folgt hieraus, dafs das Geraniol sich mit Phtals. leichter extrahieren läfst, als das Linalool. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 853—57. 5/11.)
Hesse.

Physiologische Chemie.

Adam Karpinski, *Der Verlauf der Stoffaufnahme bei Hafer auf dem Felde und in Vegetationsgefäfsen.* Vf. prüfte die Aufnahme des Stickstoffs und der Phosphors. bei Hafer, welcher einerseits in Gefäfsen, andererseits in derselben Ackererde auf dem Felde bei einer einseitigen Stickstoffdüngung gebaut wurde. Zugleich sollte geprüft werden, wie sich in bezug auf die Stoffaufnahme eine Chilesalpeterdüngung zu einer Düngung mit schwefelsaurem Ammon verhält. Die gesamte Vegetationsdauer wurde in vier Perioden eingeteilt, am Ende jeder wurden die Pflanzen abgeerntet u. untersucht. Die erste Periode dauerte von der Saat bis zum Schossen = 32 Tage; die zweite 19 Tage; die dritte bis zum Beginn der Reife = 21 Tage; die vierte bis zur vollen Reife = 8 Tage; die ganze Vegetationszeit = 90 Tage. In der ersten Periode tritt die Wirkung der Düngung in den Gefäfsen viel stärker zutage. Die stärkste Produktion an Trockensubstanz fällt sowohl bei den Gefäfsen, wie auch auf dem Felde in die zweite Periode, also in die Zeit des Schossens; in der dritten Periode war die Produktion an Trockensubstanz in den Gefäfsen gröfser. Auf dem Felde verwischte sich langsam die Wirkung des Chilesalpeters, wahrscheinlich durch Auswaschung in tiefere Schichten. In den Gefäfsen verläuft die Entw. der Pflanzen viel

gleichmäfsiger. In der vierten Periode war die Produktion an Trockensubstanz ziemlich grofs auf den mit schwefelsaurem Ammon gedüngten Parzellen, dagegen gering, wo mit Chilesalpeter gedüngt war. An Stickstoff waren die Gefäfspflanzen etwa $1^1/_2$ mal so reich, als die Feldpflanzen. Sie zeigten auch in jeder Richtung eine stärkere Entw. und eine gröfsere Nährstoffaufnahme im Verhältnis zur Trockensubstanzproduktion. Phosphorsäure wurde auf den Parzellen in den zwei ersten Perioden am stärksten aufgenommen. Am Ende der zweiten Periode hörte die Aufnahme auf, u. in den letzten Perioden war die Aufnahme unbedeutend, was im engen Verhältnis zur Trockensubstanz steht. In den Gefäfsen nahmen die Pflanzen die Phosphorsäure auch in späteren Perioden merklich auf, obgleich im Verhältnis zu den ersten Perioden diese Aufnahme nachgelassen hatte. In den ersten Perioden waren Gefäfs- und Parzellenpflanzen am reichsten an Phosphorsäure. Die Wurzeln waren in den ersten Perioden besonders reich an Stickstoff und Phosphors. gegenüber den späteren Perioden. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **1**. 387—98. Dublany (Galizien). Agrikult.-chem. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

John Seemann, *Über die reduzierenden Substanzen, welche sich aus Hühnereiweifs abspalten lassen.* Zur Isolierung der kohlehydratartigen Substanz (F. MÜLLER, Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförder. der ges. Naturw. zu Marburg **1898**. 117) aus Eiweifs wurden 25 g des feingepulverten, ovomukoidfreien Eieralbumins in 400 ccm sehr verd. Alkali aufgequollen und mit 100 ccm Salzs. von der Konz. vermischt, dafs die Fl. 2—3% Salzs. enthielt. Nachdem die M. 3 Stdn. unter Durchströmen von Dampf auf dem Sandbade erhitzt war, liefs sich durch Titration mit FEHLING'scher Lsg. 9% reduzierende Substanz als Dextrose berechnet nachweisen; aus Ovomukoid wurden 34,9% erhalten. Die reduzierende Substanz liefs sich, wie schon von F. MÜLLER mitgeteilt ist, als *Glucosamin* charakterisieren. (Arch. f. Verdauungs-Krankheiten. Diss. 29/10. Marburg.) SIEGFRIED.

Géza Kövesy, *Untersuchungen über Glykolyse in den Geweben. Vorläufige Mitteilung.* Die Verss. gingen von einer Beobachtung KOVÁC's, dafs der Gefrierpunktserniedrigungswert des traubenzuckerhaltigen Blutes abweichend von dem des normalen Blutes nach Sauerstoffdurchleitung ständig steigt, aus. Dieser Befund läfst sich durch Glykolyse erklären. Ein solches Ansteigen der Gefrierpunktserniedrigung u. gleichzeitiges Abnehmen des Zuckers fand auch bei aus frischen Kalbslebern bereitetem, mit Traubenzucker und Kochsalz versetztem Organbrei statt. Die Glykolyse wurde durch Sauerstoffdurchleitung befördert. Das Ansteigen des Gefrierpunktserniedrigungswertes deutet auf die B. eines Körpers, der flüchtig ist, hin. Im Destillate liefs sich Aceton nachweisen, jedoch ist die Menge desselben zu gering, um das Ansteigen des Gefrierpunktserniedrigungswertes zu erklären. (Centr.-Bl. f. Physiol. **12**. 529—33. 29/10. [12/10.]. Budapest. Lab. d. I. med. Klinik.) SIEGFRIED.

Jacques Loeb, *Über die physiologische Wirkung von Alkalien und Säuren in starker Verdünnung.* Die Bewegung von Spermatozoen oder von Cilien wird bekanntlich, wenn sie dem Erlöschen nahe ist, durch sehr verd. Alkalien wieder hervorgerufen. Es wäre denkbar, dafs durch den Zusatz des Alkalis die Oxydationsvorgänge gefördert würden. Deshalb hat auf Veranlassung des Vf.'s **Zoethout** geprüft, ob bei langsamer Sauerstoffentziehung die Flimmerbewegung nicht früher in einem neutralen, als in einem alkal. Medium still stände. Thatsächlich wurde gefunden, dafs die Lebensdauer von Infusorien (Paramäcien) bei Sauerstoffentziehung durch sehr verd. Alkali verlängert wird, während SS. sie verkürzen. Auch bei 40° lebten die Paramäcien länger in alkal., als in neutraler oder gar saurer Fl. Ferner vermehrt sehr verd. Alkali die Widerstandsfähigkeit gegen Cyankalium und Atropin, hingegen nicht die gegen Strychnin und Veratrin. Von der Vorstellung ausgehend, dafs das embryonale Wachstum insofern in erster Linie von der Stärke der Oxy-

dationsvorgänge abhängt, als diese für die Synthesen im Tierkörper erforderlich sind, hat Vf. die Entwickelung und das Wachstum der Seeigellarven im normalen und schwach alkal. gemachten Seewasser geprüft u. eine sehr erhebliche Beschleunigung des Wachstums durch das Alkali beobachtet. Alle diese Befunde machen es sehr wahrscheinlich, daſs Alkalien in sehr verd. Lsg. (etwa $^1/_{1000}$—$^1/_{500}$ normale NaOH-Lsg.) die Oxydationsvorgänge in tierischen Geweben beschleunigen, während sehr verd. SS. entgegengesetzt wirken. (PFLÜGER's Arch. **73**. 422—26. 10/11. Chicago. Physiol. Lab.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Geret u. **M. Hahn**, *Weitere Mitteilungen über das im Hefepreſssaft enthaltene proteolytische Enzym.* Das proteolytische Enzym des Hefepreſssaftes (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 200; C. **98**. I. 680) hat sich bei den weiteren Verss. als ein sehr wirksames Ferment erwiesen. Nicht nur das koagulierbare Eiweiſs des Saftes selbst, sondern auch weitere Mengen zugesetzter verschiedener Eiweiſskörper werden von ihm zerlegt. Nach einstündiger Digestion sind dabei Leucin u. Tyrosin mkr. nachweisbar, dagegen kein echtes Pepton und nur Spuren von Albumosen. In Übereinstimmung mit dieser schnellen und tiefgreifenden Spaltung steht das Auftreten der Tryptophanrk., die im frischen Preſssaft negativ ausfällt; Pepton und Albumose werden, wie direkte Verss. darthaten, ebenfalls schnell weiter zers. Vff. haben die Verteilung des Stickstoffes auf die verschiedenen Prodd. der Verdauung studiert und hierfür die Fällung mit Phosphorwolframs. angewandt. Bemerkenswert war hierbei, daſs anfangs die Menge der N-haltigen Basen anstieg, später aber wieder sank, und schlieſslich (nach zwei Wochen) das Verhältnis des Amidosäuren-N zum Basen-N das gleiche war, wie zu Beginn des Vers. Hierfür kann das Verhalten der Xanthinkörper nicht zur Erklärung herangezogen werden.

Veranlaſst durch die Behauptung H. WILL's (Z. ges. Brauw. **21**. 139; C. **98**. I. 1141), daſs die Proteolyse der lebenden Hefenzellen, neben dem Mangel an gelöster Nahrung überhaupt, speziell auch an N-haltiger, durch den Sauerstoffmangel begünstigt werde, haben Vff. Verss. über den Einfluſs der Luft auf die Proteolyse angestellt und konstatiert, daſs der Luftzutritt eher fördernd auf den Ablauf der Proteolyse einzuwirken schien. Jedenfalls ist für das einmal vorhandene Ferment die Einw. des Sauerstoffes belanglos. Da die WILL'sche Hypothese sich aber auf die Hefezelle selbst bezieht, so ist wohl anzunehmen, daſs die Hefe bei reichlichem Luftzutritt weniger oder gar kein verdauendes Enzym bildet; ein Hinweis darauf ergab ein Vers., der mit Preſssaft aus Hefereinkultur angestellt wurde.

Sehr bemerkenswert ist ferner das Verhalten der Xanthinkörper im frischen und verdauten Preſssaft. SALKOWSKI hatte beobachtet, daſs sich die Xanthinkörper in den Filtraten solcher Hefe, die vor der Digestion sterilisiert war und nachher mit Chloroformw. längere Zeit digeriert wurde, nicht direkt mit ammoniakal. Silberlsg. fällen lieſsen, während in Hefeproben, die zuerst mit Chloroformw. länger digeriert und dann erst gekocht wurden, diese Verbb. manifest, d. h. direkt durch Silberlsg. fällbar waren. In den sofort sterilisierten Proben konnten aber die Xanthinkörper der Silberfällung zugänglich gemacht werden, wenn die Lsg. mit 1%iger H_2SO_4 1 Stde. gekocht wurde. Ein ähnliches Verhalten zeigten die Xanthinkörper im verdauten Preſssaft. Vornehmlich verdienen hierbei diejenigen nach dieser Richtung angestellten Verss. hervorgehoben zu werden, welche ergaben, daſs die der Digestion vorangehende Luft- und Wasserstoffdurchleitung nicht vollkommen wie die Gärung gewirkt hat, da nach 24 Stdn. noch keine wägbaren Hypoxanthinmengen vorhanden waren, daſs sie aber den Prozeſs der Hypoxanthinabspaltung doch begünstigt haben muſs, da nach 14 Tagen direkt groſse Mengen von Hypoxanthinsilber fällbar waren.

Die in einer Kontrollprobe der Digestion erst folgende Luft-, bezw. Wasserstoffdurchleitung vermehrte die Menge der Xanthinkörper nicht mehr, erst nach dem Kochen mit Schwefels. gelang es auch in diesen Proben, gröfsere Mengen Xanthinkörper zu fällen. Eine ähnliche Wirkung, wie die Gasdurchleitung, scheint starkes Schütteln bezüglich der Abspaltung der Xanthinverbb. zu haben. Es läfst sich wohl annehmen, dafs bei längerer Dauer des Schüttelns, wobei der Einfluſs der Luft ausgeschaltet wurde, die ganze Menge der Xanthinkörper in den manifesten Zustand übergehen dürfte.

Die Verss. über die Form der Abspaltung des in organ. Bindung vorhandenen Phosphors bei der Digestion des Preſssaftes wurden fortgesetzt und führten zu dem Ergebnis, dafs schon nach 1 Stde. $^2/_3$ der gesamten Phosphormenge in der Lsg. als H_3PO_4 abgespalten war; vollständig wird der organisch gebundene Phosphor, wie es scheint, überhaupt nicht in H_3PO_4 umgewandelt, sondern $^1/_5$—$^1/_6$ bleibt in organ. Bindung. Bei der Verdauung stieg ferner die Menge der H_2SO_4 nur unwesentlich an; der organisch gebundene Schwefel geht jedenfalls nur zum geringen Teil in H_2SO_4 über.

Das proteolytische Enzym des Hefepreſssaftes wird durch 1% Blaus. in seiner Wirksamkeit nur geschwächt, aber nicht völlig gehemmt, u. selbst diese Schwächung kann auf die Wirkung der S. zurückgeführt werden. — A. in achtfacher Menge fällt das proteolyt. Enzym mit Eiweifs zusammen aus. Der Nd. l. sich nur zum kleineren Teil in W. wieder auf; wenn diese Lsg., die das proteolytische Enzym vollständig enthält, der Selbstverdauung überlassen wird, liegt die Möglichkeit vor, aus der verdauten Lsg. noch kleinere Mengen des Enzyms in relativ reinem Zustande zu isolieren, da sich auch in digerierten Lsgg. das Ferment noch 1—2 Wochen erhält.

Vff. bestätigen durch quantitative Verss. die von HAHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 200; C. **98**. I. 680) angeführte Thatsache, dafs auch die Plasmine anderer Mikroben ein proteolytisches Enzym enthalten (Verss. mit Tuberkel-, Typhusbacillen u. mit Sarcina rosea). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2335—44. 24/10. [15/8.] Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

K. Andrlík, *Das Verhalten der Raffinose bei der Vergärung von Melasse.* Gegen obergärige Hefe verhält sich die in den sogenannten raffinosehaltigen Melassen enthaltene Raffinose im ganzen analog, wie die reine, allein oder mit Saccharose zur Gärung gebrachte Raffinose, da sie nur teilweise alkoholisch vergärt, und zwar etwa zu $^1/_3$ (Fruktose). Binnen einer 72-stündigen Gärung blofser Raffinose wurden auf 100 Teile Raffinose etwa 13 Teile Alkohol gebildet. Je reicher die Melasse an Raffinose ist, desto mehr reduzierende Bestandteile (mit obergäriger Hefe nicht vergärte Melibiose) findet man nach einer 72-stündigen Gärung in den vergorenen Melasserückständen. Auf die Vergärung der Saccharose in der Melasse übt die Raffinose keinen Einfluſs aus. An A. wurde bei der Vergärung von raffinosehaltigen Melassen weniger erzielt, als die in der Melasse enthaltene Saccharose und Raffinose nach der Analyse laut der Formel CLERGET's und HERZFELD's liefern sollten, nämlich durchschnittlich 89,2%. Nach 72-stündiger, mit obergäriger Hefe bewirkter Vergärung fand Vf. mittels der CREYDT'schen Methode durchschnittlich 92,9% jener Menge von Schleimsäure, welche in der Melasse vor der Gärung erzielt wurde. Die Galaktosegruppe blieb daher in bezug auf die Menge fast unverändert. Mit Bierhefe vergärt die Melasse binnen 72 Stunden ebenfalls nicht vollständig; dagegen erfolgt bei einer längeren, bis 144-stündigen Gärdauer eine fast gänzliche Vergärung der Saccharose und der Raffinose. Mit einem Gemische von ober- und untergäriger Hefe wird eine ausgiebigere Vergärung raffinosehaltiger Melassen herbeigeführt und ein gröfserer Alkoholbetrag bei einer 72-stündigen Gärdauer erzielt, als bei Anwendung der einzelnen Hefengattungen. Raffinosehaltige Melassen vergären mit obergäriger Hefe

besser, wenn sie vorher mit einer kleinen Menge von Schwefels. gekocht werden. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **23**. 1—25. Oktober. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerindustrie. HAEFCKE.

H. Weigmann, *Über die Beteiligung der Milchsäurebakterien an der Käsereifung.* (Milch-Ztg. **27**. 673—75. 706—7. 5/11. — C. **98**. II. 729. 897.) PROSK.

Jul. Stoklasa, *Welcher Formen von Kohlehydraten benötigen die Denitrifikationsbakterien zu ihren Vitalprozessen?* Vf. weist aus den Arbeiten anderer Autoren u. aus seinen eigenen nach, wie wichtig das Xylan und die aus diesem entstehende Xylose bei den Vitalprozessen der Denitrifikationsbakterien ist. Dahingegen bildet die Arabinose kein so gutes Nährmedium für die Vitalprozesse dieser Mikroorganismen wie die Xylose. Vf. impfte, um die Einw. der Pentosen auf die Zers. von Nitraten zu prüfen, seine Vegetationsgefäfse mit Bacillus denitrificans. Bei jenen, welche Glucose enthielten, war der Ertrag an Hafer normal, während dieser bei Xylose enthaltenden Gefäfsen fast auf $^1/_4$ gesunken war im Vergleich zu dem Ertrage jener Vegetationsgefäfse, welche Chilesalpeter u. Superphosphat enthielten. Bei Ggw. von Arabinose im Boden wurden keine besonderen Differenzen gegenüber der Glucose beobachtet. An Furfuroiden, besonders Xylan, reiche Böden enthalten in der Regel nur Spuren von Nitrat; z. B. die Moorböden. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **1**. 371 bis 373. Prag. Landw.-physiolog. Vers.-Stat. d. k. k. techn. Hochsch.) HAEFCKE.

Karl Spiro und **Hayo Bruns**, *Zur Theorie der Desinfektion.* In Fortführung früherer Verss. (SCHEURLEN und SPIRO, Münch. med. Wchsch. **97**. Nr. 4) haben Vff. die Verstärkung der Giftwirkung von Phenolen durch Zusatz von solchen Stoffen, die das Phenol aus seiner wss. Lsg. ausfällen, studiert. Die Verss. an Staphylokokken und an Milzbrandsporen ergaben, dafs die Desinfektionswirkung des Brenzkatechins durch Kochsalz, durch das Brenzkatechin nicht ausgesalzen wird, nicht beeinflufst wird, wohl aber durch das vorzüglich aussalzende saure Natriumsulfat, welches verstärkend wirkt. Das gleiche war beim Ammoniumsulfat der Fall. Hier ergiebt sich also direkt der Einfluſs der aussalzenden Wirkung, während beim sauren Natriumsulfat die eigene desinfizierende Eigenschaft in Rücksicht zu ziehen ist. Da Sporenemulsionen, welche längere Zeit mit 10 und 20% Kochsalz gehalten waren, gegen Phenol nicht empfindlicher als solche, die vorher der Einw. von Kochsalz nicht ausgesetzt waren, sich verhielten, ist eine Einw. des Kochsalzes auf die Sporen nicht die Ursache der Verstärkung der Desinfektionswirkung von Phenol durch Kochsalz, sondern dessen Aussalzvermögen. Stoffe, welche keinen Einfluſs auf die wss. Lsg. von Phenol haben, wie Harnstoff, Glycerin und A., der ein gutes Lösungsmittel für Phenol ist, verstärkten nicht die Desinfektionswirkung des Phenols, ja A. verminderte sie.

Da die Verstärkung der Desinfektionskraft durch Kochsalz eine erheblich stärkere als durch Jodnatrium ist, obgleich beide Salze ziemlich die gleiche Ionisationskonstante besitzen, so ist die Verstärkung der Desinfektionswirkung nicht von dem Grade der Dissociation abhängig. Äquimolekulare Lsgg. von Natriumchlorat und Kaliumchlorat, die sich in ihrer Löslichkeit wesentlich unterscheiden, verstärkten, abgesehen von der Differenz der Kali- und Natronwirkung, die Phenolwirkung gleichmäfsig, so dafs der Grad der Löslichkeit nicht der entscheidende Faktor sein kann, sondern die Intensität, mit der der Lösungsvorgang stattfindet. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 355—74. 27/10. Strafsburg.) SIEGFRIED.

Ém. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Nachweis und Vorkommen eines löslichen proteolytischen Ferments in den Pilzen.* Aufser im Aspergillus niger wurden bisher proteolytische, d. h. auf Proteïnsubstanzen einwirkende Fermente in den Pilzen nicht aufgefunden. Diese negativen Resultate rühren wahrscheinlich von der Unter-

suchungsmethode her. Vff. haben nun anstatt mit Fibrin oder Albumin mit Milchcaseïn operiert und haben so unter 126 Pilzarten ca. 20 aufgefunden, welche das Caseïn in Lsg. brachten. Bei einigen wurde sogar eine fast wirkliche Verdauung beobachtet. In folgender Weise wurden die Verss. angestellt: 250 ccm Milch wurden mit 4 ccm einer Mischung von 90 ccm 95%ig. A. und 10 ccm NH_3 versetzt, geschüttelt, dann 30 ccm 95%iger A. zugesetzt und die Mischung mit 225 ccm Ä. geschüttelt. Nach längerem Stehen schied sich die äther. Fettlsg. ab, dieselbe wurde abgehoben und mit der unteren, mit Ä. gesättigten u. dadurch unverändert haltbaren Caseïnlsg. die weiteren Verss. angestellt.

Durch Verreiben der Pilze (Amanita muscaria L. u. Clitocybe nebularis Batsch) mit Sand u. Chloroformw. u. mehrfache Filtration wurden klare Lsgg. der Fermente dargestellt u. mit diesen Lsgg. folgende Mischungen hergestellt:

A.	B.	C.
Rohe Maceration: 20 ccm.	Gekochte Marceration: 20 ccm.	Chloroformw.: 20 ccm.
Entfettete Milch: 40 „	Entfettete Milch: 40 „	Entf. Milch: 40 „

Die drei Gemische wurden 4 Tage lang bei 14—16° aufbewahrt u. dann der Caseïngehalt bestimmt. In 15 ccm des Gemisches A wurden 0,039 g, in 15 ccm des Gemisches B 0,256 g und in 15 ccm des Gemisches C 0,248 g Caseïn gefunden. Analog waren die Resultate der entsprechenden Verss. mit Macerationen von Clitocybe. In beiden Fällen war durch die Einw. der Lsgg. ca. $^5/_6$ des vorhandenen Caseïns verschwunden. In der Lsg. A wurden mittels der Biuretrk. Peptone nachgewiesen. Die Pilze enthalten also ein lösl. proteolytisches, dem Trypsin analoges, wenn nicht identisches Ferment. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 666—69. [31/10*.].) Hesse.

Otto Hess, *Formaldehyd als Desinfektionsmittel.* Vf. hat Versuche mit dem Trillat'schen Autoklaven, in dem eine chlorcalciumhaltige Formalinlsg. (Formochlorol) verdampft wird (Ann. Inst. Pasteur **10**. 283; C. **96**. II. 120), angestellt. Es war möglich, durch Verdampfen von 1 l 40%igen Formochlorols auf 200 cbm Raum unter 3 Atm. Druck und einer Einwirkungsdauer der Dämpfe von 20 Stunden eine wirksame Oberflächendesinfektion zu erzielen (vgl. Pfuhl, Z. Hyg. **27**. 339; **24**. 289; C. **97**. I. 69. 1099). Benutzte man ein Formochlorol von geringerem Prozentgehalt, so waren gröfsere Mengen, wie 1 l auf 200 cbm, zur Desinfektion erforderlich. Der Staub der Luft und der Wände war leicht, der des Bodens schwieriger zu desinfizieren. Wuchsformen der Bakterien wurden frei und unter leichter Bedeckung (mit Schreib-, Fliefspapier, leichten Kleidungsstücken) sicher abgetötet, fast ebenso sicher an Fäden angetrocknete Sporen. Dagegen waren feuchte Sporen in Kultur sehr schwer zu vernichten. Für die Desinfektion machte es keinen Unterschied aus, ob die Testobjekte auf dem Fufsboden oder in irgend einer Zimmerhöhe angebracht waren. Auf Bakterien u. Sporen, welche tief verborgen, z. B. in einer wollenen Decke oder Tischschublade lagen, konnten die Formaldehyddämpfe nicht einwirken. Dadurch ist von neuem die geringe Penetrationsfähigkeit des Formaldehyds und somit auch nur seine Verwendbarkeit zur Oberflächendesinfektion dargethan. Die Wirkung der Dämpfe wurde unsicher, wenn die Desinfektionsobjekte sehr weit von der Einströmungsstelle der Dämpfe entfernt sich befanden.

Zu bemerken ist, dafs die Abhandlung in ihrem ersten Teil eine vollständige Wiedergabe der bisher in der Litteratur veröffentlichten Verss. über die desinfizierende, konservierende und therapeutische Wirkung des Formaldehyds enthält. (Diss. Marburg **1898**. Hyg. Inst. Marburg.) Proskauer.

W. Seifert, *Über die Einwirkung einiger antiseptisch wirkender Stoffe auf verschiedene Mikroorganismen des Weines.* Die Unterss. erstrecken sich auf die *anti-*

septische Wirkung des Fluorammoniums u. *Formaldehyds*, (behufs Konservierung des Weines oder Mostes), dann auf die Einw. des Ozons u. schliefslich auf diejenige der Gerbs. auf den Verlauf der Gärung. Zu den Versuchen in Fluorammonium diente Traubenmost, Malzwürze und Wein; als Heferassen wurden Klosterneuburger und eine Tokayer Hefe gewählt.

Bereits 1 g NH_4F auf 1 hl Traubenmost bei schwächerer Hefeaussaat verursachte eine merkliche Verzögerung der Gärung; 5 g verzögerten den Eintritt der Gärung bei beiden Heferassen bereits um fünf Tage, 8 g bei der Tokayer Hefe um zehn, bei der anderen Hefe um vierzehn Tage, u. 10 g verhinderten bei der Klosterneuburger Hefe die Gärung völlig, bei der Tokayer Rasse trat sie erst nach fünf Wochen ein. Die verschiedenen Rassen reagierten also gegen NH_4F auch verschieden; sie vertrugen auch verschieden grofse Mengen des Salzes. Bei stärkerer Hefeaussaat zeigte die Tokayer Hefe im Vergleich zur Klosterneuburger eine gröfsere Widerstandsfähigkeit dem NH_4F gegenüber; diese wächst mit der Stärke der Aussaat der Hefe. Eine Menge von 10 g NH_4F pro Hektoliter ist zur dauernden Unterdrückung der Gärung nicht immer ausreichend, u. hängt auch hier der Erfolg von der Eigenart der Hefe ab. Bei gewissen Heferassen wird die antiseptische Wirkung des NH_4F durch gleichzeitig anwesenden A. (5%) ganz bedeutend erhöht; gröfsere Mengen A., als 5 Vol. Proz. werden zweifellos die Wirkung des Salzes steigern können. Soviel geht aber aus den Verss. hervor, dafs bei Ggw. von 5 Vol. Proz. A. 10 g NH_4F pro Hektoliter noch nicht die Gärthätigkeit aller Heferassen auf die Dauer unterdrücken. Das Resultat dieser Unterss. läfst sich dahin zusammenfassen, dafs die Gärung im Traubenmost durch 10 g NH_4F nicht in allen Fällen sicher unterdrückt wird, dafs hingegen selbst bei Ggw. von gröfseren Hefemengen 20 g dieses Salzes genügen, um die alkoh. Gärung zu verhindern oder zu sistieren. (Forts. folgt.) (Österr. Chemiker-Ztg. 1. 381—83. 1/11. Gärungsphysiol. Lab. k. k. chem.-physiol. Vers.-Stat. f. Wein- u. Obstb. Klosterneuburg.) Proske.

Julius Stoklasa, *Der gegenwärtige Stand der Alinitfrage.* Vf. konstatiert zunächst, dafs die Assimilation des elementaren Stickstoffes bei den Vitalprozessen gewisser Bakterien nur bei Vorhandensein eines grofsen Überschusses von gewissen Gattungen von Kohlehydraten stattfindet. Unter diesen nehmen die Pentosen die erste Stelle ein. In Böden, welche z. B. die furfuroidreichen Humusstoffe nicht enthalten oder nicht in genügender Menge aufweisen, vermehrt sich der namentlich in Alinit vorkommende Bacillus megatherium nur mit grofsen Schwierigkeiten, ja es kommen auch Böden vor, in denen dieser Mikrobe gar nicht gedeiht. Vf. wendet sich sodann gegen die Angriffe, welche von Gerlach (Posen) u. Krüger (Halle a/S.) auf der 70. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte gegen seine Arbeiten über Alinit gemacht worden sind. Er beruft sich dabei auf die Resultate seiner früheren diesbezüglichen Studien (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 4. 507 und 535; C. 98. II. 443) und weist darauf hin, dafs in Böhmen seitens der böhmischen Sektion des Landeskulturrats zahlreiche praktische Verss. eingeleitet sind, deren Resultate zwar noch lange nicht alle vorliegen, immerhin aber doch schon stellenweise gute Erfolge des Alinits ergeben haben, welche durch wörtliche Wiedergabe der betreffenden Berichte belegt werden. Um den den Luftstickstoff assimilierenden Bakterien den für ihre Entw. nötigen Bedarf an Kohlehydraten zu geben, empfiehlt Vf., eine Alinitsuspension in Traubenzuckerlsg. zu bereiten, und zwar in folgender Weise: Man schüttet ein Gläschen Alinit für einen Morgen in ein Gefäfs, welches $1^1/_2$ l W. enthält, bedeckt dasselbe und läfst diese Fl. unter zeitweiligem Umrühren, bezw. Umschütteln etwa zwei Stunden stehen. Hierauf löst man vor der Verwendung $^3/_4$ kg Traubenzucker in der Alinitlsg. und befeuchtet dann, nachdem dieselbe nochmals tüchtig durchgerührt worden ist, unter ordentlichem Umschaufeln das Saatgut.

Vf. erklärt wiederholt, daſs er mit Alinit die besten Erfolge erzielt hat. Er bedauert, daſs von manchen Agrikulturchemikern der Frage der Bodenimpfung nicht das nötige Verständnis entgegengebracht wird. In Frankreich fasse man, wie man aus der Kritik seiner Arbeiten von GRANDEAU u. DEHÉRAIN sehen könne, diese Frage von inem ganz anderen, und zwar höherem biologischen Standpunkte auf. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 1. 374—86. Prag. K. k. technische Hochschule.) HAEFCKE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Arthur Kirsten, *Untersuchungen über die Veränderungen des Milchfettes beim Reifen der Käse.* Vf. wollte durch seine Unterss. zunächst zeigen, in welcher Weise die Qualität des Fettes durch den Reifungsprozeſs beeinfluſst wird. Um auch einen Schluſs auf die quantitative Veränderung, welche das Fett und die fettfreie Trockensubstanz beim Reifen der Käse erleidet, zu ziehen, wurden die Unterss. bei zwei Käsesorten von längerer Reifungsdauer auch auf die Ermittelung der übrigen Bestandteile der Trockensubstanz ausgedehnt. Zur Unters. gelangten vier Käsesorten: Camembert-, Neufchâtel-, Tilsiter Fett- und Holländer Käse. Das Fett entzog Vf. der Käsemasse, indem er die zerriebene, zerdrückte oder sonstwie zerkleinerte Käsemasse mit Ä. in einer Reibschale zu einem dünnen Brei verrieb und zugleich die freien SS. durch Zusetzen von stark verd. Kalilauge neutralisierte, bis deutlich alkal. Rk. nachweisbar war. Der Brei wurde in SOXHLET'schen Schüttelflaschen durch kräftiges Ausschütteln mit mehrmals erneuerten Äthermengen so lange erschöpft, bis der jedesmal abgedunstete Ä. nur noch Spuren von Fett hinterlieſs. Die erneuerten Äthermengen blieben mit der Käsemasse mindestens eine halbe Stunde in Berührung. Zur besseren Abscheidung der Ätherfettlsg. wurden die Flaschen zentrifugiert. Trübe Fettlsgg. wurden filtriert. Das durch Destillation vom Ä. befreite Fett wurde unter schwachem Durchleiten von trockenem H bei 100° getrocknet. Die Unters. der Fette erstreckte sich auf die Bestimmung der unl. Fettss. (HEHNER'sche Zahl), der flüchtigen Fettss. (REICHERT-MEISSL-WOLLNY'sche Zahl) u. der Verseifungszahl (KÖTTSTORFER'sche Zahl). Auſserdem wurde in allen Fetten das Lichtbrechungsvermögen mit dem Butterrefraktometer festgestellt. Bei der quantitativen Prüfung der Käsemasse wurden direkt bestimmt: Fettmenge, Ätherextrakt, ätherextraktfreie Trockensubstanz, Asche und Kochsalz, Gesamtstickstoff. In der fettfreien Trockensubstanz (lufttrocken) wurden bestimmt: Trockensubstanz, Gesamtstickstoff, Asche und Kochsalz. Im wss. Auszug der fettfreien Trockensubstanz wurden ermittelt: Trockensubstanz, Asche, Stickstoff der eiweiſsartigen Körper und Stickstoff der Eiweiſszersetzungsprodd. Die erhaltenen Resultate zeigten zunächst, daſs die aus den Versuchskäsen zu verschiedenen Zeiten der Reifung ausgezogenen Neutralfette qualitativ fast gleich zusammengesetzt waren. Ein quantitativer Zerfall des Käsefettes ist demnach bei der Reifung der Käse immerhin möglich; er findet aber dann in der Weise statt, daſs Teile des Fettes gleichmäſsig dieser Zers. unterliegen. Ferner konnte bei der Reifung der Käse nur eine geringe Abnahme der absoluten Fett- und Ätherextraktmengen festgestellt werden. Als sicher ist anzunehmen, daſs im Ätherextrakt von frischem Käse nur die Milchs. als saurer Bestandteil enthalten ist, während der Säuregrad des Ätherextraktes von reifem Käse auch durch andere SS. herbeigeführt sein kann. Das Vorhandensein von freien nichtflüchtigen Fettss. im reifen Käse ist für die Annahme eines Zerfalls von Neutralfett nicht beweisend. Es wurde auch nur eine ganz geringe Abnahme von Fett konstatiert. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **1898**. 742—59. November. Proskau. Milchwirtschaftl. Inst.) HAEFCKE.

Robert Meldrum, *Wirkung von Wasser auf metallisches Kupfer und Blei.* Einige zahlenmäſsige Angaben über die Mengen dieser Metalle, welche von WW. ver-

schiedener Zus. gel. werden. Bezüglich Pb wird hervorgehoben, daſs W., welches mit Calciumcarbonat gesättigt ist, keine bemerkenswerten Mengen Pb löste. (Chem. News **78**. 209—10. 30/10.) BÖTTGER.

A. J. Swaving, *Über ranzige Butter*. Vf. bewahrte ein und dieselbe Butter im nicht ausgeschmolzenen und im ausgeschmolzenen Zustande längere Zeit, bis zu 5 Jahren, teils im Hellen, teils im Dunkeln auf und stellte dann fest, daſs nicht ausgeschmolzene Butter beim längeren Aufbewahren einen Verlust an flüchtigen Fettss. erleidet, während beim längeren Aufbewahren von ausgeschmolzener Butter die REICHERT-MEISSL'sche Zahl schwach erhöht wird. Die Hauptursache für den Unterschied in diesem Verhalten muſs in dem Vorhandensein von Caseïn, Milchzucker und W. in der nicht ausgeschmolzenen Butter liegen. Beim Aufbewahren bei Lichtabschluſs war der Verlust an flüchtigen Fettss. gröſser als bei Lichtzutritt, was auf wahrscheinliche Bakterienwirkung neben der Sauerstoffwirkung zurückzuführen sein dürfte. Die Glyceride des Butyrins, Capronins sind unter diesen Umständen am wenigsten beständig; wahrscheinlich erleiden sie eine weitgehende Zers., wobei Oxydationsprodd. mit geringerem Kohlenstoffgehalt auftreten. Bei der ausgeschmolzenen Butter ist die Ursache des Ranzigwerdens ausschlieſslich der Sauerstoffwirkung zuzuschreiben. — Die Glyceride werden zerspalten in Glycerin und höhere Fettss., welche bei fortgesetzter Oxydation flüchtige Fettss. liefern. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **1898**. 759—62. November. Goes in Holland. Reichslandw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

J. König, *Über die Zusammensetzung des Tropons und einiger Tropon-Gemische*. Das Tropon besteht zu etwa $^1/_3$ aus tierischen, zu etwa $^2/_3$ aus pflanzlichen Proteïnstoffen. Die Tropongemische sind durch Vermischen von etwa $^1/_3$ Tropon zu $^2/_3$ der betreffenden Nahrungs- und Genuſsmittel gewonnen. Das Tropon enthält 8,89% W.; 89,77% Proteïnstoffe mit 14,58% N; 0,20% Fett (Ätherextrakt); 1,42% Asche; 0,12% Ammoniakstickstoff; 0,37% sonstigen in W. l. N; 1,42% unl. N. Die Asche enthält 0,35% P_2O_5; 0,12% CaO; 0,22% K_2O; 0,50% Unlösliches. An Tropon-Gemischen wurden untersucht: Tropon-Grünkernmehl; Tropon-Gerstenmehl; Tropon-Hafermehl; Tropon-Erbsenmehl; Tropon-Bohnenmehl; Tropon-Cakes und Tropon-Schokolade. Bei der künstlichen Verdauung erwiesen sich vom Tropon rund 90%, von den Tropongemischen 73—89% als verdaulich. Direkte, von FINKLER, dem Erfinder des Tropons, an Menschen ausgeführte Ernährungsverss. haben ergeben, daſs das Tropon im Organismus alle Leistungen zu vollziehen im stande ist, welche den Eiweiſsstoffen überhaupt zuzuschreiben sind. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. 1898. 762—64. November. Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Medizinische Chemie.

Hans Koeppe, *Reines Wasser, seine Giftwirkung und sein Vorkommen in der Natur*. Das reine, dest. W. ist bekanntlich ein Protoplasmagift. Vf. wirft die Frage auf, wie „reines W." zu definieren sei, und beantwortet die Frage dahin, daſs die „Reinheit" des W. durch dessen Leitfähigkeit bestimmt sei. Die Werte für letztere geben ein direktes Maſs für den Grad der Verunreinigung mit Gasen, Salzen etc. an. Die Leitfähigkeit des abs. reinen W. berechneten KOHLRAUSCH und HEYDWEILER (bei 18°) zu 0,038. (Die Werte bedeuten reziproke Ohm u. sind mit 10^{10} multipliziert.) Wenn von der Wirk. des „reinen W." gesprochen wird, so ist wohl darunter das von den beiden Genannten als „reinstes W." bezeichnete Prod. zu verstehen, mit der Leitfähigkeit 0,425, das schon bei bloſsem Zutritt von Luft und mit der Zeit durch Lösen von Glaspartikelchen an Leitfähigkeit zugenommen hatte. Bei physikal.-chem. Unterss. erlaubt OSTWALD noch die Verwendung von W. mit der Leitfähigkeit *(L)*

= 2,13. Vf. fand *L.* unserer gewöhnlichen dest. WW. zu 49,2; dieselbe entspricht ungefähr derjenigen eines W., welches bei gewöhnlicher Temperatur mit CO_2 gesättigt ist (nach KNOX hat solches W. eine L. = 43,5—44,3). Durch Auskochen wurden zunächst die im käuflichen dest. W. absorbierten Gase entfernt, worauf L sich zu 10,0—10,5 ergab. Wurde dieses W. nach der von NERNST gegebenen Vorschrift durch wiederholtes teilweises Gefrieren gereinigt, so konnte Vf. ein W. von $L = 4{,}8$ bis 5,8 erlangen. Solches W. hat schon die Giftwirkung auf die Zellen, welche man von „reinem" W. kennt.

In der Natur kommt W. vor, welches an Reinheit das gewöhnliche dest. W. übertrifft und thatsächlich häufig zu Trinkzwecken regelmäfsig benutzt werden kann. Vf. führt zum Vergleiche mit diesen letzteren einige andere Wässer aus der Natur an. Das Giefsener Leitungswasser (Quellw. aus dem Vogelsberg) hat nach eigenen Verss. eine $L = 296$, das Wiener Hochquellenleitungsw. nach Waltenhofen $L = 220$ bis 239. Giefsener Brunnenww. ergaben *LL* von 344, 654 und 701. — Natürliches Selterasw. besafs eine $L = 5700$, Kochsalzww. (Homburg) von 15566, 18700; eine 1,46%ige NaCl-Lsg. hat eine $L = 21150$ und eine solche von 0,73%, in der man eben noch den Salzgeschmack wahrnimmt, von 11050. — Eisschmelzw. ergab eine $L = 8$, war also reiner, als das vom Vf. durch Kochen gereinigte dest. W. Kunsteis lieferte ein Schmelzw. von $L = 137{,}0$. Aus diesen Zahlen erklären sich nach Vf. die Erscheinungen (Erbrechen, Magenkatarrh), welche häufig nach dem Eisschlucken entstehen. Kunsteis wird besser vertragen, weil sein Schmelzw. an Zus. unserem Trinkw. näher kommt. Eben darauf ist auch die Schädlichkeit des Gletscherwassers und des sog. Gasteiner „Giftbrunnens" zurückzuführen. (Dtsch. med. Wchschr. **24**. 624—26. 29/9. Giefsen.) PROSKAUER.

Karl Oppenheimer, *Zur Kenntnis der experimentellen Bleivergiftung.* Bei experimenteller Vergiftung, durch Bleiacetat (infolge subkutaner Injektion) hervorgerufen, zeigten Gehirn, Knochen u. Knochenmark einen hohen Bleigehalt, mit meist geringen Differenzen, in der Reihenfolge wechselnd. Sehr viel kleiner war der Bleigehalt in Leber, Niere, Muskeln, und zwar ebenfalls unter einander nur wenig verschieden. Das Blut enthielt sehr wenig Blei. (Diss. Berlin. 11/10.) PROSKAUER.

Zoltán v. Vámossy, *Beiträge zur Kenntnis des Kohlenoxyddiabetes.* STRAUB (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 139; C. **96**. II. 1040) hat gezeigt, dafs der nach Kohlenoxydvergiftung im Harn auftretende Zucker nicht aus den Kohlehydraten der Nahrung entsteht, sondern jedenfalls aus Eiweifs bei den durch Hunger stark eiweifsarm gemachten Versuchstieren. ROSENSTEIN (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **40**. 363; C. **98**. I. 685) fütterte die durch Pankreasverdauung aus Eiweifs entstehenden Prodd. an Hungertiere bis zum Auftreten von Zucker im Harn, um so diejenigen Substanzen aufzufinden, aus denen der Zucker entsteht. In Übereinstimmung mit den Resultaten dieses Autors findet Vf., dafs Leucin auf die Zuckerausscheidung keinen Einfluſs übt, wohl aber das alkoh. Extrakt der Verdauungsprodd., und zwar der sauere Teil, d. h. der durch Phosphorwolframs. nicht fällbare, während der basische, durch Phosphorwolframs. fällbare Teil das Auftreten von Zucker verursachte. (Arch. exp. Pathol. u. Phamak. **41**. 273—86. 27/10. Strafsburg. Lab. f. exper. Pharmakologie.) SIEGFRIED.

Pharmazeutische Chemie.

R. Thal, *Über einige Handelskreosote.* Die russische Militär-Pharmakopöe fordert, dafs das Kreosot zwischen 205 und 220° vollständig überdestilliere. Bei der Prüfung von vier Handelsproben fand Vf. die untenstehenden Siedegrenzen. Die fraktionierte Dest. wurde nach ENGLER, und zwar unter Anwendung eines abge-

kürzten Thermometers, des BREDT'schen Vorstofses und des kleinen MICHAEL'schen Kühlers (J. pr. Chem. [N. F.] **47**. 197) ausgeführt.

Kreosot von:	D^{15}.	Beginn des Siedens	Es destillierten über in Gewichtsprozenten: bis 205°	von 205—220°	Über 220° sd. Anteile (Differenz)
1. LAMBIOTTE FRÈRES .	1,106	198	31,07	66,58	2,34
2. MERCK	1,077	198	10,14	81,50	8,36
3. DE HAËN	1,081	198	23,84	51,36	24,80
4. KÖHLER & Co. . .	1,077	196	48,70	46,29	5,01

Die Fraktion bis 205° enthielt bei allen vier Proben viel Guajakol, am meisten Probe 1, dessen erste Fraktion beim Mischen mit dem gleichen Vol. 33%ig. wss. NaOH-Lsg. kryst. erstarrte. Da Guajakol (Kp. 205,1°) mit den übrigen Kreosotbestandteilen schon zwischen 200 u. 205° überdestilliert, so würde die Nichtzulassung der unter 205° sd. Anteile ein unerwünschtes Sinken des Guajakolgehaltes zur Folge haben. Daher ist die Forderung des D. A.-B. III, dafs Kreosot gröfstenteils zwischen 205 u. 220° überdestilliere, wohl berechtigt, wenn auch nicht bestimmt genug. — Nach den Ergebnissen bei Probe 1 möchte Vf. den Proben der Pharmakopöen auf KW-stoffe und Siedepunktsgrenzen folgende Fassung geben: 1. Beim Schütteln von 1 ccm Kreosot mit 2,5 ccm 33%ig. wss. NaOH-Lsg. erstarre das Gemisch sogleich zu einer weifsen, kryst. M., die sich in 50 ccm W. ohne Trübung löse. — 2. Kreosot siede bei 198°, enthalte nur Spuren unter 200° sd. Anteile und destilliere darauf zwischen 200 und 220° unter Zurücklassung von höchstens 3% höher sd. Anteile über. Das Gemisch der gesondert aufgefangenen, bis 205° übergehenden Anteile erstarre beim Mischen mit dem gleichen Vol. 33%ig. wss. NaOH-Lsg. sogleich zu einer weifsen, kryst. M. (Chem.-Ztg. **22**. 961—62. 9/11. St. Petersburg. Chem. Abt. des Lab. b. gelehrten militär-med. Comité d. Kais. Kriegsministeriums.) HEFELM.

Edward Kremers und **E. C. W. Koske**, *Zersetzung von Jodoform am Licht.* Zu den Verss., welche die Intensität der Zers. von alkoh. Jodoformlsgg. unter dem Einflusse des direkten u. zerstreuten Lichtes ermitteln sollten, waren Vff. durch die Mitteilungen von FLEURY (J. Pharm. Chim. [6] **6**. 97; C. **97**. II. 613) veranlafst worden. Es zeigte sich hierbei, dafs diese Zers., nicht wie FLEURY angiebt, eine begrenzte ist, sondern unbegrenzt zu verlaufen vermag; sie ist abhängig von der Dauer der Exposition, wohl auch von der Menge der Jodoforms u. vor allen Dingen von dem Umstande, ob das direkte, oder indirekte Sonnenlicht einwirkt. So z. B. war bei direktem Sonnenlicht aus einer alkoh. Lsg. 1,9—2,12% des im Jodoform vorhandenen Jods in 30 Minuten in Freiheit gesetzt worden; nach einstünd. Einw. des direkten Sonnenlichtes betrug bei der nämlichen Jodoformlsg. das freigewordene Jod 2,87—3,23%, u. nach 2 Stunden langer Exposition 4,86—5,51%. Bei indirekter Belichtung waren nach 30 Minuten nur 0,386—0,503%, nach 1 Stde. 0,353—0,806%, und nach 2 Stunden 4,016—1,14% Jod frei geworden. Zugleich geht aber aus den Verss. hervor, dafs die Jodoformlsg. vor intensiverer Zers. geschützt wird, sobald erst Jod frei geworden ist, welches die chem. aktiven Strahlen des Sonnenlichtes in ihrer Wirkung schwächt. Als nach dem Vorgange FLEURY's die alkoh. Jodoformlsg. zusammen mit gefälltem metall. Silber dem Sonnenlichte drei Tage ausgesetzt wurde, waren 80,4% Jod des Jodoforms als AgJ ausgeschieden, nach vier Tagen 81% u. nach sieben Tagen 98,1%. (Pharmaceutical Archives **1**. 194—200. Oktober. Pharm.-chem. Lab. d. Univ. Wisconsin.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Otto Bleier, *Vorschläge zur Unterscheidung von Gewichtsprozenten und Volumprozenten.* Auf dem diesjährigen Kongrefs für angewandte Chemie in Wien hatte Vf. vorgeschlagen, für Gewichtsprozente das Symbol $^0/_0$ beizubehalten, für Volumprozente das Symbol $^0/_v$ einzuführen. Dieser Vorschlag wurde zumal von WEINSTEIN bekämpft. Jetzt macht Vf. folgende Alternativvorschläge: a. für Gewichtsprozente $^0/_g$ oder $^0/_p$ (event. $^g/_g$ oder $^p/_p$), für Volumprozente $^0/_v$ (event. $^v/_v$); b. für Gewichtsprozente $g/_0$ oder $p/_0$ (event. $g/.$ oder $p/.$), für Volumprozente $v/_0$ (event. $v/.$); c. für Gewichtsprozente $g/_g$ oder $p/_p$, für Volumprozente $v/_v$; d. für Gewichtsprozente $^0/_0$, für Volumprozente $^v/.$ oder umgekehrt. e. Auch Vf.'s ursprünglicher Vorschlag und WEINSTEIN's Gegenvorschlag, für Gewichtsprozente das Symbol $^0/_g$ oder $^0/_p$ einzuführen, für Volumprozente hingegen das Symbol $^0/_0$ beizubehalten, wäre nochmals zu erwägen. (Chem.-Ztg. **22**. 962. 9/11.) HEFELMANN.

M. van Breukeleveen, *Über den Nachweis des Perchlorats im Chilesalpeter.* (Zur Abwehr.) H. FRESENIUS und H. BAYERLEIN (Z. anal. Ch. **37**. 501; C. **98**. II. 870) hatten bei ihrer Arbeit Vf.'s Verf. kritisiert und modifiziert, ohne das Original zu kennen, gegen welches Verf. Vf. Einspruch erhebt. Im übrigen erklärt Vf., dafs sich nach seiner Methode bis zu $0{,}2^0/_0$ Perchlorat im Chilesalpeter zuverlässig nachweisen lasse. (Chem.-Ztg. **22**. 962. 9/11.) HEFELMANN.

Nyssens, *Rascher Nachweis von Perchlorat im Chilesalpeter.* Vf. hat gefunden, dafs sich das Perchlorat als K-Salz im Chilesalpeter vorfindet und ein in W. swl. Salz bildet. Man stellt sich bei gewöhnlicher Temperatur eine gesättigte Lsg. von Kaliumperchlorat her und fügt derselben einen Überschufs des Salzes als Pulver zu, damit die Lsg. auch bei Temperaturschwankungen stets eine konz. bleibt. In ein Reagensglas bringt man eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Chilesalpeters, setzt hierzu etwa 15 ccm der gesättigten Perchloratlsg. u. schüttelt von Zeit zu Zeit um. Man verhindert hierbei das durch das Lösen des Salpeters hervorgerufene Erkalten dadurch, dafs man das Reagensglas in ein Gefäfs mit W. stellt, was die Laboratoriumstemperatur besitzt. Alle chlorsauren, schwefelsauren und anderen Salze, welche gewöhnlich in dem Chilesalpeter des Handels enthalten sind, lösen sich mit Ausnahme des Kaliumperchlorats. Dieses letztere setzt sich mit den unl. Stoffen (organ. Substanzen) u. dem Sand, der mitunter zur Verfälschung dem Chilesalpeter beigemischt wird, und von dessen Vorhandensein man sich durch einen Vorversuch überzeugt hat, ab. Die Lsg. wird filtriert und der auf dem Filter zurückbleibende Rückstand einmal mit gesättigter Perchloratlsg. und dann mit A. von 85° ausgewaschen. Lassen sich in dem Rückstand Krystalle von Perchloratkalium nachweisen, so bestimmt man dieselben in bekannter Weise. (Bull. de l'Assoc. Belge **1898**. 1898; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **41**. 205.) ARENDT.

Léo Vignon, *Bestimmung der Phosphorsäure in den Phosphaten.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 860—62. 5/11. — C. **98**. II. 132.) HESSE.

F. Abba, *Über die Feinheit der biologischen Methode beim Nachweis des Arseniks.* GOSIO (Riv. d'igiene e san publ. **1892**. 201. 261; **1893**. 831) wies Arsen dadurch nach, dafs er in der Nähe der Subst., die auf As zu untersuchen war, einige Hyphomyceten und besonders Penicillium brevicaule wachsen liefs; bei Ggw. von As entwickelte sich ein deutlicher Knoblauchgeruch. Vf. konnte nach diesem Verf. in einem Mehle As nachweisen. Viele weitere Unterss. bewiesen dem Vf. die Feinheit, Schnelligkeit und Zuverlässigkeit der GOSIO'schen Methode. Dafs dieselbe den Vorzug vor vielen anderen Verff. verdient, davon überzeugte Vf. sich durch Unterss.

von über hundert Proben von trockenen Fellen, die aus Indien stammten und vielfach mit Arsenverbb. konserviert werden. Viele dieser Felle, auch wenn sie äußerlich nicht die „Arsenikatur" (gelbliche Färbung der Haare) erkennen ließen, erwiesen sich bei der biologischen Prüfung als arsenikhaltig. Die Unters. wurde so angestellt, daß PETRI'sche Schalen mit zwei oder drei in der Mitte durchlochte Kartoffelscheiben belegt wurden; in jedes Loch führte Vf. ein etwa 1 cm langes u. $^1/_2$ cm breites Hautstückchen ein u. sterilisierte das Ganze 20 Min. lang im Autoklaven bei 115° C. Darauf wurden die Kartoffelscheiben mit Penicill. brevicaule infiziert u. 24 Stunden bei Zimmertemperatur erhalten, wobei schon einzelne Schälchen den Knoblauchgeruch lieferten. Bei 37° C. Kulturtemperatur erfolgte die Reaktion zwar in weniger als 24 Stunden, jedoch ist die Ausführung bei Zimmertemperatur vorzuziehen. In drei Tagen wurden auf diese Weise 142 Proben unters. Ein 5 qcm großes Stück eines arsenikhaltigen Felles wurde chem. (Methode von MARSH) unters., u. zwar mit negativem Erfolge, während ein 1 qmm großes Stück des gleichen Felles biologisch geprüft ein positives Resultat lieferte. Hieraus ergiebt sich die Empfindlichkeit des Verf. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 806—8. 1/11. [17/6.] Städt. hyg. Inst. Turin.) PROSKAUER.

Ernst Murmann, *Bemerkungen zur Analyse von Schmiedeeisen.* Vf. teilt Beobachtungen mit, die er bei Gelgenheit einer Anzahl vollständiger Analysen sehr reiner Eisenarten gemacht hat. A. Die Bestimmung des Kohlenstoffes nach CORLEIS (Stahl u. Eisen **1894**. 581) hat kleine Fehlerquellen, die die Erzielungen verläßlicher Resultate verhindern. Vf. empfiehlt von der blankgefeilten Eisenprobe etwa 1 mm dicke Blättchen mit einer feinen Säge abzutrennen, in Streifchen zu zersägen und diese mittels einer Zange in Stückchen von höchstens 1 mm Seitenlänge zu zerzwicken. Um eine zu heftige Rk. beim Einführen in die Chromsäuremischung zu verhindern, soll man die allerfeinsten Stücke zuvor absieben. Nach dem Auskochen mit Lauge, dann mit A. u. Waschen mit A. u. W., Trocknen auf gewaschenem Filter und gelindem Erhitzen auf dem Uhrglase füllt man sie in das Eimerchen. Letzteres soll einen schweren Bügel besitzen, und das Einleitungsrohr des CORLEIS'schen App. muß eine Weite von 4—7 mm haben, da sonst leicht Verstopfung eintritt. Als Füllung für das zum Glühen zu erhitzende Rohr ist aus metallischem Cu hergestelltes CuO zu verwenden, weil das käufliche, durch Zusatz von Salpeters. zu Kupferhammerschlag hergestellte, immer viel Verunreinigungen, auch Kalk, enthält. Um etwa vorhandenes Chlor zu binden, soll man dem Cu etwas gefälltes Ag beimengen. — B. Die Bestimmung des Kupfergehaltes, durch Fällung der von der Schwefelbestimmung resultierenden Lsg. ausgeführt, giebt nur annähernde Werte, da der Rückstand immer merkliche Mengen von Cu (auch Ni etc.) enthält. — C. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Mangangehaltes für genaue Analysen leidet an dem Übelstande, daß das Mangansulfid schwer zu filtrieren ist, und das Filtrat immer noch Mn enthält. Durch Zusatz von $HgCl_2$ vor der Fällung (Monatshefte f. Chemie **19**. 404; C. **98**. II. 1035) kann man den Fehler beseitigen. (Österr. Chemiker-Ztg. **1**. 383—84. 1/11. Wien.) PROSKAUER.

Denigès, *Charakteristische Reaktionen von Pyrogallol, Phloroglucin, Pyrokatechin, Hydrochinon und Resorcin.* Vf. giebt zur Unterscheidung dieser Phenole drei verschiedene Rkk. an. 1. Zu einer Lsg. von 0,05 g Phenol in 2 ccm W. fügt man 4 ccm $HgSO_4$-Lsg.; 2. man unterschichtet eine Lsg. von 0,15—0,2 g Phenol in 3 bis 4 ccm A. mit NaOH-Lsg. u. beobachtet die Zonen; 3. man fügt 5—10 ccm Phenollsg. zu einem Gemisch von 50 ccm H_2SO_4 und 1 ccm Formaldehyd. — Die Rkk. sind folgende:

	$HgSO_4$	NaOH	H_2SO_4 + HCOH
Pyrogallol	Citronengelber Nd.	Roter Ring, obere Zone weifser Ring, nach dem Mischen weifs.	Blutrote Färbung
Phloroglucin	Gelblichweifser Nd.	Weifser Ring	Orangerote Färbung
Brenzkatechin	Gelbe Färbung, hierauf rot, ohne Niederschlag.	Gelber Ring, hierauf gelbe Färbung der überstehenden Fl.	Karminrote Färbung
Hydrochinon, kalt	Keine oder schwach grünlichgelbe Färbung.	Grünlicher Ring, nach dem Mischen grünliche Färbung.	Hellbraune Färbung
Hydrochinon, warm	Rötlichgelbe Färbung.	—	—
Resorcin, kalt	Keine oder schwach grünliche Färbung.	Grüner Ring nach einiger Zeit.	Gelbe Färbung, hierauf rot mit gallertartigem, roten Nd.
Resorcin, warm	Kein reiner Nd., nach dem Erkalten gelblich.	—	—

(Rép. de Pharm. **1898**. 454; Pharm. Centr.-H. **39**. 798.) HEFELMANN.

Richard Fischer und **J. A. Anderson**, *Amylnitrit und seine Prüfung.* Zur Prüfung des Amylnitrits dienen verschiedene Verff., einmal das gasometrische, (Entw. von Stickoxyd), dann die titrimetrischen Verff., u. zwar die Verseifungsmethode und die Oxydation von Ferroammoniumsulfat, bezw. das Chloratverf. Vf. haben die Verff. unter einander verglichen u. fanden, dafs das Oxydationsverf. die höchsten Resultate ergab. Für die Praxis ist aber das gasometrische Verf. vorzuziehen, da es nicht nur leicht ausführbar ist, sondern auch genügende genau Ergebnisse liefert. Schliefslich untersuchten Vff. noch einige aus dem Handel stammende Proben von Amylnitrit mittels der gasometrischen Methode. (Pharmaceutical Archives **1**. 189—94. Oktober. Lab. prakt. Pharm. Univ. Wisconsin.) PROSKAUER.

Karl Dieterich, *Über Hühnereiweifs III incl. Eigelb.* (Vgl. Pharm. Centr.-H **38**. 224. 449; C. **97**. I. 1139; II. 422.) Die reinen selbsthergestellten wie auch die Handelseiweifse zeigen abgerundet folgende Grenzzahlen:

7 bis 17,5% W. 110 bis 170 Jodabsorptionszahl des W.-haltigen und 150 bis 170 Jodabsorptionszahl des wasserfreien Eiweifs. Zur Bestimmung der Jodabsorptionszahl ist völlige Lsg. des Eiweifs erster Bedingung. Man läfst das am Abend abgewogene Eiweifs mit dem W. über Nacht stehen u. fügt am nächsten Morgen die J-Lsg. zu. Proben mit Jodabsorptionszahlen unter 110 und über 170 (für wasserhaltige Substanz) sind bereits verdächtig. Schlecht vom Eigelb getrenntes Eiweifs erkennt man ein erhöhten Fettgehalt, der bei normalen Eiweifs. $<1\%$ beträgt.

Zur Prüfung des Eiweifs stellt Vf. folgenden Gang auf: Identität. Durchscheinende, hornartige, dem arabischen Gummi ähnliche M. oder ein gelbliches, geruch- u. geschmackloses Pulver, mit W. eine trübe, fast neutrale Lsg. gebend, in A. u. Weingeist nicht l. Aus 5 ccm der wss. Lsg. 1:1000, welche mit 10 Tropfen

HNO_3 versetzt sind, scheiden sich beim vorsichtigen Erwärmen reichlich Flocken von geronnenem Eiweifs ab. — a. Prüfung auf Gummi, Dextrin, Gelatine, anormale Behandlung etc. Übergiefst man 1 g des lufttrocknen Albumins in einer l-Flasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel mit 50 ccm W. u. fügt nach dem Auflösen (Stehen über Nacht) ohne vorherige Filtration so viel Jodjodkaliumlsg., als genau 20 ccm $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$-Lsg. zu binden vermögen, hinzu, so sollen nach 3-tägigem Stehen dieser Mischung beim Titrieren unter Zusatz von 500 ccm W. nicht mehr als 11 ccm $Na_2S_2O_3$-Lsg. und nicht weniger als 6,5 ccm $Na_2S_2O_3$-Lsg. verbraucht werden. — b. W. Man trocknet 2 g bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. — c. Unl. Bestandteile (Fibrin etc.). Man l. 1 g in 50 ccm W., bringt auf ein gewogenes Filter und wäscht unter Absaugen bis zur Erschöpfung aus, worauf man den in W. unl. Rückstand wägt. — d. Fibrin. Erwärmt man 0,1 g zerriebenes Eiweifs mit 10 ccm 30%ig. Essigs. u. hält 5 Minuten im Sd., so mufs völlige Lsg. des Eiweifs erfolgen, die auch auf Zusatz von 20 ccm W. oder A. keinen Nd. giebt. Fibrin bleibt fast ganz ungel. hierbei. — e. Asche. Direkt oder nach Auslaugen der verkohlten M. Aufser den eingangs erwähnten Grenzzahlen sind für Eiweifs noch folgende Anforderungen mafsgebend: Asche von nicht über 6%, Fett unter 1% u. möglichste Freiheit von Fibrin.

Über Eigelb. Zur Beurteilung empfiehlt Vf. die Jodabsorptionszahlen nach seinem Verf., sowie die Jodzahlen des Eieröles. Zweckmäfsig isoliert man Eiweifs, Fibrin, Eigelb und Eieröl und unterwirft diese der Prüfung. Fibrin wird vom Eiweifs dadurch getrennt, dafs man dieses zu Schaum schlägt, dann auf einem Kolatorium verflüssigen läfst und das zurückbleibende Fibrin (ca. 1%) trocknet, das fl. Eiweifs vorsichtig eindampft und ebenfalls vorsichtig (bei 30°) trocknet. Das Eigelb wird nur mit Ä. entfettet und dadurch vom Eieröl getrennt. Das restierende Eigelb ist sehr hell gefärbt. (Pharm. Centr.-H. **39**. 789—94. 811—16. Nov. Helfenberg. Chem. Fabr. v. Eug. Dieterich.) Hefelmann.

Immanuel Munk, *Über den Nachweis des Gallenfarbstoffes im Harn.* In bezug auf die Empfindlichkeit kommen nur die Gmelin'sche, die Rosin'sche und die Huppert'sche Methode in Betracht. Die Rosin'sche Methode ist die am wenigsten empfindliche von diesen dreien; es läfst sich mit ihr höchstens 0,7 mg Bilirubin in 10 ccm Harn nachweisen, während die Methode Huppert's noch 0,01—0,02 mg Bilirubin in 10 ccm Harn erkennen läfst. Von allen Methoden ist letztere am sichersten. (Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann]. Physiol. Abt. **1898**. 361—72. 20/10. Berlin. Physiologisches Institut.) Siegfried.

R. H. Lavermann, *Der Nachweis des Digitoxins.* Der Nachweis des Digitoxins in Nahrungsmitteln, Organteilen und Leichen, in welche das Gift eingeführt war, gelang mit Hilfe des physiologischen Verhaltens und elf chemischer Rkk., die im Referate nicht angegeben werden, sehr leicht. Hingegen glückte der Nachweis nach intravitaler Darreichung in einem durch die Vergiftung zu Grunde gegangenen Organismus nur sehr schwierig. Nach Darreichung per os konnte das Gift im Magen- und Darminhalt aufgefunden werden, nicht aber im Blute und den entfernteren Organen. Vf. nimmt daher an, dafs das Digitoxin nach der Resorption vom Organismus zerstört wird. (Arch. internation. de pharmakodyn. **4**. 71. Groningen. Lab. d. Pharmak. und Toxikol.; Centr.-Bl. f. Physiol. **12**. 541. 29/10. Ref. Kionka.) Siegfried.

A. Christomanos, *Nachweis von Chinin im Harne durch Pikrinsäure.* Das Verf. beruht auf der B. des pikrinsauren Chinins (Z. anal. Ch. **19**. 382; C. **79**. 696), welches noch nach Vf. bei Verdünnungen von 1 : 50 000 als deutliche, gelblich weifse Trübung erkennbar ist. Im Harn tritt nach der Einnahme von Chinin durch Pikrin-

säurezusatz eine Fällung, oder bei geringeren Chinindosen (0,25—0,1) nur eine Trübung auf. Da wo Chinin vorhanden ist, könnte irrtümlicherweise bei Anwendung der Pikrins. auch Eiweifs supponiert werden, weshalb auf letzteres noch durch die Kochprobe und die Ferrocyankaliumessigsäurerk. geprüft werden soll. Der Chininnd. ist zudem kenntlich an seiner pulverigen Beschaffenheit. Caffeïn-, Salol-, Natriumsalicylat-, Antipyrin-, Phenacetin- etc. Gebrauch liefern Harne, die die Pikrinsäurerk. nicht geben. Ist jedoch Eiweifs im Harne anwesend, so ist die Rk. nicht anwendbar, da das Chinin beim Ausfällen des Eiweifses durch Kochen mit niedergeschlagen wird. Auf die Ggw. von Chinin dürfte jedoch mit einiger Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, wenn durch die beiden genannten Rkk. Eiweifs nur in Spuren im gegebenen Harne gefunden worden ist, während durch Pikrins. eine dichte Fällung entsteht. Ein Niederschlag von Harns. oder Kreatininpikratnadeln im Harn dürften leicht als solche erkannt werden. (Berl. klin. Wchschr. **35**. 976. 31/10. Athen.)
PROSKAUER.

L. von Stubenrauch, *Über das chemische Verhalten des Jodoforms und den Nachweis desselben in wässerigen Flüssigkeiten.* I. Zers. des Jodoforms durch Silbernitrat. Jodoform bildet mit konz. Lsgg. von Silbernitrat Kohlenoxyd, Salpeters. und Jodsilber nach der Gleichung:

$$CHJ_3 + 3AgNO_3 + H_2O = CO + 3AgJ + 3HNO_3.$$

Noch energischer wird Jodoform von gepulvertem Silbernitrat angegriffen. Schon das Vermischen beider Substanzen bewirkt die Umsetzung. Werden beide Körper in einer Reibschale verrieben, so tritt die Rk. explosiv ein mit der B. von dicken Dämpfen von Stickoxyden, Joddämpfen, Jodsilber und wahrscheinlich auch CO. — II. Einfluſs des Lichtes auf Jodoform. Vf. suspendierte Jodoform in dest. W. und bewahrte die Kölbchen an einem hellen Orte auf. Die Verss. ergaben, daſs in W. suspendiertes Jodoform vom Sonnenlicht erheblich beeinflufst wird; es bildet sich freies Jod und wahrscheinlich auch Jodwasserstoff, welche beiden Körper in Lösung gehen. — III. Nachweis des Jodoforms in wss. Lsgg. Vf. stellte folgenden Vers. an: Man suspendiert in zwei Reagensgläschen mehrere Jodoformkryställchen in 3—5 ccm W., erwärmt die eine Probe noch mit Zinkstaub und einem Tropfen konz. Essigs. und filtriert; das Filtrat giebt mit einem Tropfen rauchender Salpeters. und Stärkekleister tiefblaue Farbenrk., während die Suspension des anderen Cylinders keine Spur von Färbung der Stärke nach Zusatz von einem Tropfen Salpeters. und Stärkekleister zeigt. Tritt demnach in wss. Fll. auf Zusatz von einem Tropfen rauch. Salpeters. und Stärkekleister Blaufärbung ein, so kann in der Lsg. Jodkalium, Jodwasserstoff oder eine leicht zerlegbare wasserl. jodhaltige organische Verb. enthalten sein; tritt aber mit Salpeters. und Stärkekleister allein keine Färbung der Stärke ein, sondern erst nach vorangehender Behandlung mit Reduktionsmitteln, so rührt die Blaufärbung von vorhanden gewesenem Jodoform her. Das in W. gelöste Jodoform verhält sich der angeführten Probe gegenüber ebenso. Schwierig ist der Nachweis von Jodoform, wenn neben suspendiertem oder gel. Jodoform Jodkalium, Jodnatrium, Jodwasserstoff oder auch eine wasserl. jodhaltige organische Verb. vorhanden ist, weil dann bei einigermafsen nennenswerten Mengen dieser Stoffe schon auf Zusatz von Salpeters. und Stärke eine so tiefblaue Färbung eintritt, daſs man eine sichtbare Steigerung derselben bei späterem Nachweis von Jodoform nicht erzielen kann. Auch Eiweifs darf nur in geringen Mengen vorhanden sein. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1898**. 737—41. Nov. München. Pharmakol. Inst. d. kgl. Univ.) HARFCKE.

Edwin Dowzard, *Die Bestimmung des Farbstoffes im Saffran.* Das unten beschriebene Annäherungsverf. soll für Handelsanalysen ausreichen: Man l. 78,7 g CrO_3 zu 1 l. 100 ccm der Lsg. entspr. einer Lsg. von 0,15 g Rohcrocin in 100 ccm W.

(Rohcrocin wird durch Extraktion von Saffran mit Ä., Verdunsten der Ä.-Lsg. und Erschöpfung des Rückstandes mit 50%ig. A. u. Verdampfen des A.-Extrakts gewonnen.) Zur Ausführung der kolorimetrischen Best. giebt man 0,2 g des grob gepulverten Saffrans in einen 35 ccm fassenden Stöpselcylinder, fügt dann 20 ccm 50%igen A. hinzu u. setzt den Cylinder, gut verstopft, 2½ Stunden in 50° w. W. Darauf kühlt man ab, filtriert die Lsg. und verd. 10 ccm Filtrat (= 0,1 g Saffran) auf 50 ccm. Zum Vergleich dienen 50 ccm der obigen CrO_3-Lsg. Der wie üblich im NESSLER-Cylinder ausgeführte kolorimetrische Vergleich ergiebt bei den besten Handelsmarken 75% Crocin u. soll bei gutem Saffran nicht unter 50% liefern. (Pharm. Journ. **61**. 443. 22/10. [13/10.*] Liverpool Chemists' Assoc.) HEFELMANN.

Max Kämnitz, *Zur Rahmuntersuchung mit Gerber's Acidbutyrometrie.* GERBER's neues Verf. zur Rahmfettbestimmung (Milch-Ztg. **27**. 275; C. **98**. I. 1244) setzt den Gebrauch eines Spezialapp. voraus, der entbehrlich erscheint, da man unter Verd. des Rahms auch mit dem gewöhnlichen Milchbutyrometer richtige Zahlen erhält. Das Verf. Vf.'s deckt sich fat ganz mit dem KRÜGER'schen Verf. (Milch-Ztg. **27**. 613; C. **98**. II. 906), jedoch mit der Abänderung, daſs bei niedrigprozentigem Rahm die Pipette nicht mit dem Verdünnungswasser ausgespült wird, bei hochprozentigem aber auf 10 ccm Rahm 30 ccm W. verwendet worden. Nach einem anderen Verf. Vf.'s wird der Rahm (ca. 30 g) gewogen u. mit der entsprechenden Menge W. verd.; nach einem dritten Verf. Vf.'s wird der Rahm (je nach Gehalt 3—5 g) direkt in das an einer chemischen Wage hängende Butyrometer hineingewogen, sodann wird W., Amylalkohol und H_2SO_4 zugeben. Bei letzterem Verf. zeigte sich die Fettsäule meist etwas trübe und gebräunt, während sie sonst stets völlig klar war. — Die Verff., welche sich auf die Vol.-Verd. gründen, geben nur bei dünnem Rahm, bis ca. 15% Fettgehalt, leidliche Resultate, bei hochprozentigem Rahm steigt die Minusdifferenz bis auf 1,5%. Etwas bessere Zahlen ergiebt die Verd. nach Gew., obwohl auch hier bei hochprozentigem Rahm gröſsere Fehler auftreten. Für praktische Zwecke hinreichend genaue Zahlen wurden erlangt, wenn der Rahm direkt in das Butyrometer eingewogen wurde. — Vollständige Übereinstimmung zwischen dem nach der Gewichtsanalyse ermittelten Fettgehalt einer Milchprobe u. der GERBER'schen Methode ist nur für Milch mit einer bestimmten durchschnittlichen D. erreichbar, da bei Unters. von Milch mit abweichender D. das Gew. von 11 ccm sich ändert, während die Butyrometerteilung unverändert bleibt. Ist D. einer Milchprobe s, deren wirklicher Fettgehalt nach der Gewichtsanalyse f%, nach GERBER zu b% gefunden, so ist:

$$f = \frac{b \times 1{,}03}{s} \quad \text{oder} \quad fs = b \times 1{,}03.$$

Diese Abweichung ist bedeutungslos für gewöhnliche Milch, kann aber bei einem Rahm mit 30% Fett, dessen D. $< 1{,}0$ beträgt, schon 1% ausmachen. Multipliziert man den nach GERBER ermittelten Fettgehalt mit dem Faktor 1,03, so deckt sich die erhaltene Zahl mit der Gewichtsanalyse, wenn man diese auf Gramme Fett in 100 ccm Milch bezieht. Vf. wägt in ein 200 ccm-Maſskölbchen 50 g Rahm ein, füllt mit W. zur Marke auf und bestimmt nach dem Durchmischen den Fettgehalt nach GERBER. War das Gew. des Rahms r, der abgelesene Fettgehalt b, so ist der wirkliche Fettgehalt des Rahms in Gewichtsprozenten: $\frac{2b \times 1{,}03}{r}$. Rahm unter 18% wird nur zu 100 ccm aufgefüllt, und bei der Berechnung fällt dann der Faktor 2 weg. Das Abwägen des Rahms kann auf einer Tarierwage bis auf 0,1 g genau geschehen. Gegenüber der Gewichtsanalyse ergaben sich Differenzen von —0,66% bis +0,68%, im Mittel jedoch nur eine Abweichung von 0,05% gegenüber einer durch-

schnittlichen Abweichung von 0,73% (korr. 0,23%) bei GERBER's neuem Verf. (loc. cit.) (Milch-Ztg. **27**. 694—95. 28/10. Dresden. Lab. der Dresdner Molkerei Gebr. PFUND.)
HEFELMANN.

R.-R. de Böhtlingk, *Neuer Apparat zur Bestimmung des Harnstoffes auf azotometrischem Wege.* Die Glasröhre *B A C* (Fig. 81) ist durch Hahn *A* in zwei gleiche Teile, *B* und *C*, geteilt. *B* ist in $^1/_2$ ccm geteilt; der 0-Punkt liegt bei 10 ccm über *A*. Das untere Rohr *C* ist von oben nach unten geteilt (10 ccm in $^1/_{10}$ ccm). *A* ist ein Dreiweghahn mit einer transversalen und einer longitudinalen Bohrung und einer seitlichen Öffnung am Hahnmantel. Die birnförmige Erweiterung von *C*, *D*, ist unten mit einem Dreiweghahn *E* versehen, der wie Hahn *A* konstruiert ist. Alles übrige ist aus der Figur 81 ersichtlich. Der untere Teil von *B* ist mit dem oberen Teile von *G* durch eine Holzklammer verb., die an einem Stativ befestigt ist. — Will man den App. gebrauchen, so dreht man die Hähne *A* und *E* so, daſs alle Teile des App. in freier Verb. stehen; bei geschlossenem Hahn *F* lüftet man den Stopfen *H* und führt nach *G* die Hypobromitlsg. so weit ein, daſs diese den App. bis *A* füllt, ohne nach *B* überzutreten. Dann schlieſst man *A* und läſst die im linken Schenkel des App. befindliche Lsg. durch Hahn *F* in die Vorratsflasche abflieſsen. Darauf dreht man Hahn *A* so, daſs Rohr *B* mit der äuſseren Luft kommuniziert, wobei eine geringe Menge Lsg., die nach *B* gedrungen ist, nach auſsen abflieſst u. aufgefangen werden kann. Ohne *A* zu berühren, spült man nun *B* erst mit W., darauf mit der zu unters. Fl. aus, schlieſst dann *A* und läſst nach *B* so viel ccm der zu unters. Fl. einflieſsen, als man zur Bestimmung verwenden will. Darauf öffnet man *A* und läſst nach *C* die Fl. aus *B* (bis zum Nullpunkt herab) eintreten, schlieſst *A* wieder, läſst den Rest der Fl. aus *B* abflieſsen, reinigt *B* mit W. und füllt dann Hyprobromitlsg. in *B* ein. Durch gelegentliches Öffnen von *A* läſst man nun die Hyprobromitlsg. nach *C* flieſsen, die mit der zu unters. Fl. sofort energisch in Rk. tritt, so daſs der obere Teil von *C* mit Gas erfüllt wird. Hahn *F* blieb offen, nachdem der linke Schenkel des App. entleert worden war, u. durch *F* flieſst die dem entw. Gasvol. entspr. Menge Hyprobromitlsg. in eine bereit gehaltene Flasche ab. Nun schlieſst man *F* u. setzt auf *G* an Stelle von *H* einen Kautschukstopfen auf, der ein kleines, knieförmiges Glasrohr trägt, durch das man Luft aus dem App. saugt, so daſs die Luft in *G* und der Stickstoff in *C*, letzterer unter Vol.-Vermehrung, verd. werden. Nachdem man mit dem Mund so viel wie möglich Luft aspiriert hat, schlieſst man *E*. In *C* und *D* bemerkt man jetzt 3 Schichten: 1. die Stickstoffschicht; 2. das Gemisch der zu unters. Fl. mit der Hypobromitlsg. und 3. die reine Hypobromitlsg. im unteren Teile; die beiden letzten Fll. sind scharf getrennt. Nachdem man den Kautschukstopfen von *G* wieder entfernt und durch den Glasstopfen *H* ersetzt hat, nimmt man den App. vom Stativ, kehrt ihn bis zur völligen Mischung der unteren beiden Schichten mehrmals um, befestigt ihn wieder am Stativ und überläſst ihn 1 Stde. der Ruhe. Darauf nimmt man den App. wieder vom Stativ, neigt ihn sanft derart, daſs ein Teil des Gases nach *D* übertritt, und dreht den App. um seine Axe, um die Gasblasen an den Wänden mit der Hauptmenge des N zu

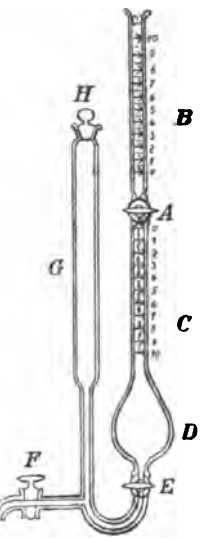


Fig. 81.

vereinigen. Nunmehr spannt man den App. wieder in das Stativ ein und öffnet Hahn *E*, nachdem man vorher *H* entfernt und eventuell Hypobromitlsg. in *G* eingegossen hat. In *C* steigt dann die Fl.-Säule, da Unterdruck vorhanden war. Man stellt dann die Fl. in beiden Schenkeln des App. auf gleiches Niveau ein und schreitet zur Ablesung, wie üblich. — *C* faſst mit *D* zusammen ca. 73 ccm. Nimmt man zur Analyse 10 ccm Fl. und entwickelt sich ein Vol. von 10 ccm N, das man auf 13 ccm verd., so verbleiben in diesem Raume 50 ccm Hypobromitlsg. — Die Hypobromitlsg. enthält 300 g NaOH im l und auf 1 g Br 20 ccm Lauge. — Resultate sehr befriedigend. (Bezugsquelle des App.: J. RÜTING & Co., St. Petersburg; Preis 10½ Rubel.) (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **6**. 315—24. Sept. St. Petersburg. Kais. Inst. f. Experim.-Medizin.) HEFELMANN.

A. Trillat, *Nachweis und Bestimmung der Gelatine in Gummisubstanzen und Nahrungsmitteln.* Zum Nachweis von Gelatine im Gummiarabicum wird die Substanz in W. gel., Lsg. wenn nötig filtriert, bis zur Sirupkonsistenz eingedampft mit 1 ccm Formaldehyd versetzt u. bis zur pastenförmigen Konsistenz weiter eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wird in sd. W. gel., bei Ggw. von Gelatine verbleibt dann ein Rückstand, welcher nach 24 Stdn. durch Dekantieren, Auswaschen und Filtrieren gewonnen, getrocknet und gewogen wird. Aus einem Gemenge von 35 g Gelatine, 20 g Gummi und 10 g Zucker welches in 500 ccm W. gel., u. von welcher Lsg. 50 ccm zur Analyse angewendet wurden, wurde auf obigem Wege die Gelatine mit einem Verlust von ca. 1% ausgeschieden. Die Vermehrung des Gewichtes der Gelatine durch die Fixierung des Formaldehyds braucht nicht in Betracht gezogen zu werden, weil der Formaldehyd fast ganz in die wss. Lsg. geht. — Zum Nachweis von Gelatine in den Handelsgelées wird ganz analog verfahren, und kann man auf diesem Wege künstliche und natürliche Gelées unterscheiden. — Um die Gelatine in Ggw. von Eiweiſs oder von Albuminoiden, welche beim Erwärmen koaguliert werden, nachzuweisen, scheidet man diese Substanzen im Anfang durch Erhitzen aus. In allen Fällen ist es empfehlenswert, den Formaldehyd erst zuzugeben, nachdem die Lsg. zur pastenförmigen Konsistenz eingedampft ist. In verdünnten Lsgg. entsteht kein Niederschlag.

Die durch Formaldehyd unl. gemachten Albuminoidsubstanzen werden von verd. SS. oder Alkalien nicht angegriffen, sie sind vollkommen unl. in sd. W., A., Ä. u. neutralen Fll. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 724—25. [7/11*.].) HESSE.

W. Fresenius, *Zur Süſsweinanalyse.* Vf. setzt die Polemik gegen v. RAUMER (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **1898**. 49; C. **98**. I. 419; Z. anal. Ch. **37**. 223; C. **98**. I. 1310; Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **1898**. 620; C. **98**. II. 685) fort. Er verweist wiederholt auf die amtliche Anweisung und die Landshuter Vereinbarungen; es ist ihm unverständlich, wie sich RAUMER anders einheitliche Methoden wünschen kann. Hinsichtlich des experimentellen Teils der v. RAUMER'schen Arbeit geht Vf. noch wieder auf die Extraktverluste und die Phosphorsäurebestimmung ein. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **1898**. 764—67. November.) HAEFCKE.

Anton Seyda, *Über die Methode der gerichtlich-chemischen Ausmittelung von Alkaloiden in Leichenteilen.* (An Beispielen aus der Praxis erläutert.) Wie oft ein positives Untersuchungsergebnis vom Zufalle abhängen kann, lehrt ein Beispiel, wo bei einer medizinisch diagnostizierten P-Vergiftung eines Kindes weder der Verdauungstraktus, noch die groſsen Drüsen des Unterleibes ein positives Resultat lieferten, während beim ersten Destillieren der Blasenhaut ein nur momentanes Aufleuchten eintrat, das aber durch abermalige Dest. der übergegangenen Fl. in deutlichster Weise hervortrat. Die Harnblase ist hiernach ein wichtiger Teil der Leichenasservate für die chemische Unters. — Zunächst beschreibt nun Vf. einen Fall, bei

dem die Unters. auf Gifte dadurch kompliziert wurde, daſs gleichzeitig auf eingenommene Medikamente (Calomel, Dkt. Colombo, Tinct. Ratanhiae und Sirup. simplex) Rücksicht zu nehmen war. Ein anderer Fall einer Unters. von Kindesleichenteilen bot bei der Prüfung auf Alkaloide wegen hochgradiger fauliger Zers. groſse Schwierigkeiten. Das HILGER-KÜSTER'sche Gipsverf. führte die angestrebte Reinigung der Extrakte, welche Alkaloidrkk. gaben, nicht herbei, während sich das Jodreinigungsverf. KIPPENBERGER's bei Prüfung der Chloroformextrakte insofern vorzüglich bewährte, als dadurch eine Strychnin vortäuschende Rk. eines Ptomatins als solche erkannt wurde. Die Prüfung mit den allgemeinen Fällungsreagenzien lieſs höchstens ganz geringe Mengen von Pflanzenalkaloiden, insbesondere Morphium (wegen des HJO_3-Reduktionsvermögens) voraussetzen. Die schlieſslich isolierte alkaloidische Substanz gab weder mit kons. H_2SO_4, noch mit FROEHDE's Reagens, noch mit rauchender HCl Farbenrkk. u. war als ein Leichenalkaloid anzusprechen, das, trotzdem es die verschiedensten Reinigungsoperationen nach HILGER-KÜSTER, KIPPENBERGER etc. durchlaufen hatte, die von Anfang an bewährten Eigenschaften, namentlich die Fällbarkeit durch J allein u. die Reduktionsfähigkeit von HJO_3 bewahrt hatte. Ein Pflanzenalkaloid von analogen Eigenschaften ist nicht bekannt.

Des weiteren berichtet Vf. über zwei Fälle, die Leichenteile von Erwachsenen betrafen, und wo die Prüfung auf Alkaloide ein positives Resultat lieferte. Im ersten Falle handelte es sich um Opiumalkaloide. Auch hier trat ein Leichenalkaloid in den Weg, das HJO_3 reduzierte, aber an den Opiumalkaloidrkk. nicht beteiligt war, vorwiegend schon aus saurer Gipsmasse in Ä. überging und als Eiweiſszersetzungsprod. zu deuten war. Bei der Dest. der Leichenteile traten Schwefelamine u. Carbols. als Fäulnisprodd. auf. Qualitativ waren mit voller Bestimmtheit nachzuweisen: Narkotin, Thebaïn, Codeïn und Morphin, quantitativ konnte Morphin annähernd bestimmt werden, und zwar auf dem oben angedeuteten kolorimetrischen Wege. Daſs Mekons., auch Mekonin, nicht nachzuweisen waren, steht nicht im Widerspruch mit den sonstigen Befunden, da beide Stoffe schon im lebenden Organismus, mehr noch in Leichenteilen zers. werden. Auch der negative Ausfall der Harnprüfung stimmt mit diesbezüglichen Erfahrungen KOBERT's überein. Im zweiten Falle der Unters. von Leichenteilen eines Erwachsenen suchte Vf. die Pflanzenalkaloide von den Fäulnisbasen mit $HgCl_2$ zu trennen, was jedoch nicht zum Ziele führte, während HILGER-KÜSTER's Gipsverf. erstere in genügend reiner Form zu isolieren gestattete. Auſser Strychnin wurde Opium, letzteres in Morphin, Narkotin und Mekonin, nachgewiesen und festgestellt, daſs die proportional geringen Mengen dieser Gifte aus den intra vitam eingeführten Choleratropfen stammten. — Im letzten Teile seiner umfangreichen Mitteilungen unterzieht Vf. die Verff. von KIPPENBERGER und von HILGER u. KÜSTER einer eingehenden, im ganzen sehr beifälligen Kritik und zeigt, daſs für den erfolgreichen weiteren Ausbau der gerichtlich-chemischen Verff. vor allem ein Forschen nach neuen Lösungsmitteln aussichtsvoll erscheint. (Z. öffent. Ch. **4**. 699—75; 721—747. 762—69. Sept./Okt. Stettin.) HEFELMANN.

Giustiniano Todeschini, *Versuche über die Einwirkung von Formaldehyd auf Blutflecke.* Blutflecken werden durch Einw. von Formaldehyd auf ihrer Grundlage fixiert. Solche Blutflecken liefern nach einem Tage bis nach zwei Monaten, vielleicht auch nach noch längerer Zeit schöne groſse Häminkrystalle. Auch drei Monate alte Blutflecken, welche dann erst mit Formaldehyd behandelt wurden, lieferten deutliche, wenn auch kleinere Häminkrystalle. Die Entdeckung läſst sich wahrscheinlich in der Gerichtschemie verwerten. (Boll. Chim. Farm. **37**. 642—43. 1/11. [Juni.] Padua. Univ.-Lab. f. pharm. u. toxicolog. Chemie.) FROMM.

R. Woy, *Zur Analyse des Tafelleims.* Die bisher vorliegenden Verff. zur Unters. des Tafelleims rühren von R. KISSLING her (Chem.-Ztg. **16**. 1316; **18**. 839; **20**. 698;

21. 691). Den Fettgehalt, der Vf. zunächst interessierte, giebt KISSLING zu 0,00 bis 0,090%, im Durchschnitt zu 0,037% an, während Vf. bei elf Proben Tafelein 0,24—0,67% Fett ermittelte, und zwar nach einem Verf., das sich auf das Prinzip des von HILGER zur Alkaloidextraktion in Leichenteilen angewendeten Gipsverfa gründet. Man zerstampft die Leimplatten im bedeckten Mörser zu mittelgroben Stücken und verwendet von diesen zur Fettbestimmung 10—20 g, übergießt diese in einer Porzellanschale von 12 cm Diameter mit 40—50 ccm h. W., giebt zur Zers von etwa vorhandenen Seifen 5—10 ccm HCl zu u. l. den Leim über kleiner Flamme unter stetigem Rühren. Darauf setzt man sofort theelöffelweise Gips zu und rührt die erst teigartige, dann krümlig werdende M. tüchtig durch. Nach Zusatz von 5—6 Löffel Gips wird die M. trocken und läßt sich leicht zerdrücken. Man stößt nun die M. von der Schalenwand ab und trocknet im Glycerintrockenschrank 2 bis 3 Stdn. bei 105—110°. Das getrocknete Pulver wird in der Papierpatrone 5—6 Stdn. im Soxhletextraktor mit Ä. erschöpft u. das Ätherextrakt ½ Stde. im Wassertrockenschrank getrocknet. — Bei der vollständigen Analyse des Leims l. man 50 g in einer Porzellanschale von 21 cm Weite über dem Brenner in 200 ccm W. fast auf, gießt das Gelöste in einen Literkolben ab und wiederholt die Operation, bis alles gel. u. die Schale gereinigt ist, füllt nach Umschwenken etwas über die Marke mit w. W. auf, läßt abkühlen, korrigiert das Vol. durch Zugabe von k. W., mischt vorsichtig durch und pipettiert sofort die zu den folgenden Bestimmungen nötigen Mengen ab, wobei man die Pipette gut nachlaufen läßt. — 1. Wasser. Man verdampft 25 ccm der Hauptlsg. in einer Weinextraktschale ein u. trocknet 3 Stdn. bei 110°. — 2. Asche. Der Rückstand von 0 wird verkohlt, die Kohle mit A. befeuchtet u. zerdrückt, der A. mit halb aufgelegtem Pt-Blech abgebrannt u. sodann über kleiner Flamme vollständig verascht. Lederleim giebt eine schnell verbrennende Kohle u. eine flockige, nicht schm., weiße Asche, Knochenleim oder Gemische aus Leder- und Knochenleim dagegen eine schwer weiß zu brennende Asche, so daß die Kohle extrahiert werden muß. — 3. Stickstoff. 25 ccm Hauptlsg. werden nach KJELDAHL behandelt. Zum Aufschluß benutzt Vf. 20 ccm eines Gemisches von 3 Vol. konz. H_2SO_4 und 2 Vol. rauchender H_2SO_4 unter Zusatz von 10 g entwässertem K_2SO_4 u. 2 g entwässertem $CuSO_4$. Alle Reagenzien sind durch einen Blankovers. auf N zu prüfen und dessen Gehalt stets zu berücksichtigen. Die reine Leimsubstanz zeigt im Mittel 18,5% N; der Faktor zur Umrechnung des N auf Leim ist daher 5,405. — 4. Fett. Man dampft 200 ccm Hauptlsg. auf 50 ccm ein und verfährt weiter, wie oben ausführlich beschrieben wurde. — 5. Säuregehalt. 100 ccm oder 200 ccm Hauptlsg. werden in geräumigen Kolben mit W. verd. und ½ N.-Lauge und Phenolphtaleïn als Indikator titriert; bei alkal. Rk. übersättigt man mit ½ N.-Säure und titriert mit ½ N.-Lauge zurück. Berechnung: Kubikzentimer N.-Lsg. für 100 g Leim. — Freie flüchtige Säuren werden durch Dest. von 20—30 g Leim mit Wasserdämpfen u. Titrieren des Destillates bestimmt, gebundene flüchtige Säuren in der gleichen Einwage nach der vorigen Operation unter Zugabe von H_2SO_4. — SO_2 wird durch Dest. im CO_2-Strom, Auffangen des Destillates in J-Lsg. u. Wägung des $BaSO_4$, wie beim Wein, bestimmt. — Die chemische Analyse des Leims ist zur Beurteilung desselben in erster Linie heranzuziehen und verdient den Vorzug vor den vielumstrittenen, oft recht zweifelhaften mechanischen Prüfungsmethoden. (Z. öffent. Ch. 4. 755—61. 24/10. [16/10.]. Breslau.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

J. Hanamann, *Die chemische Zusammensetzung zweier Torfmelassen.* W. 25,40 und 24,35; Proteïn 2,33 und 2,26; Amide und Amidoss. 3,50 und 2,99; stickstoffhaltige Zersetzungsprodd. des Torfes 1,23 und 1,72; Fett und Fettss. 1,05 und 1,25;

organische Humuss. 3,49 u. 3,52; Zucker 40,02 u. 39,34; Gerbss. Spur; Extraktivstoffe 1,35 und 1,30; Zellstoff 16,53 und 18,04; Melassereinasche nach Abzug der Kohlens. 4,91 und 5,02; Torfasche 0,19 und 0,21; Gesamtrohasche (samt Kohlens.) 7,20 und 7,10. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 1. 427. Lobositz.) HAEFCKE.

H. Seyffert, *Untersuchungen über Gerstenmalzdiastase.* (Schluſs v. S. 73 u. 1224.) Die Verss. deuten unzweifelhaft darauf hin, daſs mehrere Diastasen existieren, welche bei dem Stärkeabbau in verschiedener Weise thätig sind. Kein einziges von den fünf geprüften Diastasepräparaten war mit Malzinfus völlig identisch; alle zeigten gröſsere oder geringere Abweichungen, u. zwar in verschiedenem Sinne. Man kann diese Erscheinung so erklären, daſs bei der Fällung der Diastasen eine Verschiebung des ursprünglichen Mischungsverhältnisses der enzymatischen Kräfte stattgefunden hatte; besonders im Hinblick auf die Vernichtung von aktiver Diastase durch die Fällung mit A. erscheint diese Erklärung als sehr wahrscheinlich. Aus den Kurven, welche den Stärkeabbau zahlenmäſsig darstellen, muſs man ferner entnehmen, daſs mindestens drei Enzyme daran beteiligt sind. Eins dieser Enzyme besitzt anscheinend in besonderem Grade die Fähigkeit, Erythro- und Amylodextrin (Maltodextrine?) zu verzuckern. Das Temperaturoptimum dieser Diastase muſs weit unter 57° liegen, da ihre Wirkung schon bei 57° bedeutend geschwächt ist. Sie unterscheidet sich dadurch von den beiden anderen Enzymen wesentlich, deren Temperaturoptimum wohl nicht sehr weit von 57° entfernt liegen kann. Letztere zwei Enzyme unterscheiden sich wieder dadurch untereinander, daſs das eine (im Malzinfus) gegenüber Stärkekleister bei 57° erheblich stärker, das andere gegenüber l. Stärke bei 57° merklich stärker wirkt als die übrigen.

Weitere Verss. über die Wirkungen der Diastasepräparate, bezw. des Malzinfuses bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 20—70°) zeigten, bez. der Temperaturoptima, daſs Malzinfus von den zwei Diastasepräparaten unter gewissen Bedingungen an Wirksamkeit übertroffen wird, eine Thatsache, welche nur durch die Existenz von wenigstens drei Kräften — Enzymen — erklärt werden kann. Ein „glukasisches" Enzym spielt bei den Verss. keine ausschlaggebende Rolle. Ob bei denselben die äquivalenten Diastaselagg. Unterschiede im Kleisterverflüssigungsvermögen hervorgebracht hatten, läſst Vf. unentschieden.

Insgesamt geht also hervor, daſs, wie dies auch schon aus den Unterss. WIJSMANN's u. BEIJERINCK's gefolgert werden kann, der auſserordentlich komplizierte Vorgang des Stärkeabbaues durch die vereinte Thätigkeit mehrerer Enzyme zustandekommt. In Zukunft kann es sich also nicht mehr um das Problem handeln, „reine Diastase" darzustellen, sondern, die Enzyme von einander zu trennen, wozu Messungen mit l. Stärke nicht genügen. (Westnik Ruſsk. Piwowarenija; Z. ges. Brauw. **21**. 633—36.) PROSKAUER.

G. de Negri, *Über das Öl der Paradiesnüsse.* Unter Paradiesnüssen versteht man die Samen des Quatelé Zabucajo (Lecythis Zabucajo Aube), eines in Brasilien u. Guayana einheimischen groſsen Baumes aus der Familie der Myrtaceen (Lecythidineen). Die Kerne der Paradiesnüsse sind eſsbar und besitzen einen ausgezeichneten, an die Mandeln der Bertholletia (Paranüsse) erinnernden Geschmack. Im Perkolator mit Lg. extrahiert, liefern sie 50—51% eines beweglichen, klaren, fast farblosen oder schwach gelb gefärbten Öles, das geruchlos ist, fade schmeckt u. leicht ranzig wird, obschon langsamer, als das der Paranüsse. Bei 12° bildet es bereits weiſse Klümpchen und erstarrt bei 4—5° vollständig zu einer weiſsen M. Das Öl ist l. in Ä., Chlf. u. Bzn., unl. in k. absol. A., kl. in h. W.; unl. in Essigs., jedoch l. im gleichen Vol. der h. Essigsäure.

Der Unterschied vom Öl der Bertholletianüsse (sogen. Paranüsse, Brasiliennüsse) ergiebt sich aus folgenden Daten:

	D.	E.	F. der Fettss.	E. der Fettss.	Verseifungszahl d. Öles	Jodzahl des Öles
Brasiliennufsöl . .	0,918	0°	28,30°	—	193,4	106,2
Paradiesnufsöl . .	0,895	4°	37,6°	28,5°	173,6	71,6

	Jodzahl der Fettss.	Säurezahl (als Ölsäure berechnet)	Acetylzahl	Refraktometerzahl (Zeiss-Wollny) bei 15°
Brasiliennufsöl . .	106,0	1,43	—	—
Paradiesnufsöl . .	72,3	3,19	44,1	61,3—61,5

(Chem.-Ztg. **22**. 961. 9/11. Genua. Lab. d. R. Scuola Navale Superiore) Hefelm.

Rodolphe Bernard, *Die neuen Phenolfarbstoffe.* Die Société chimique des usines du Rhône bringt eine Reihe für den Druck bestimmter Farbstoffe unter verschiedenen Phantasienamen, wie Roseoline, Carborubine etc. in den Handel. Dieselben sind nichts weiter als Auflsgg. verschiedener Farbstoffe in Phenol, welches nach Gassmann (Franz. Pat. 265607) zum Löslichmachen der Farbstoffe beim Druck dient und sich beim Dämpfen verflüchtigt, während die Farbstoffe in sehr inniger Verb. mit der Faser zurückbleiben. Die Farbstoffe sind für Wolle wie Baumwolle anwendbar. (Mon. scient. [4] **12**. II. 782—84. Nov.) Muhlert.

Stockmeier, *Die Ursachen der Explosion bei der Bereitung der Aluminiumbronzefarbe und deren Verhütung.* Die bei Gewinnung des Aluminiumbronzepulvers in Polier- und Steigmühlen aufgetretenen Explosionen werden nicht, wie R. Kayser vermutete, durch Stofs oder Reibung erzeugt. Es sind dies vielmehr Staubexplosionen, welche ev. mit Wasserstoff-Luftexplosionen Hand in Hand gehen, indem die Aluminiumbronzefarbe die Eigenschaft zeigt, je nach ihrem Feinheitsgrade und je nach der Natur des zum Polieren angewandten Fettes W. zu zers., was schon bei 30° eintreten kann. Die zur Explosion nötige Funkenbildung ist bei der Konstruktion der Mühlen leicht möglich. (Pharm. Centr.-H. **39**. 763—64. 20/10. Nürnberg.) v. Sodes.

Paul Hamberger, *Prüfung von Bleiweifs auf Calciumcarbonat.* Vf. fand in drei Sorten Bleiweifs: 21,90—22,79—22,70% $CaCO_3$; ferner in vier Proben *Ölbleiweifs*, d. h. mit ca. 15% Öl zur Paste verriebenem Bleiweifs: 3,96—18,01—17,38—17,35% $CaCO_3$. Er rät deshalb an, die Prüfung nie zu verabsäumen. (Pharm. Ztg. **43**. S. d. Ohlau.) Arendt.

C. H. Bothamley, *Die Einwirkung gewisser Stoffe auf das unentwickelte photographische Bild.* Gewisse Stoffe, wie z. B. Druckerschwärze, zerstören in mittelbarer u. unmittelbarer längerer Berührung mit photographischen Platten das latente Bild, das sie vorher unter der Einwirkung des Lichtes erzeugt hatten. Wassersuperoxyd bewirkt als Dampf auf Platten ein entwickelbares Bild, und andererseits zerstört es, wie schon Abney fand, bei längerer Einw. der Lsg. ein vorher vorhandenes latentes Bild. Auf dieser zwiefachen Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds ist die analoge Wirkung solcher Stoffe zurückzuführen, die, wie Terpentin, an der Luft Wasserstoffsuperoxyd bilden. Das zuerst durch Terpentindämpfe erzeugte latente Bild wird durch längere Einw. der Dämpfe zerstört. (British Assoc. [Section B.] Bristol Meeting **1898**; Chem. News **78**. 187. 14/10.) Bodländer.

Joachim Sperber, *Zur photochemischen Wirkung des Terpentinöls.* Russell (Proc. Royal Soc. London **61**. 424; C. **98**. I. 1028) hat gefunden, dafs Terpentinöl eine starke Wirkung auf die photographische Platte ausübt, und er neigt zu der von Stokes vertretenen Ansicht, dafs die von photochemisch wirksamen Körpern ent-

wickelten Dämpfe es sind, welche die Platte schwärzen. Diese Erklärung erscheint dem Vf. von vornherein nicht zutreffend, weil 1. Terpentinöl, wenn es auf Metallhalogene wirkt, aus diesen nicht die Metalle, sondern die Halogene unter Absorption der Metalle ausscheidet, während doch auf der photographischen Platte umgekehrt das Metall ausgeschieden wird, und weil 2. die photochemische Wirkung des Terpentinöles durch gewisse Medien hindurch stattfindet, die schwerlich von den Dämpfen des Terpentinöles durchdrungen werden können. Bei Wiederholung der Versuche RUSSELL's kam Vf. zu dem Ergebnis, daſs die Schwärzung der Platten auf einer eigentümlichen Strahlung des Terpentinöles beruht, von den Dämpfen des Terpentinöles jedoch völlig unabhängig ist. Das Terpentinöl sendet besondere photochemisch wirksame dunkle Strahlen aus. Zur Erklärung des eigentümlichen Lichtemissionsvermögens des Terpentinöles dient folgende Betrachtung: Der kosmische Äther, der auch die leeren Zwischenräume zwischen den Molekülen aller Körper erfüllt, befindet sich in einem Körper nicht im starren Gleichgewicht, sondern es findet ein beständiger Austausch zwischen dem Äther eines Körpers u. dem Äther seiner Umgebung statt. Der die Moleküle des Terpentinöles umgebende Äther u. der, welcher vom Terpentinöl ausgesendet wird, führt unter der Einw. der Moleküle des Terpentinöles Schwingungen aus, die den Schwingungen der ultravioletten Strahlen ähnlich und wie diese chemisch wirksam sind. (Chem.-Ztg. **22**. 961. 9/11.) HEFELMANN.

R. Thal, *Chemische Analyse des Kautschukstoffes „Batist nach Prof. Mosetig"*. Vf. hat auf Veranlassung der russischen Militär-Medizinalinspektion Analysen dieses Kautschukstoffes ausgeführt. Derselbe eignet sich besonders zur Herstellung von Kompressen u. ist in der französischen Armee bereits eingeführt. Der Batist erwies sich als ein mit Chlorschwefel vulkanisierter Stoff. Die angewandten Methoden der Analyse, sowie deren Ergebnisse werden mitgeteilt. (Chem.-Ztg. **22**. 867. 12/10.; 880—81. 15/10. Lab. beim militär-mediz. Comité des kais. russ. Kriegsministeriums.) MEYER.

A. Buntrock, *Bericht über die Neuerungen auf dem Gebiete der Veredelung der Gespinnstfasern. I. und II. Quartal 1898.* Vff. giebt eine Übersicht über die verschiedenen Verff. zur Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle, sowie über die neuesten in der Woll- u. Baumwollfärberei, sowie im Zeugdruck eingeführten Farbstoffe. (Z. f. angew. Ch. **98**. 981—1001. 25/10.) MUHLERT.

Léon Lefèvre, *Über eine Mercerisierungsmethode von Baumwolle, welche nicht von einer Verkürzung des Fadens begleitet ist.* Zu der Mitteilung von DUCAT (S. 614) macht Vf. die Bemerkung, daſs Mittel, um die Verkürzung des Baumwollfadens beim Merzerisieren zu verhindern, schon lange bekannt sind. HORACE KOECHLIN empfahl 1884 Glycerin. In dem französischen Patent No. 264 546 vom 2. März 1897 wird Zusatz von A., Estern, KW-stoffen, äther. Ölen etc., im Patent No. 267 929 vom 16. Juni 1897 Zusatz von Glycerin empfohlen. Sonderbar würde es sein, wenn der Glucosezusatz jede Verkürzung verhindern würde, durch die erwähnten Mittel wird die gewöhnlich 30—50% betragende Verkürzung auf 2—5% reduziert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 859—60. 5/11.) HESSE.

August Harpf, *Die Verwertung der Sulfitstoffabfalllauge.* Vf. giebt einen Bericht über die Vorträge, welche auf dem Kongreſs für angewandte Chemie in Wien die Verwertung der Sulfitlauge behandelten: **Seidel** hat zunächst konstatiert, daſs der Kaligehalt der Sulfitlauge so gering ist, daſs an eine Verwertung derselben als Düngemittel nicht gedacht werden kann; auch der Gehalt an vergärbarem Zucker ist zu gering, um die Gewinnung von A. lohnend erscheinen zu lassen. Beim Zusatz von Anilinöl u. etwas S. zu Sulfitlauge erhält man einen roten Farbstoff, der sich jedoch als nicht lichtecht erwies. Der Gehalt der Lauge an Vanillin ist nach SEIDEL ein

sehr minimaler. Auch die Regenerierung der schwefligen S. rentiert sich nicht, da sie nur den zehnten bis zwanzigsten Teil des in der Lauge enthaltenen Gesamtschwefels ausmacht. Die Hauptmenge des Schwefels findet sich in der Trockensubstanz als ligninsulfosaurer Kalk, welcher sich aus dem Lignin des Holzes (CROSS u. BEVAN) durch Sulfurierung bildet. SEIDEL hat aus dem Kalksalz durch doppelte Umsetzung das Barium- und das Zinksalz dargestellt; weder Calcium, noch Barium sind in den Salzen durch die üblichen Reagenzien direkt nachweisbar. Der Schwefel läßt sich nur durch schm. Ätzkali abspalten, wobei die organische Substanz vollkommen zerstört wird. Salpeters. oxydiert vollständig oder giebt unter bestimmten Bedingungen einen gelben Farbstoff, welcher nicht den Charakter eines nitrierten Kohlehydrates hat. Praktisch ist derselbe nicht verwendbar. Versss., die Sulfitlauge zu Gerbereizwecken zu verwenden, sind nicht als aussichtsvoll zu bezeichnen. Die Vorschläge zur Verwertung der Ablauge teilt SEIDEL in drei Kategorien: 1. Unschädlichmachen der Lauge ohne Verwertung derselben. Ein einfaches Versickenlassen der Lauge ist den wenigsten Fabriken möglich. In den meisten Fällen wird dieselbe in Vakuumkochern eingekocht u. der sirupöse Rückstand mit Sägespänen vermischt verfeuert. · Dieses Verf. ist jedoch nur mit Verlust durchzuführen. — 2. Wiedergewinnung des Schwefels. Die hierauf zielenden Verff. gehen nach SEIDEL von der falschen Voraussetzung aus, daſs die Ablauge erhebliche Mengen leicht abzuscheidender schwefliger S. enthalte, was, wie oben ausgeführt, nicht der Fall ist. — Nach BEUTEN und DREWSEN soll durch Erhitzen der Ablauge oder des Rückstandes mit Kalkmilch unter Druck Calciumsulfit regeneriert werden. Die so erhaltene Lauge ist aber durch Humussubstanzen stark gefärbt und wahrscheinlich unbrauchbar. — 3. Verwertung der organischen Bestandteile. Eine Reihe von Vorschlägen geht dahin, die Lauge nach geeigneter Behandlung als Viehfutter zu verwenden (FRANK, GOLDSCHMIDT). Im Hinblick auf den hohen S-Gehalt erscheint eine derartige Verwendung fast ausgeschlossen. GOLDSCHMIDT verwandte Kondensationsprodd. des ligninsulfosauren Kalkes mit Benzoylchlorid u. mit Formaldehyd, letztere als Antisepticum in der Wundbehandlung, ohne, wie es scheint, praktische Erfolge zu erzielen. — Trockene Dest. ergiebt nur unbrauchbare Prodd. Schmelzen mit Ätzkali (NETTL) liefert Oxals., welche aber aus Sägespänen billiger hergestellt werden kann. — Die Verwendung der Ablaugenstoffe als Gerbematerial (MITSCHERLICH) hat sich nicht bewährt; ob sich die ebenfalls von MITSCHERLICH vorgeschlagene Herstellung von Klebestoffen aus Sulfitlauge mit Zusatz von tierischen Abfällen u. Harz bewährt hat, ist noch nicht bekannt. EKMANN's Dextron ist nach SEIDEL verunreinigter ligninsulfosaurer Kalk. Die Verwendung des Präparates zu Appreturzwecken scheint ausgeschlossen, da es auf die Farben eine reduzierende Wirkung ausübt. — Wie SEIDEL beobachtet hat, ist die Sulfitlauge — auch die von SO_2 befreite — überhaupt ein auſserordentlich kräftiges Reduktionsmittel. MnO_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Nitrokörper etc. werden leicht reduziert; Indigblau wird in Indigweiſs übergeführt. Eine im Groſsen mit Sulfitlauge und Natronlauge angestellte Küpe ergab qualitativ gute Resultate; man muſs jedoch erwärmen und braucht sehr viel Lauge. Auch ist die Küpe nicht so haltbar wie die Zinkstaubküpe. — SEIDEL hat auſserdem ein Verf. ausgearbeitet, um die Ablauge zum Beizen zu verwenden. Hiernach wird aus der Sulfitlauge ein gereinigtes Prod., „Lignorosin“, hergestellt, welches als Wollbeize sehr gute Resultate zu verzeichnen hat. Die Färbungen sind ökonomischer, gleichmäſsiger und intensiver, als mit anderen Beizen, z. B. Weins. Auch die Echtheit ist eine sehr groſse, weil das Reduktionsmittel sehr langsam wirkt. (Schluſs folgt.) (Z. f. angew. Ch. **1898**. 875—81. 20/9.) MEYER.

August Harpf, *Die Verwertung der Sulfitstoffabfalllauge.* (Schluſs zu vorst. Ref.) **Müllner** weist darauf hin, daſs eine Verwertung der Abfalllauge zugleich eine vollständige Unschädlichmachung der nach der Verarbeitung noch verbleibenden Ab-

wässer in sich schliefsen mufs, wenn sie wirklich vorteilhaft sein soll. MÜLLNER hat von diesem Gesichtspunkte ausgehend ein Verf. ausgearbeitet, welches bei sämtlichen Cellulosekochverf. ausführbar sein soll. Ablaugen der Natron- u. Sulfatzellstoffindustrie werden unter Zusatz von Bauxit u. Kalk eingedampft u. der Rückstand calciniert. Hierbei bildet sich l. Natriumaluminat, welches aus der Schmelze ausgelaugt wird, während Schwefelcalcium u. Schwefeleisen ungel. zurückbleiben. Durch Einleiten von CO_2 wird reine Thonerde aus der Lsg. gefällt. Die Sodalsg. wird dann durch Behandeln mit Ätzkalk wieder in die ursprüngliche Kochfl. zurückverwandelt. Bei Anwendung dieses Verf. auf die Sulfitzellstofflauge mufs die Kochung statt mit Calciumbisulfit mit Natriumbisulfit vorgenommen werden. Dampft man hier mit Bauxit und Kalk ein, so entsteht wiederum Schwefelcalcium und Natriumaluminat. Nach dem Aualaugen wird die Thonerde durch Neutralisieren mit SO_2 gefällt, worauf durch fortgesetztes Einleiten eine Lsg. von Natriumbisulfit, d. h. die ursprüngliche Kochlauge, regeneriert wird. Die in beiden Fällen gewonnene sehr reine Thonerde kann auf Aluminium oder Aluminiumsulfat verarbeitet werden. — Aus der nun folgenden Diskussion sei erwähnt, dafs Vf. sich zunächst gegen die Auffassung von CROSS und BEVAN wendet, Holz sei eine ätherartige Verb. von Cellulose und Lignin. Die Cellulose sei vielmehr lange vor dem Lignin im Pflanzenkörper vorhanden und letzteres (die inkrustierende Substanz) lagere sich erst in höherem Alter in und zwischen den Zellwänden ab. Zur Kritik der verschiedenen Verwertungsverf. der Ablauge übergehend, bemerkt Vf., dafs man sich bei der Wiedergewinnung des Schwefels darauf beschränken müsse, die durch Abgasen oder Übertreiben des fertigen Kochers austreibbare SO_2 zurückzugewinnen (d. h. etwa 37% des Gesamtschwefelverbrauchs). Ferner erwähnt er ein Verf., nach welchem aus der eingedickten Ablauge Prefskohlen hergestellt werden, welche als Hausbrandmaterial gut brauchbar sein sollen. Bezüglich des MÜLLNER'schen Verf. (s. oben) spricht sich Vf., soweit dasselbe lediglich in Natronzellstofffabriken in Anwendung kommen soll, durchaus günstig aus, dagegen ist er der Ansicht, dafs für den Sulfitstofffabrikanten das Verf. nur dann von Nutzen sein könne, wenn es zur Vernichtung seiner Ablaugen gezwungen würde. Der faktischen Verwertung der Ablaugen stehe heute noch immer die ungeheure Menge derselben und die grofse Masse W., welche sie enthalten, hindernd im Wege. Man müsse sich nach wie vor vorläufig darauf beschränken, die Abwässer für die Flufsläufe möglichst unschädlich zu machen. Das müsse geschehen durch Abgasen der freien schwefligen S., durch Kühlen und Klären in grofsen Behältern und Verdünnen mit frischem W. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 925—31. 4/10. Przibram.) MEYER.

H. Luggin, *Ein Beitrag zur Theorie des Wassergasprozesses.* Vf. weist auf die Möglichkeit hin, mit Hilfe der theoretischen Chemie quantitative Beziehungen zwischen der Temperatur des Generators und der Zus. des entweichenden Gasgemisches aufstellen zu können. Er erörtert die HOITSEMA'schen Ausführungen (Z. physik. Ch. **25**. 686 u. ff.; C. **98**. I. 1158) über das Gleichgewicht von $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. Unterhalb $t = 2825°$ verwandeln sich mit steigender Temperatur immer mehr Mol. H_2 u. CO_2 in H_2O u. CO, während oberhalb $t = 2825°$ mit steigender Temperatur umgekehrt in zunehmendem Mafse B. von H_2 und CO_2 aus H_2O und CO eintritt. Mit anderen Worten gesagt: Die Gleichgewichtskonstante K nimmt von 0—2825° zu, von 2825° an beginnt sie wieder abzunehmen. Vf. bespricht ferner die Analysenbefunde an explosiblen Gasgemischen, u. a. die HORSTMANN'schen Arbeiten (Verhandl. des Naturhist. mediz. Vereins Heidelberg **1876**. 177; **1877**. 33; **1879**. 177) u. schliefst mit Betrachtungen über die Anwendung der HOISTEMA'schen Theorie auf den Wassergasprozefs, wobei er die Verss. von BUNTE und HARRIES (J. f. Gasbel. **37**. 82) erwähnt. (J. f. Gasbel. **41**. 712—15. 29/10. Karlsruhe. Chem.-techn. Institut der Hochschule.) DÜSTERBEHN.

A. Frank, *Acetylen- und Carbidfabrikation in wirtschaftlicher Bedeutung.* Vf. vergleicht das Hand in Hand mit der wachsenden Gewerbethätigkeit und dem zunehmenden Wohlstande steigende Lichtbedürfnis der Bevölkerung mit der Verbrauchszunahme an Petroleum und Zucker in Deutschland. Der gleiche Schluſs lieſse sich auch aus der steigenden Petroleumgewinnung Amerikas, Rufslands und Galiziens, ferner aus dem zunehmenden Gaskonsum ziehen. Auf das Acetylen übergehend, weist Vf. nach, daſs von der Möglichkeit einer Verdrängung des Petroleums durch das Acetylen nicht die Rede sein könne, da wir elektrische Anlagen von 5—600 000 PS. nötig haben würden, um 600 000 tons Carbid (1 ton Carbid = 300 cbm Acetylen u. 1 cbm Acetylen = 6 l Petroleum gerechnet) herzustellen. Noch weniger möglich sei ein Ersatz des Gas- oder gar des elektrischen Lichtes durch das Acetylen, trotzdem sei für das letztere wegen seiner besonderen Vorteile in wirtschaftlicher Beziehung und wegen der Weiſse und Klarheit seines Lichtes ein weites Feld offen. Bei einem Preise von 30—35 Pfg. pro Kilo Carbid sei bereits eine Konkurrenz des Acetylens mit dem Petroleum als Lichtquelle möglich. Zugleich sei für gute Apparate, Brenner und vollkommene Reinigung des Gases Sorge zu tragen. Vf. hält es nicht für vorteilhaft, bei Acetylenbeleuchtung Glühkörper zu verwenden, weil dabei nur die Heizkraft auf Kosten der Weiſse des Lichtes ausgenützt werde. Als groſser Fortschritt sei die Einführung des Mischgases aus Acetylen u. Ölgas bei der Eisenbahnbeleuchtung zu begrüſsen. Um endlich das Acetylen gegen Leuchtgas u. Petroleum als Kraftquelle konkurrenzfähig zu machen, müsse sich der Preis für 1 kg guten Carbids auf 20—25 Pfg. ermäſsigen, was sicher zu erreichen sei, wenn man die vielen groſsen elektrischen Anlagen, besonders die Lichtcentralen, deren Ausnützung nur während einiger Stunden des Tages erfolge, ferner die Wasserfälle des Gebirges und vor allem die mächtigen Torflager zur Carbidgewinnung heranziehe. (J. f. Gasbel. **41**. 682—83. 15/10.; Verh. d. Jahresvers. d. Calciumcarbid- u. Acetylengas-Vereins am 27. u. 28/9. zu Frankfurt a. M.) DÜSTERBEHN.

Koch, *Über den Zusatz von Riechstoffen zum Wassergas.* An Stelle von Merkaptan und Carbylamin schlägt Vf. vor, das Wassergas mit geschwefelten Aldehyden und Ketonen riechend zu machen, da diese Körper einen überaus stark anhaltenden Geruch besitzen. In erster Linie würde sich dazu das einfach geschwefelte Aceton, $CH_3—CS—CH_3$, eignen. (Pharm. Centr.-H. **39**. 817. 10/11. Bernau bei Berlin. HEFELMANN.

A. K. Dambergis, *Die chemische Beständigkeit der Schieſsbaumwolle.* 72 Proben aus verschiedenen Platten, Würfeln und Cylindern entnommene feuchte u. trockene Schieſsbaumwolle enthielten 12,6—12,9 % N (nach SCHULTZE-TIEMANN bestimmt). Bei Benutzung von 0,1 g Substanz, Steigern der Erwärmung im Ölbade innerhalb 16 Min. auf 180° entwickelten die feuchten Proben bei 174,5—178° Stickstoffoxyde und explodierten bei 183,5—187,5°, die trockenen lieferten bei 174—176° Stickstoffoxyde und explodierten bei 183,5—185°. — Die Feststellung der chem. Veränderlichkeit geschah in der üblichen Weise durch Erwärmen der sodahaltigen Probe auf 85°. Die Bräunung des am oberen Ende des Reagensrohres aufgehängten Reagenspapieres trat bei den Proben der feuchten Schieſsbaumwolle binnen 28—35 Min. und bei der trockenen binnen 33—37 Min ein. Die Ergebnisse beweisen, daſs die untersuchten Präparate, obwohl sie 15 Jahre lang aufbewahrt gewesen waren, alle Bedingungen erfüllten, welche ihre Darstellungsart erforderte. (Österr. Chemiker-Ztg. **1**. 385. 1/11. Athen.) PROSKAUER.

Schluſs der Redaktion: den 12. Dezember 1898.

REGISTER.

69. Jahrgang (5. Folge. 2. Jahrgang) 1898 II.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein □ Buch.

I. Autoren-Register.

Abba (F.), Nachweis von As 1281.
Abderhalden (E.), Analyse d. Blutes 43.
Abegg (R.), Das dielektrische Verh. v. Eis 3. — Demonstration d. Ludwig'schen Phänomens 249.
Abeles (H.), Alkoholische Gärung ohne Hefezellen 894.
Aberg (A.), Vorsortierer für Papier- od. Zellstoff 911*.
Aberson (J. H.), Äpfels. d. Crassulaceen 274. — Isomerie d. Äpfels. 1169.
Abraham (K.), Verbinderung d. Bildg. v. Feinkrystallen im Vakuum 879*. 1040*.
Ach (F.), siehe: Fischer (Em.).
d'Achiardi (G.), Aurichalcit 555.
Ackermann (E.), Festigkeit eines Cementes 70. — Prüfung der Milch auf Nitrate 504.
Ackermann (W.), Neue Methode, Salpeters. zu bestimmen 676.
Adam (P.), Kadeöl 376.
Adelphe, siehe: Gonnard (A.).
Adrian u. Trillat, Die sauren Phosphoglycerate 13. — Organ. Phosphoglycerate 596.
Ahrens (C.) u. Hett (P.), Best. d. Perchlorats im Chilesalpeter 558.
Ahrens (F. B.), Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge [565]. [1038]. — Synthesen in d. Piperidinreihe 818. 819.
Aktiebolaget Separator, Schleuderapp. zum Scheiden v. Schlamm 1230*.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. direkt färbender Trisazofarbstoffe 318*. — Darst. haltbarer, direkt kopierender photographischer Papiere 460*. — Darst. von substantiven Azofarbstoffen 567*. — Darst. von Rosindonfarbstoffen 586*. — Darst. v. Rosindulinfarbstoffen 587*. 588*. — Darst. v. gemischten substantiven Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. 1112*.
Aktiengesellschaft f. Glasindustrie vorm. F. Siemens, Darst. v. Lampencylindern aus Glas mit Metalleinlage 740*.
Aktiengesellschaft Xylolyse, Treibmittel für Kraftmaschinen 464*.
Albahary (J. M.), Ein Spaltungsprod. d. Albumins 488.
Aldor (L.), Besitzt das Pepsin eine antizymotische Kraft 867.
Alexander (F.), Caseïn und seine peptischen Spaltungsprodd. 723.
Alexander (H.), Die angebliche Zers. d. Schwefels 657.
Alffers (F.), siehe: Jannasch (P.).
Allaire (H.), Jodierte Boracite 1116.
Allan (F. B.), Dampfspannung konz. Salzsäurelsgg. 164.
Allen (A. H.), Commercial Organic Analysis [1188]. — Synthese des Albumins 721.
Allen (L.), siehe: Holde (D).
Allendorff (H.), siehe: Auwers (K.).
Allendorff (P.), siehe: Klages (A.)
Almquist (E.), Spez. Gew. v. Bakterien 929.
Alpers (W. C.), Harnunters. 685.
Alsop (W. K.) u. Yocum (J. H.), Zus. d. Aschen einiger Rohtannine 41.
Alvarez (E. P.), Quimica moderna [563].
Alvisi (U.), Bildg. v. rotem Quecksilber-

sulfid auf nassem Wege 626. — Siehe: Paternò (E.).
Ambühl (G.), Fälschungen in d. Schweiz 1062.
Amort (E.), siehe: Partheil (A.).
Ampola (G.) u. Ulpiani (C.), Denitrifikation 896.
Anderlini (F.), siehe: Nasini (R.).
Anderson (J. A.), siehe: Fischer (R.).
Andés (E. L.), Der Eisenrost [74].
André (G.), Basische Derivv. d. Piperidins 353. — Konst. natürl. Huminsubstanzen 802. — Einw. v. Kalk u. Calciumcarbonat auf Huminsubstanzen 918.
Andrlík (K.), Rübenharze. 1224. — Verh. der Ratfinose bei der Vergärung der Melasse 1278.
Anelli (G.), siehe: Purgotti (A.).
Anilinölfabrik A. Wülfing, Darst. v. Eiseneiweißpräparaten 800*.
Antipow (J. A.), Lonchidit 1185.
Antony (U.), Verss. mit Trinkwässern, welche Bleiröhren durchlaufen haben 932.
Antony (U.) u. Gigli (G.), Hydrolytische Zers. d. Wismutnitrats 269.
Antony (U.) u. Lucchesi (A.), Einw. v. Schwefligsäureanhydrid auf Ruthensulfat 962.
Antony (U.) u. Mondolfo (G. H.), Analyse d. Phosphate 941.
Aradi (J.), Konservieren v. Grubenhölzern 1000*.
Arbuckle (H. B.), siehe: Morse (H. N.).
Archibald (E. H.), Berechnung d. Leitfähigkeit wss. Lagg. v. Natriumchlorid u. Kaliumsulfat 244. 529. — Siehe: Mac Gregor (J. G.).
Arendt (R.), Leitfaden für d. Unterricht in d. Chemie u. Mineralogie [1087].
Arledter (F.), Kochapp. für Darst. von Harzseifen 656*.
Armstrong (J.), Behandlung v. zusammengesetzten Erzen, Steinen u. anderen Metallsulfiden 909*.
Arnaud, Ein krystallisiertes Heptocetin d. Ouabaïns. 352. — Einw. v. Salpeters. auf Ouabaïn 352.
Arnold (C.), Anleitung zur qualitativen Analyse [235].
Aronstein (L.) u. Meihuizen (S. H.), Molekulargewicht des S 1194.
d'Arsonval, Die fl. Luft 254.
Arth (G.), Kaustischer Kalk in einem alten Mauerwerk 625.
Aschan (O.), Nachw. von Diisopropyl im Petroleumäther aus Baku 412. — Vork. v. Methylpentamethylen im kaukasischen Petroleumäther 412. — Camphorensäure 981.
Aschan (O.) u. Björkman (E.), Darst. d. Säureamide 1014.
Asche (O.), Blechdosen 656*.
Aschmann (C.), siehe: Henry (L.).
Ascoli (G.), Stellung d. Leber im Nucleïnstoffwechsel 669.
Astruc (H.), Wrkg. der Kohlen bei der Entfärbung v. Wein 232.
Atkinson (E. A.), Metalltrennung durch HBr-Gas 1219.
Atterberg (A.), Modifikationen d. Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode 312. — Kalibest. u. die besten Fällungsmittel d. Platins 316. 604.
Attfield (J.), Chemistry general [1038].
Aubel, siehe: Van Aubel.
Auchy (G.), Irrtum bei Kohlenstoffbest. beim Gebrauch eines gewogenen Kaliapp. 503. — Siliciumbest. im Stahl 506.
Aufrecht, Eigone 1029.
Auger (V.), Vakuumregulator 593.
Aumann, Perchlorat im Chilesalpeter 501.
Austell (A.), siehe: Locke (J.).
Austin (M.), Best. des als Carbonat ausgefällten Mangans 65. 508. — Siehe: Gooch (F. A.).
Autenrieth (W.), Einw. schwacher SS. auf Ferrocyankalium 1004.
Autenrieth (W.) u. Hildebrand (O.), Einw. v. Phosphorsulfochlorid auf die wss.-alkal. Lsg. d. Phenole 27. — Synthese eines Phosphazins 29.
Autenrieth (W.) u. v. Vamóssy (Z.), Verh. d. Phosphorsäurephenolester im Tierkörper 726.
Autenrieth (W.) u. Widaus (A.), Nachw. u. Best. d. schwefligen u. unterschwefl. S. 377.
Auwers (K.), Derivv. aromatischer β- u. δ-Oxyde 704. — Anhydridbildg. aliphatischer Dicarbonss. 758.
Auwers (K.) u. Allendorff (H.), Anhydro-p-oxymesitylalkohol u. seine Umwandlungsprodd. 1021.
Auwers (K.) u. Büttner (G.), Bromierungsprodd. d. Saligenins 1092.
Auwers (K.) u. Ercklentz (H.), p-Oxypseudocumylalkohol u. sein Bromierungsprodd. 1024.
Auwers (K.) u. Czerny (H.), Beckmann'sche Umlagerung 1250.
Auwers (K.) u. Rapp (F.), alkal. Nietrierungs- u. Oxydationsprodd. v. Phenolen 1197.
Auwers (K.) u. Sheldon (N. L.), Neue Umwandlungsprodd. d. Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols 782.
Auwers (K.) u. Van de Bovaart (H.), Derivv. d. Anhydro-p-oxy-o-xylylalkohols u. d. Anhydro-o-oxypseudocumylalkohols 1023.
Ausenat (R.), Nitrierung d. Glycerins mit nitrosen SS. 835.
Avery (S.) u. Bouton (R.), Phenylglutars. 274.
Avery (S.) u. Fossler (M. L.), α-Methyl-β-phenylglutars. 274.

Bach (A.), Biochem. Umwandlung des Kohlenstoffes 42. 866. — Reduktion, Elektrolyse und Photolyse der Kohlens. 478.
Backe (A.) siehe: Weigmann (H.).
Bacon (N. T.), Darst. kaustischer Alkalien 1229*.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. v. o-Tolylrhodamin u. o-Tolylrhodolderivv. 317*. — Überführung von Indophenolthiosulfoss. in Thiazinfarbstoffe 317*. — Darst. roter Säurefarbstoffe aus benzylierten Metaamidophenolen 566*. — Darst. v. Oxynaphtindophenolthiosulfoss. od. -sulfiden 691*. — Darst. v. Farbstoffen aus d. Gruppe d. m-Amidophenolphtaleïns 1112*. 1151*.
Baebenroth siehe: Knoevenagel (E.).
Bäckström (H.), Manganandalusit 555. — Phenakit v. Kragerö 1185.
Baer (G.), Akute Vergiftung mit Alkoholen 1216.
Baeyer (A.), Ortsbest. in d. Terpenreihe 298. 925.
Baeyer (A.) u. v. Liebig (H.), Doppelaldehyd d. Adipins. 761.
Baeyer (A.) u. Villiger (V.), Überführung d. monocyklischen Terpene in d. zugehörigen Benzolderivv. 298. — Überführung d. monocyklischen Terpene in Benzolderivv. 925.
Bahatrian (G.) siehe: Kehrmann (F.).
Bailey (J.) siehe: Thiele (J.).
Bailey (R. D.) u. Ford (L. P.), Darst. von gärungsfähiger Furfuroidzuckerlsg. aus Brennerei- u. Brauereitrebern oder Hülsen v. Cerealien 590*.
Baker (H.), Bläuen v. Zucker in d. Zentrifuge 879*.
Baker (H. B.), Trocknen v. Ammoniak u. Chlorwasserstoff 82. 328.
Balbiano (L.), Pyrazolcarbonss. 283.
Balcke & Co., Einspritzkondensator 737*.
Balland, Zus. d. Fische, Krustaceen u. Mollusken 868. — Einw. v. frischer Kleie auf altes Mehl 600. — Zus. und Nährwert d. Bohnen 1061.
Ballon (G. W.) u. Seaver (A.), Glasglocken mit innerer Riffelung 654*.
Bamberger (E.), Nitrosoalphylhydroxylamine 295. — Alphylhydroxylamine 1013. — Quecksilbermethyl 1015. — Hydrolyse gemischter Azoverbb. 1050. — Naphtolquecksilberverbb. 1208.
Bamberger (E.), Büsdorf (H.) u. Sand (H.), Verh. d. Nitrosoalphyle gg. konz. Schwefels. 288.
Bamberger (E.) u. v. Goldberger (A.), Oxydation cyklischer Aminbasen 1204.
Bamberger (E.) u. Lagutt (J.), Verh. d. Phenylhydroxylamins gg. alkoholische Schwefels. u. gg. Anilin 288.
Bamberger (E.) u. Tschirner (F.), Oxydation d. Anilins 290.
Bamberger (E.) und Weiler (M.), Reduktion des o-Nitro-m_1m-dimethylphenylnitromethans 1265.
Bamberger (H.), Vork. v. Ammoniak im technischen Acetylen 737.
Bamberger (M.) und Landsiedl (A.), Nachw. v. Argon in d. Badequellen v. Vöslau 452.
Bancroft (W. D.), Gleichgeww. v. Stereoisomeren 165.
Bandow (E.) u. Wolffenstein (R.), Elektrolytische Darst. d. Hydrocotarnins 357.
Bang (J.), Guanyls. d. Pankreasdrüse 1210.
Bansa (Ch.), Siebvorrichtung 462*.
Barbèra (A. G.), Best. d. Alkalinität d. Blutes 309.
Barbier (H. J.), Behälter für verdichtetes Gas 592*.
Barbier (Ph.), Dimethylheptenol 11.
Barell, Guajakolsulfoss. 477.
Barlow (W.), Homogenität d. Struktur u. d. Symmetrie 224. — S.: Thiele (J.).
Barnes (B.) siehe: Wheeler (H. L.).
Bartels (A.) siehe: Jannasch (P.).
Barth (G.) u. Lintner (C. J.), Lupulins. 783.
Barth (H.), Mikrochem. Nachw. v. Alkaloiden in Arzneidrogen 689.
Barthe (L.), Best. d. Verseifungszahl v. Fetten 391. — Email der Kochgefäße 864.
Bartolotti (P.), Derivv. d. Benzophenons 978. — Tratatto elementare di Analisi chimica qualitativa dei Corpi inorganici [1038].
Barton (G. E.), Volumetrische App. 1114.
Bary (W. B.), Swiatsky (W.) u. Wettstein (J.), Darst. v. Sammlerelektroden 461*.
Base (D), Doppelhaloide d. Zinks mit Anilin u. d. Toluidinen 1045.
Basenau (F.), Geschichte d. Fleischvergiftungen 445.
Baskerville (Ch.) s.: Venable (F. P.).
Baskerville (Ch.) u. Miller (F. W.), Zers. v. konz. Schwefels. durch Quecksilber 89.
Basler chemische Fabrik Bindschedler, Darst. substantiver Baumwollfarbstoffe mittels α_1-β_4-dioxy-β_1-naphtoë-α_2-sulfos. 320*.
Basse (A.) u. Klinger (H.), Butyroïne u. Isovaleroïn 13.
Basselart (A.), Kontinuierlich wirkende Scheidezentrifuge 1228*.
Bau (B.), Vergärbarkeit und analytische Verwertung d. Melitriose 682.
Baucher (F.) u. Dommergue (G.), Traité pratique d'Analyse chim. et microbienne [563].

Baucke (H.), Prüfung der Eisenmennige 1220.
Bauer & Co., Eine Präparat aus Caseïn u. glycerinphosphorsauren Salzen 878*. 1089*. — Wasserlösliche Eiweifspräparate 1089*.
Bauer (A.) siehe: Fichter (F.).
Baugé (G.), Einw. einiger Carbonate auf Chromoacetat 268. 409. — Ein neues Chromoxydhydrat 1119.
Baumeister (E.) s.: Einhorn (A.).
Baumert (G.) u. Falke (F.), Veränderung d. Butter durch Fettfütterung 1108.
Baur-Thurgau (A.), Ketonmoschus 133.
Bayerlein (H.) siehe: Fresenis (H.).
Bazin (J.), Leçons de Chimie [876].
de Bechi (G.) u. Thibault (A.), Darst. v. Natriumnitrit 78*.
Beck (A.), Giftwrkg. d. Harnes 219.
Becke (F.), Zonenstruktur bei Feldspaten 1066.
Becker (B.), Auslaugung u. Amalgamation v. Edelmetallen 76*.
Becker (G. F.), Best. d. Plagioklases in Dünnschliffen 128.
Beckurts (H.), Jahresber. über d. Fortschritte in d. Unters. d. Nahrungs- und Genufsmittel [564].
Beckurts (H.) u. Troeger (J.), Das äther. Öl d. Angosturarinde 666. 786.
Beddies (A.), Jodeiweifspräparate 826.
Beeson (J. L.), Salpeterstickstoff, gebildet durch Erbsen 1107.
Begeer (B. W.), The Metallurgy of Gold on „The Rand" [652].
Behn (W.), Spez. Wärme einiger Metalle 1286.
Behrens (J.), Obstfäulnis 1027. 1028.
Behrens (W.), Tabellen zum Gebrauch bei mikroskopischen Arbeiten [235].
Beijerinck (F.), Leitungsvermögen der Mineralien für Elektrizität 448.
Beilstein (F.), Anleitung zur qualitativen chem Analyse [652].
Bein (S.), Ptomaïnhaltiger Kaffee 601.
Bein (W.), Best. der Überführung bei d. Elektrolyse verdünnter wss. Salzlösungen 845.
Beitler (C.), Chloroproteïnochrom. 438.
Belugon (G.), Neutralisationswärme der Phenylphosphors. 185.
Bemmelen siehe: Van Bemmelen.
Benda siehe: Monnet.
Benedict (C. H.) siehe: Dennis (L. M.).
Benevento (A.), Das o-Br-p-Anisidin 978.
Benjamin (R.), Jodometrische Zuckerbest. 867.
Benndorf (H.) siehe: Schoop (P.).
Bennet (F. F.) und Phytian (J.), Ofen zum Verbrennen v. Abfällen, Unrat u. dgl. 998*.
Bennet (J. E.) u. Beresford (H.), Vorrichtung zum Reinigen v. Fll. 739*.
Bentley (W. B.), Einw. v. Salpeters. auf Tribromacetanilid 292.
Bentley (W. H.) siehe: Herz (R.).
Berchelmann (W.) s.: Gattermann (S.).
Berdenich (V.), Acetylenbeleuchtung, insbesondere Flammenrückschlag 155.
Beresford (H.) s.: Bennett (J. E.).
Bergh (E.), Unterss. über d. basischen Spaltungsprodd. d. Elastins beim Kochen mit Salzs. 497.
Bergmann (F. J.), Elektrische Ofenanlage 615*.
Bergmann (J.), Beobachtung d. Flüssigkeitszustandes in durchsichtigen Röhren 826.
Bergmüller (A.), Einrichtung an Gerstenweichen 590*.
Bergreen (R.), Krystallabscheidung aus Abläufen der Zuckerfabrikation 459*. 1040*.
Bergström (K. J.), Trockenhaus für Holz etc. 738*.
Berju (G.), siehe: Krüger (F.).
Berlemont, siehe: Bourcet.
Bernard (F.), Decailliot (P.) u. Thual (J. M.), Acetylenentwickler 400*.
Bernard (R.), Neue Phenolfarbstoffe 1292. — Siehe: Nietzki (R.).
Bernegau (L.), Darst. v. Margarine 590*.
Bernhardt (F.), Carbonisiermaschine 911*.
Bernstein (A.), Darst. eines Nahrungsmittels aus Magermilch 910*.
Bersch (W.), Best. d. Schmutzgehaltes d. Milch 138.
Berté (E.). siehe: Soldaini (A.).
Berthelot, Ein neuer elementarer Bestandteil d. atmosphärischen Luft 81. — Die bei der Einw. geringer Mengen W. auf beträchtliche Mengen Salpeters. entwickelte Wärme 169. — Einw. d. Sauerstoffs auf Schwefelkohlenstoff 171. — Rk. d. Kohlenoxysulfids 171. — Rk. zwischen Schwefels. und Kohlenstoff bei niederer Temperatur 171. — Verbrennung von Wasserstoff, der mit einem sauerstoffhaltigen Gase gemengt ist 171. — Einw. d. Alkalichloride auf Silber 172. — Neue Verss. über die zwischen Pyrogallol u. Sauerstoff in Ggw. v. Alkalien eintretenden Rkk. 185. — Die chem. Gleichgeww. zwischen d. Oxyden d. C u. H 257. — Einw. v. Schwefels. auf d. Metalle 260. — Rk. zwischen freiem Wasserstoff u. Salpeters. 407. — Zers. der Salpeters. durch Wärme 407. — Rk. zwischen Wasserstoff und schwefliger S. 407. — Zers. des W. durch Chromoxydulsalze 409. — Beziehungen zwischen d. Licht- u. d. chem. Energien 465. — Eine antike Legierung 1120. — Beziehungen zwischen d. Lichtenergien und d. chem. Energie 1165. — Rk. zwischen H und Salpeters. 1196. — Zers. d. Salpeters. durch Wärme

1196. — Vermeintliche Umwandlung v. Fett in Glykogen 1214. — Best. des O in Gasgemischen 1217. — Absorption v. O durch Kaliumpyrogallol 1217.
Berthelot (D.), Molekulargeww. d. leicht zu verflüssigenden Gase 247. — Rekapitulation der nach d. Methode d. Grenzdichten berechneten Atomgew. 248.
Berthelot (M.) und Jungfleisch (E.), Traité elementaire de Chimie organique [1188].
Bertolus (Ch.), siehe: Chesney (E.).
Bertoni (G.), Mineralgehalt des W. der Thermen v. Masino 1072.
Bertrand (C.), Einw. des Sorbosebakteriums auf Holzzucker 444.
Bertrand (G.), Biochem. Darst. d. Dioxyacetons 279. — Biochem. Bildg. d. Sorbose 362. — Einw. d. Sorbosebakteriums auf d. Aldehydzucker 1246.
Béthoux (V.) u. Laffon (J.), Résumés synoptiques de Chimie [74].
Bettche (H.), Heizvorrichtung 458*.
Betti (M.), Derivv. des Aminoazobenzols 196. — Oxim des Diäthylacetessigsäureäthylesters 202.
Bettinelli (D.), siehe: Plancher (G.).
Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.).
Bhaduri (Ch. und J.), Doppelthiosulfate v. Kupfer u. Natrium 268.
Bialobrzeski (M.), Zus. d. Hämins und Hämatins 218.
Bianchi, siehe: Noelting (E.).
Bianchi (G.), Best. d. Ranzidität d. Öle 948.
Biedermann (W.), Vergleichende Physiologie d. Verdauung 370.
Biedermann (W.) u. Moritz (P.), Physiologie d. Verdauung 1214.
Bielefeld (P.), Schwefels. in d. Knochenasche 497.
Bigelow (S. L.), Katalytische Wrkgg. auf d. Geschwindigkeit d. Oxydation d. Natriumsulfids 574.
Biginelli (P.), Analysen d. Preservalins 873.
Bigoszt (J.), Kurzes Handbuch d. Chemie u. Technologie [235].
Bihan (R.), siehe: Thiele (J.).
Billon (F.), Encyclopédie pratique [1188].
Bimbi (F.), Kolanuls 373.
Bimm (A.), Erkennung solcher Weifsweine, welche durch Entfärbung v. Rotweinen hergestellt sind 509.
Bing (H. J.), Jecorin 370.
Binz (A.), Mercerisation der Baumwolle 234. — Elektrolytische Indigoküpe 517. — Küpenbildg. durch galvanisch abgeschiedenes Zink 834.
Binz (A.) u. Rung (E.), Best. d. Indigotins auf d. Faser 946.
Binz (A.) u. Rung (F.), Indigküpe 1226.
Binz (C.) und Laar (C.), Oxydation der arsenigen S. im Organismus 552.
Biron (E.), Best. d. Wärmekapazität wss. Salzlsgg. nach Konowaloff 700.
Björkman (E.), siehe: Aschan (O.).
Blaas (J.), Katechismus d. Petrographie [1038].
Blaise (E. E.), Neue Synthese d. Dimethyl-3.3-pentandis.-1.5 414. — Synthese d. s-Tetramethylglutars. 415.
Blanc (G.), Konst. d. Isolauronols. 300. 597.
Blank (R.), Synthese v. Indigofarbstoffen 412.
Blattner (N.) u. Brasseur (J.), Best. d. Perchlorats in Natrium- u. Kaliumnitrit 312.
Blatz (F.), Wrkg. d. Natriumsuperoxyds als Desinfiziens für Trinkw. 1028.
Bleier (O.), Messen v. Fll. 2. — App. für exakte Gasanalyse 843. — Erklärung 1113. — Unterscheidung von Gewichts- u. Volumprozenten 1281.
Bleisch (C.), Malzanalyse 1035.
de Blonay (H. W.), siehe: Borel (W.).
Blümlein (V.), Vorrichtung zum Eligieren v. Safran 240*.
Blum (E.), Gefrierzelle 78*.
Blum (F.), Jodsubstanz d. Schilddrüse 1183.
Blum (F.) und Vaubel (W.), Halogeneiweifsderivv. 358.
Blumenfeld (S.), s.: Friedländer (P.).
Bode (G.), Unterss. über d. Chlorophyll [74]. — Chemie d. Chlorophylls 494.
Bodländer (G.), Feste Lsgg. 746. — Beziehungen zwischen Löslichkeit u. Bildungswärme v. Elektrolyten 848.
Bodman (G.), Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und den seltenen Erden 90.
Bodmer-Beder (A.), Olivindiabase aus dem Plessurgebirge 1142.
Bodroux (F.), Naphtoläther 347. — Einw. von Brom auf p-Isobutylphenol 477. — Einw. v. Brom auf einige Phenole 857.
Böcker (G.), Leitende Träger für elektr. Sammler 880*.
Bödtker (E.), Theorien d. elektrolytischen Dissociation 624. — Unters. d. Schwefelwassers v. Sandefjord 1072.
Boehm (R.), Phloroglucine aus Filixs. u. Aspidin 918.
Boehm (W.), Sprengpatrone 879*.
Boehringer (C. F.) & Söhne, Darst. v. alkylierten Dichloroxypurinen 159*. — Darst. v. Heteroxanthin, Paraxanthin u. methylierten Hypoxanthinen aus Theobromin 236*. — Darst. v. Amino- und Hydrazinoverbb. d. Purins 236*. — Darst. v. Adenin 237*. — Darst. v. √Theobromin 528*. — Ferratin, kein Geheimmittel 554. — Mono- u. Dioxypurin u. deren Alkylderivv. aus Trichlorpurin 693*. — Darst. v. (6)-Oxypurin 743*. — Darst. v. Isoeugenol aus Eugenol 950*. — Darst. v. Heteroxanthin 951*. — Darst. v. alky-

lierten Xanthinen aus Monoalkylharnss. 1191*. — Darst. v. alkylierten Xanthinen aus 3,7-Dimethylharns. 1191*.
Boehringer Sohn (C. H.), Erzeugung von echtem Anilinooxydationsschwarz 399*. — Doppelverbb. aus Antimonlaktat u. Laktaten d. Alkalien 1231*.
de Böhtlingk (R. R.), Best. des Stickstoffes nach Kjeldahl-Wilfarth 132. — App. zur Best. d. Harnstoffs 1287.
Boekhout (F. W. J.) u. de Vries (J. J. O.), Ein neuer chromogener Bacillus 443.
Bömer (A.), Lessive Phenix 232. — Sal. petrigäurerk. eines Wasserleitungsw. 444. — Afrikanischer Muskatwein 454. — Nachw. v. Baumwollsamenöl im Schweinefett 646.
Boeris (G.). Epidot 555. — Krystallographische Unters. einiger organ. Substanzen 629.
Boeseken (J.), Einw. verd. u. kons. Ätzlaugen auf Rechtsweins. 177.
Boettger (W.), Anw. des Elektrometers als Indikator beim Titrieren v. SS. und Basen 674.
Boettinger (C.), Ölfarben 612.
Bogland (Th. F.), siehe: Hubbell (H. C.).
Bohlig (E.), Best. d. Salpeters. 871.
Bohm (P.), Kunststeinmassen 654*.
Boizard (L.), Notions sur les Boissons fermentées [74].
Bokorny (T.), Lehrbuch d. Botanik [74]. — Lehrbuch d. Pflanzenphysiologie [563].
Bolessi (G.), Salicyl-p-phenetidin 976.
Bolschakoff (J.), Ein Hydrat d. Eisenbromids 660. — Hydrate d. Kobaltjodürs 660.
Boltwood (B. B.), Eine neue Form des Wassergebläses 594.
Bonavia (L.). siehe: Longi (A.).
Bonjean (E.), Vork. von Kalium- und Natriumchlorid im Traubensaft 56. — Salzhaltige Naturweine 611.
Bonnefoi (J.), Die ammoniakalischen Lithiumchloride 749. — Verbb. des Lithiumchlorids mit Methylamin 970.
Bonnema (A. A.), Nachw. von Dextrin, Gelatine und Gummi in Albumen ovi siccum 386. 510.
Bonney (T. G.), Ofenstein 1069.
Boos (W. F.), siehe: Jackson (C. L.).
Bordas (F.), Joulin u. de Raczkowski, Bitterkeit d. Weines 51. — Mikroorganismen umgeschlagener Weine 149. — Best. d. Bernsteins. 511.
Bordas (F.) u. v. Raczkowski, Formeln zur Best. d. flüchtigen SS. 184.
Borel (W.) u. de Blonay (H. W.), Best. d. Tannins in d. Eichenrinden d. Kantons Genf 796.
Bornstein, Wrkgg. d. Saccharins 119.
Borntträger (A.), Vorgebliche Citronenkonserven 447. — Best. von Weins. in Ggw. v. Citronens. 138. 874. — Best. d. Zuckers 140.
Borntträger (A.) u. Paris (G.), Analysen v. Weinen aus Süditalien 147. — Analysen v. Granatäpfeln 218. — Kalkreiche Ackererden 222.
Borntträger (H.), Uranbest. nach A. Patera 606. — Best. d. technisch verwertbaren Molybdäns im Molybdänglanz 608.
Bose (E.), Zersetzungsspannungen 1075.
Boseley (L. K.), Analyse v. Marmelade 142.
Bosque (C.), Acetylenentwickler 740*.
Bossi (A. L.), siehe: Dunstan (W. R.).
Bothamley (C. H.), Einw. gewisser Stoffe auf das unentwickelte photographische Bild 1292.
Bottazzi (F.), Chimica fisiologica [74].
Bouchard (Ch.), Umwandlung v. Fett in Glykogen 1215.
Boudouard (O.), Die in d. Monazitsanden enthaltenen Yttererden 263. 470. — Siehe: Le Chatelier (H.).
Bouffard (A.) u. Sémichon (L.), Procédés de Vinification basés sur les propriétés de l'oxydase des raisins [1188].
Bougault (J.), Zers. d. Jodoforms in Lg. 759.
Bouilhac, siehe: Étard (A.).
Boullanger (E.), siehe: Kayser (E.).
Bourcet u. Berlemont, Eine neue Gebläsetrommel 241.
Bourcet (P.), Absinthin 352.
Bourgeois (L.), Ein krystallisiertes Uranphosphat 128.
Bourget, Reagenspapier zur Best. v. Jodsalzen im Speichel u. im Harn 870.
Bourquelot (E.) und Hérissey (H.), Gelatinöse Substanz der Gentianawurzel 20. — Hydrolyse d. Enzianpektins 537. — Vork. eines auf Pektin einwirkenden löslichen Fermentes in gekeimter Gerste 547. — Einw. löslicher Fermente auf d. Pektinstoffe der Enzianwurzel 728. — Tyrosin, Leucin und Asparagin in der grünen Hülse der „dicken Bohne" 1180. — Proteolytisches Ferment in d. Pilzen 1274.
Bouton (R.), siehe: Avery (S.).
Bouveault (L.), Konst. d. Camphers. u. des Camphers 208. — Konst. der Campholenss. 347. — Trennung der zweibasischen, bei d. Oxydation d. Fette 415.
Bowen (F. E. W.), s. Douglas-Willan (J. H.).
Bradley (Ch. S.), Elektrischer Ofen 1228*.
Bräutigam (W.), Vork. v. Vanillin im Korke 858. 889.
Brame (J. S. S.), siehe: Rodger (J. W.).
Brand (J.), Vork. v. Furfurol im Malze, in d. Würze u. im Biere 146.
Brasseur (Ch. L. A.) u. Sampolo (S. P.), Gewinnung mehrerer monochromer photographischer Bilder nach einem Negativ oder Positiv 459*.

Brasseur (J.), siehe Blattner (N.).
Brauchbar (M.) u. Kohn (L.), Kondensationsprodd. d. Aldehyde 416.
v. Braun siehe Wallach (O.).
Braun (J. Ch.), Filterpresse 880*.
Brauner (B.), Trennung d. Thorerde 653*.
Brauns (R.), Diopsid (Salit) als Verwitterungsprod. in Paläopikrit 1064.
Brearley (H.), Trennungen v. Chroms. 64. — Trennungen mit Alkalichromaten 506. — Analyse von Mo-Verbb. 1221.
Brearley (H.) und Jervis (H.), Cyanometrische Best. einiger Metalle 1032.
Bredig, Elektromotorische Kraft u. chem. Gleichgew. von Knüpffer 249. — (G.), Elektrische Leitfähigkeit v. Kaliumpermanganatlsgg. 4.
Bregowsky (J. M.), siehe Ford (A. P.).
Bremer (G. J. W.), App. zum Messen d. Dichte von pulverförmigen Substanzen 1002.
Bremer (L.), Anilinfarbenproben d. Harn bei Diabetes 120.
Brendler (W.) u. Tafel (J.), Reaktionsfähigkeit organ. Ammoniumsalze. 1246.
Breteau (P.), Guajaktinktur als Reagens auf Oxydationsmittel 382.
Bretonneau (L. A.), s.: Nodon (A. L. C.).
Bretschneider (A.), Bemalen u. Vergolden v. Plüsch, Sammet u. ähnlichen Stoffen 688*.
Bretschneider (W.), s.: Walther (R.).
Breuer (R.), Das freie Chitosamin 802.
v. Breukeleveen, siehe: Van Breukeleveen.
Breustedt (G.), Jodometrische Eisenbest. 583.
Briggs (W.) u. Stewart (R. W.), Chemical Analysis [876].
Brion (A.), Oxydation d. stereoisomeren Weinss. im tierischen Organismus 500.
Brissemoret et Joanin, Les Drogues usuelles [652].
Bromilow (J.), Aufbereitung 908*.
Brookes (A. G.), Gerbtrommel 239*.
Brooks (F. C. H.), Das Doppeljodid von Blei und Kalium 89.
Brooks (J. C. H.), Nachw. v. W. in Chloroform und Äther 510.
Broquet (R.) u. Dethier (C.), Manuel d'Analyse chimique [997].
Browning (Ph. E.) u. Howe (E.), Nachw. v. Sulfiden, Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten nebeneinander 1031.
Brückmann (F.), Sterlisiergefäße 656*.
Brühl (J. W.), Spektrochemie d. Stickstoffes 168. 257. — Ursachen d. dissocierenden Kraft d. Lösungsmittel 1163.
Brugnatelli (L.), Krystallographische u. optische Unters. d. Oxydimethylnaphtols 628. — Neue Sulfonverbb. 637.
Bruhn (B.), Konst. u. Entstehung d. Naphthene 1083. — Siehe: v. Miller (W.).
Bruhns (G.), Reduktion von Kupferoxyd 396. — Zuckerbestimmungsmethode von Kjeldahl 903.
Bruhns (W.), Krystallogr. Unters. einiger organ. Substanzen 751.
Bruner (L.), Löslichkeit d. Jods in gemischten Lösungsmitteln 255.
Bruner (W.), Wasser- und Alkaligehalt d. Blutes bei Nephritis u. Urämie 121.
Bruni (G.), Feste Lsgg. von Benzol im Phenol 251. — Feste Lsgg. v. Pyridin u. Piperidin in Benzol 251. — Feste Lsgg. von Verbb. mit offener Kette 252. — Gleichgew. in Gemischen isomorpher Stoffe 955. — Gleichgew. in Systemen von 2 und 3 Komponenten mit einer fl. Phase 1162.
Bruni (G.) u. Carperè (R.), das kryoskopische Verh. der Pikrate 699.
Brunner (A.), Temperieren u. Befeuchten von Luft 592*. — Wendevorrichtung für Malz 687*. — Siehe: Morpurgo (G.).
Brunner (H.), Neue Rkk. zum Nachw. d. Alkaloide 135. — Homologen d. Theobromins 474. — Guide de l'Analyse chim. qualitative des Substances minérales et des Acides organ. et Alcaloides [652].
Brunner (H.) u. Eiermann (K.), Einw. halogensubstituierter aliphatischer Verbb. auf Phenylhydrazin 200.
Brunner (H.) u. Leins (H.), Trennung und quantitative Best. des Caffeïns und Theobromins 512.
Brunner (H.) u. Strzyzowski (C.), Der grüne oder blaue Harn, der nach d. Aufnahme v. Methylenblau entsteht 302.
Brunner (K.), Die E Fischer'sche, aus Methylketol u. Jodmethyl darstellbare Base 780.
Brunessaux (G. J.), Vulkanisieren hohler Gummigegenstände 654*.
Bruns (H.), siehe: Spiro (K.).
Brunton (T. L.) u. Rhodes (J. H.), Ein glykolytisches Enzym in d. Muskeln 669.
Brush (Ch. F.), Atherion 1073.
de Bruyn (C. A. L.), Einw. von W. auf Dibromakroleïn 964. — Das freie Chitosamin 1013.
Buchner (E.), Darst. abgetöteter Dauerhefe 591*. — Pseudophenylessigs. 753.
Buchner (E.) u. Jacobi (A.), Derivv. d. Cykloheptans 752.
Buchner (E.) u. Lingg (F.), β-Isophenylessigs. 753.
Buchner (E.) u. Rapp (R.), Alkoholische Gärung ohne Hefezellen 47. 48. 438.
Buchner (G.), Harnunterss. 395.
Budenberg, siehe: Schäffer.
Bülow (K.) u. v. Reden (U.), 3,3-Diamidodiphenyl-2,9-dicarbons. 1207.
Bündgens (F. W.), Färbebottich 590*.
Büsdorf (H.) siehe: Bamberger (E.).
Büttner (G.), siehe: Auwers (K.).

Büttner (W.), Vork. v. Vanillin im Korke 858.
Bugarszky (S.) und Liebermann (L.), Bindungsvermögen eiweifsartiger Körper für Salzs., Natriumhydroxyd u. Kochsalz 216.
Buisson, Spektroarsometrische Methode v. Tornoë zur Best. des Alkohols und Extrakts im Bier 393.
Bujard (A.), Leitfaden der Pyrotechnik [1038].
Bullier (L. M.), Anw. des Acetylens zu Beleuchtungszwecken 155.
Bullnheimer (F.). Silberplumbit 267. — Kupferalkaliglycerinverbb. 272.
Bulnheim (G.), Gallenss. 494.
v. Bunge (G.), Assimilation d. Eisens aus Cerealien 47. — Lehrbuch d. physiol. u. patholog. Chemie [564].
Buntrock (A.), Neuerungen auf d. Gebiete d. Teerfarbenchemie 736. — Veredelung der Gespinnstfasern 1298.
Bunzel (H.), Entfernung v. Pechzeichen 463*.
Burlingame (F.E.), Gerbverfahren 1229*.
Burmester (H.), Darst. dünner Überzüge v. Hektographenmasse 460*.
Burri (R.), Vork. relativ grofser Bakterienkolonien in fehlerhaftem Emmenthaler Käse 729.
Busnikoff (W. J.), Absorption v. Wasserdampf durch chem. individuelle Körper 745.
Busset (E.) u. Henry (P.), Darst. von Email-Etiketten auf Flaschen 463*.
Byvanck (H.), Derivv. d. β-Äthyllepidins (β-Äthyl-γ-methylchinolins) 817.

Cadwgan (Th. C.) u. The O. S. Kelly Comp., Vorrichtung zum Aufbrechen u. Fördern v. Papierzeug 464*.
Cady (H. P.), Naphtalin u. wss. Aceton 209.
Camerer u. Söldner, Bestandteile der Frauenmilch u. Kuhmilch 56.
Cameron (F. K.), Benzoylester d. Acethydroxams. 478.
Cameron (F. K.) u. Holly (H. A.), Acetonchloroform 277.
Camozzi (G.), siehe: Piccinini (A.).
Campanaro (G.), Einw. von Äpfels. auf p-Amidophenetol 976.
Campbell (A.), siehe: Gomberg (M.).
Campbell (E. D.) u. Champion (E. C.), Elektrolytische Best. des Zinns in Zinnerzen 873.
Campbell (E. D.) u. Hartmann (W. E.), Einfl. d. Siliciums auf d. Lösungswärme d. Kohlenstoffgufseisens 874.
Campbell (G. F.), s.: Osborne (Th. B.).
Campbell (J.) u. Kerry (Th. C.), Röstverfahren für edelmetallhaltige Erze u. dgl. 79*.
Campredon (L.), Best. der Hauptelemente metallurgischer Prodd. 1219.
Candussio (G.), Lysidin 830.
Canning (Th. R.), Anode 77*.
Cappelletti (E.), Sitos 446.
Carles (P.), Best. d. Zuckers in d. Schokolade 832.
Carnot (A.), Traité d'Analyse des Substances Minérales [235].
Carnot (A.) u. Gontal, Unterss. über Silicium u. Chrom 88.
Caron (A.), Impfung v. mit Körnerfrüchten zu bestellenden Feldern mit Ellenlacher Bacillus Alpha 740*.
Carpenè (R.), siehe: Bruni (G.).
Carpenter (F. R.), Trennung v. Gold u. Kupfer auf trockenem Wege 560.
Carpenter (H.), 1,3-Dibenzoyl-1,3-Diphenylpropan 923.
Carr (F. H.), siehe: Jowett (H. A. D.).
Carveth (H. R.), Unters. eines Systems aus drei Komponenten 166. — Acetaldoxim 178.
Casali (A.), Strafsenstaub 1106.
Cassella (L.) & Co., Darst. v. Azofarbstoffen aus α_1-α_2-Amidonaphtol 589*. — Darst. v. Diazosalzen 742*.
Cathelineau u. Hausser, Kadeöl 976.
Causse (H.), Bromderivv. des Morphins 353. 598. — Antimonphenolverbb. 598.
Cavalier (J.), Phosphorsäuremonoester 82. — Verseifungsschnelligkeit d. Phosphorsäureester 413. — Mafsanalyse eines Gemenges saurer Phosphorsäureester mit Phosphors. 505.
Cavalli (A.), Ein empfindliches Reagens zur Best. d. Alkalinität der Trinkwässer 309.
Cayaux, Nachw. v. Rohrzucker in Milch 510.
Cazeneuve (P.) u. Moreau, Dimethylpiperazin 216. — Einw. des Dimethylpiperazins auf Phenolcarbonate 476. — Neue aromatische Diurethane des Piperazins 336. 859.
Cazeneuve (P.) und Morel (A.), Gemischte Kohlensäureester der Fettreihe u. der aromatischen Reihe 423. 596. — Gemischte Phenylalkylkohlensäureester 476. 859.
Cebrian (F.), Kondensation von Salicylaldehyd mit Säureamiden 344.
Cellerin (A.), Best. d. Weinextraktes 611.
Centnerszwer (M.), Der katalytische Einfl. verschiedener Gase und Dämpfe auf d. Oxydation d. Phosphors 170.
Cerný (K.) u. Hýros (J.), Regulieren d. Saftabzuges aus der Diffusionsbatterie 910*.
Cesàro (G.), Valleït, ein neuer rhombischer Amphibol 450.
de Chalmot, Darst. von amorphem Silicium 1145.

de Chalmot (G.), Einwrkg. v. Zink auf Kupfersilicid 268.
Champion (E. C.), siehe: Campbell (E. D.).
Chapin (E. S.), siehe: Noyes (A. A.).
Chapman (A. C.), Das ätherische Öl d. Hopfens 360.
Chapny (P.), siehe: Le Chatelier (A.).
Charabot (E.) u. Pillet (L.), Neroli- u. Petitgrainöl 1270.
Charpy (G.), Gleichgewichtszustände d. ternären Systems Blei—Zinn—Wismut 265. — Konst. d. ternären Lagg. 266.
Chauveau (A.), Bedeutung des Zuckers als Nahrungsmittel 369.
Chavastelon (R.), Krystallisierte Verb. d. Acetylens mit Kupferchlorür 411. — Neue Verb. des Acetylens mit einem Kupferoxychlorür 411.
Cheetham (T. A.), Elementary chemistry [75].
Chemiker-Zeitung, Österreichische u. Zeitschrift für Nahrungsmittelunters., Hygiene u. Warenkunde [75].
Chemische Fabrik auf Aktien, App. zur Desinfektion mit Formaldehyd 76*. — Darst. eines Riechstoffes aus Triacetonamin oder Triacetondiamin 157*. — Darst. v. Acidylderivv. d. stabilen unsymmetrischen Cyklobasen der Acetonalkaminreihe 237*. — Darst. eines caseïnhaltigen Nährpräparates 400*. 656*. — Darst. v. Hydroxylaminderivv. d. Phorons 526*. — Acidylderivv. d. Vinyldiacetonalkamins 693*. — Darst. von Piperazin 743*. — Eucaïn 824. — Darst. eines stärkefreien, eiweifsreichen Nahrungsmittels aus Bockshornsamen 878*. — Darst. v. Triacetondiamin u. Triacetonalkadiamin 951*.
Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co., Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien 394.
Chemische Fabrik Griesheim, Darst. v. reinem o-Nitrochlorbenzol 288*.
Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Darst. von Alkalinitrit 616*.
Chemische Fabrik v. Heyden, Darst. von Carbonaten phenolartiger Stoffe 1190*.
Chemische Fabrik von M. Jasper, Glühkörper 656*.
Chemische Fabrik Dr. H. Nördlinger, Darst. eines in W. l. Körpers aus Borax u. Kolophonium 912*.
Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg, Dr. v. Rad, Darst. eines Kondensationsprod. aus p-Phenetidin u. Furfurol 157*.
Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Darst. blauvioletter Farbstoffe der Rosanilinreihe 240*.
Chemische Fabrik Zimmer & Gottstein, Eisenkonstruktionen 887*.
Chemisch-elektrische Fabrik „Prometheus", G. m. b. H., Elektrisches Heizgerät 788*.
Chenevier (A.), Schmieröle 1226.
Chesney (E.), Pillion (L.) u. Bertolus (Ch.), Darst. v. Acetylengas 741*.
Chester (A. H.), Krennerit 128.
Chevallier (A.), Exercices de Cristallographie [75].
Chlobin (G. W.), Best. des in W. gel. Sauerstoffes 309.
Choay (E.), Aktivität d. Pankreatins 120.
Chretien (P.), Einw. v. Säuren auf die Jods. u. die Jodide 1194.
Christensen (J. E.), Dachpappe 688*.
Christomanos (A.), Nachweis v. Chinin im Harn 1284.
Christy (S. B.), Lsg. u. Fällung d. Goldcyanids 230. 458.
Ciamician (G.) u. Silber (P.), Bestandteile d. Sellerieöles 581.
Claessen (C.), Dopplerit 450.
Clark (E.), siehe: Young (G.).
Clarke (F. W.), Alkalische Rk. einiger natürlicher Mineralien 1142.
Clarke (F. W.) u. Hillebrand (W. F.), Gesteinsanalysen u. analytische Methoden 556.
Clarkson (Th.), Wärmeaustauschvorrichtung 592*.
Claude (G.) u. Hefs (A.), Acetylen 740*.
Claus (A.), Darst. v. Bromoxazolid, bezw. Chloroxazolid 158*. — Darst. v. o-Brommethylchinolin und o-Brommethylbromchinolin 744*.
Claus (W. H.) u. Rée (A.), Kondensationsprodd. d. p-Phenetidins mit Glucose u. Galaktose 695*.
Clauser (R.), siehe: Ditz (H.).
Clemm (H.), Ein neues Oxydationsprod. d. Theobromins 280. — S.: Fischer (E.).
Clerc (L. P.), La Chimie du Photographe [235].
Clerc (L. P.) und Niewenglowski (G. H.), La Chimie du Photographe [75].
Clowes (F.), Äquivalente Ersetzung von Metallen 851.
Coehn (A.), Trennung v. Kobalt u. Nickel 65. — Leitende Niederschläge v. Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Körpern 738*.
Cohen (E.), Meteoreisen von Beaconsfield 130. — Meteoreisenstudien 130. — Meteoreisen von Cincinnati 557. — Ein neues Meteoreisen v. San Cristoball 1188. — Siehe: Kohnstamm (Ph.).
Cohn (P.), Bildg. zweier neuer Kohlenwasserstoffe 284. — Morphinchinolinäther 351.
Cohn (Th.), Stoffwechsel nach Thymusnahrung 725.

Dunstan (W. R.) u. Bossi (A. L.), Darst. u. Eigenschaften d. Formaldoxims 18.
Duparc (L.) u. Mrazec (L.), Injektion d. Protogins, den durch denselben bewirten Metamorphismus 129.
Duparc (L.) u. Pearce (F.), Anw. von Schnitten in bestimmten Zonen z. Best. d. Feldspäte 1066.
Dupont, siehe: Javaux.
Dupuy (E.), Essai de Classification des Médicaments chimiques, organiques [75].
Durandeau (L.), siehe: Noel (C.).
Duret (A.), siehe: Kehrmann (F.).
v. Dziegielewski (J.), Obergärige Biere [564].

Eakle (A. S.), Erionit 554.
Earnshaw (E. H.), Zus. und technische Analyse v. Wassergas 939. — Wassergas 1216.
Ebner (K.), Löslichk. v. Blei in bleiernen Wasserleitungsröhren [1188].
Eckelt (J. L. C.), Phosphorwasserstoffentwickelung 793.
Eckstein (H.), Desinfektionswert d. Kresamins 302.
Eder (J. M.) u. Valenta (E.), Die Spektren d. Schwefels 246. — Spektralanalyse d. Leuchtgasflamme 1082. — Farbenspektrum d. Calciums u. Lithiums 1118.
Edmed (F. G.), Konst. d. Oleïns. 176. 629.
Edwards (G. H.), siehe: Locke (J.).
Effront (J.), Einw. d. Sauerstoffs auf d. Bierhefe 727.
Eggert (A.), siehe: Fichter (F.).
Ehrlich (P.), Konst. d. Diphtheriegiftes 930.
Ehrmann (E.) u. Suais (E.), Fortschritte in d. Farbenindustrie v. 1896 u. 1897 518.
Eibner (A.), Diphenaminverbb. aliphat. Aldehyde 1098.
Eichloff (R.), Best. d. Schmutzgehaltes d. Milch 947.
Eidner (K.), App. zur Entwickelung von Wasserstoff 789*.
Eiermann (K.), siehe: Brunner (H.).
Eigel (J.), Abfüllung natürl. Mineralw. 656*.
Einhorn (A.), Darst. v. p-Amido-p-oxybenzoësäureestern 525*. — Darst. v. m-Amido-p-oxybenzoësäureestern 526*. — Darst. v. p-Amido-m-oxybenzoësäurestern aus p-Nitro-m-oxybenzoës. 526*.
Einhorn (A.) und Baumeister (E.), Derivv. d. Caffeïns 23.
Einhorn (A.) und Hollandt (F.), Acylierung d. AA. u. Phenole in Pyridinlsg. 425.
Eisenlohr (H.), Vergasungsvorgang bei d. Vergasung v. Gasölen 234.
Ekroos (H.), Best. d. Alkaloidgehaltes d. Cortex chinae succirubr. 650.
Elb (M.), siehe: Krell (G.).
Elbs, Elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol zu p-Hydrazotoluol 27.
Elbs (K.) u. Kopp (O.), Die elektrolyt. Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Azo- u. Hydrazokörpern 775.
Elbs (K.), Kopp (O.) u. Illig, Reduktion d. Nitroverbb. 776.
Elbs (K.) u. Newmann (J.), Acetylentetrabromid u. Tribromäthylen 1062.
Elbs (K.) u. Schwarz (B.), Die elektrolytische Reduktion d. m-Nitro-p-tolnidins 776.
Ellenberger, Neues Präzisionsurometer 131.
Ellis (W. E.), Getreidetrockenvorrichtung 998*.
Ellis May Vacuum Steel Syndicate Lim., Gießen mehrerer Gußstücke 462*.
Elridge (G. H.), Uintait 1067.
Emich (F.), Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge 746.
Emmerling (O.), Armenisches Mazun 441.
Endruweit (C.), Metallpapier 655*.
Engelhard (C.), Kondensationen d. Isatins. zu Derivv. d. Cinchonins. 485.
Engelhardt (H.), s.: Dohme (A. R. L.).
Engelhardt (V.), Technische Darst. von Hypochloriten durch Elektrolyse 68.
Engelmann, siehe: Schenke.
Engels (M.), Elektrolytische Trennung d. Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe 557.
England (J. W.), Natriumphosphatlsg. 374.
Engle (W. D.), Einw. v. Metallthiocyanaten auf aliphatische Chlorhydrine 857.
Ephraim (F.), Diketohydrindencarbons. 778.
Eppler (A.), Beziehungen zwischen dem Krystall u. seinem chem. Bestande 790.
Erben des verstorb. Alfred Nobel, Progressives Pulver 687*.
Ercklentz (H.), siehe: Auwers (K.).
Erckmann (L.), Wein- u. Essigunters. 651.
Erdmann (E.), Färben v. Haaren mittels p-Diamidodiphenylamin 1110.*
Erdmann (H.), Lehrbuch d. anorg. Chemie [835].
Erdmann (H.) u. Köthner (P.), Acetylen u. dessen Derivv. 1006.
Ericson (T.), Lösungsgeschwindigkeit d. Zinks in sauren Lsgg. 1005.
Erlenmeyer jr. (E.), Merkwürdige Umwandlung einer α-Ketons. in d. zugehörige α-Amidos. 806.
Erlenmeyer jr. (E.) u. Lux (M.), Oxo-(keto-) laktone 803. — Überführg. einer α,γ-Dihydroxys. in d. entsprechende γ-Ketons. 804.
Erp, siehe: Van Erp.
Errera (G.), Pyridinderivv. aus Cyanessigester 110. — Derivv. d. Glutakons. 171. — Kondensationsprodd. aus Acetondi-

carbonsäureester u. Orthoameisensäureester 414. 575.
Erskine-Murray (J.), Berührungselektrizität v. Metallen 3.
Eschenbach (G.), s.: Gabriel (S.).
Eschweiler (W.), Darst. v. Imidohydrinen 527.*
Esser u. Scheider, Dämpfvorrichtung für Gewebe 1230.*
Estlander (J.), s.: v. Groeling (A.).
Estreicher-Rozbierski (T.), siehe: Van't Hoff (J. H.).
Étard (A.) u. Bouilhac, Ggw. v. Chlorophyllen in einem Nostoc 493.
Evers (F.), Prüfung der Terpentinöles u. Rosmarinöles 608.
Ewers (E.), Kolorimetrische Bestimm. d. Eisens 605.
Ewers (E.), siehe: Troeger (J.).

Fabian (R.), Elektroden für Primär- u. Sekundärelemente u. Zersetzungszellen 461.*
Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Darst. v. m-Nitro- u. p-Nitro-o-anisidin 950.* — Darst. v. künstl. Moschus 1232.*
Fahrion (W.), Analyse d. Fette u. Harze 138. — Oxydiertes Cottonöl u. Analyse oxydierter Öle 679.
Fairley (Th.), Darst. v. Ammoniumnitrat 463.*
Falke (F.), siehe: Baumert (G.).
Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Darst. v. Kondensationsprodukten aromatischer Hydroxylaminderivv. mit Aldehyden 80.* — Darst. v. substantiven Baumwollfarbstoffen 318.* — Additionsprodd. aus Jodoform u. quaternären Schwefelbasen 524.* — Darst. von Disulfoss. d. Malachitgrünreihe 567.* — Darst. v. Sulfoss. d. Diphenylnaphtylmethanreihe 567.* — Darst. substantiver Baumwollfarbstoffe aus Thiazolverbb. 589*. — Schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe 688.* — Substantive schwefelhalt. Baumwollfarbstoffe aus Amidosulfoss. 688.* — Substantive Polyazofarbstoffe 689.* — Rote bis violette basische Azinfarbstoffe 689.* — Sulfoss. amidierter Alizarinfarbstoffe 690.* — Baumwolle direkt färbende sekundäre Disazofarbstoffe mit Nitro-m-phenylendiamin 692.* — Anthrarufin 694.* — Darst. eines Kondensationsprod. aus Tannin u. Chloral 744.* — Darst. v. Leukoverbb. d. Diphenylnaphtylmethanreihe 836.* — Darst. v. blauen stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Anthracenreihe 837.* — Darst. v. Dinitrochrysazin 949.* — Darst. aromat. Aldehyde 951.* — Darst. v. Baumwolle direkt färbenden sekundären Disazofarbstoffen mit Nitro-m-toluylendiamin 1111*.
Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. P. Remy, Darst. v. Dis- u. Polyazofarbstoffen mittels Acidyl-m-diamin 319*. 528*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus Äthenyltriamidonaphtalin 839*.
Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt u. Co., Darst. einer Azostilbendisulfos. 320*. — Darst. v. sekundären Disazofarbstoffen mittels β_1-Äthylamido-α_2-naphtol-β_4-sulfoss. 1111*.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Darst. v. Amidooxykörp. aus Nitrokörpern 160*. — Darst. eines Dimethylamidophenyldimethylpyrazolons 237*. — Darst. von neuen Trisazofarbstoffen aus α_1-α_4-dioxynaphtalin-α_2-sulfos. S. 319*. — Darst. v. Disazofarbstoffen mit m-Amidophenylglycin als Komponente 320*. — Darst. eines Methylphenmorpholins 525*. — Darst. von p-Amidoantipyrin 525*. — Darst. v. bas. Disazofarbstoffen 589*. — Darst. echter Färbungen auf d. Faser 590*. — Beizenfärbende Farbstoffe aus Dinitrodibromanthrachryson 689*. — Alkaliechte grüne bis blaue Farbstoffe d. Trialphylmethanreihe 690*. — Beizenfärbende Farbstoffe aus substituierten Fluoresceïnen 691*. — o- u. p-Nitrobenzylanilin 696*. — Überführung v. Amido- in Oxyanthrachinon 696*. — Abscheidung v. o- u. p-Nitrobenzaldehyd 742*. — Darst. alkaliechter grüner bis blauer Farbstoffe d. Trialphylmethanreihe 838*. — Darst. v. Amidoazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfos. G. 838*. — Darst. v. halogensubstituierten Beizenfarbstoffen aus Resorcincörulеïnen 839*. — Darst. v. basischen Polyazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen 839*. — Darst. v. sekundären basischen Disazofarbstoffen 949*. — Darst. von basischen Polyazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen 949*. — Darst. gelber, wasch- u. lichtechter Farbstoffe aus β-Diketonen 949*. — Erzeugung echter brauner bis braunschwarzer Färbungen mittels Naphtol u. Tetrazocarbazol 1110*. — Mercerisieren v. Baumwollgarnen 1110*. — Darst. v. Farbstoffen aus Dichloranthrachrysondisulfos. u. primären aromatischen Aminen 1152'. — Darst. wasch- und lichtechter Azofarbstoffe aus β-Diketonen 1231*.
Farnsteiner (K.), Trennung d. ungesättigten v. d. gesättigten Fettss. 392. — Anw. v. Benzol bei d. Best. d. Jodzahl d. Fette 646. — Unters. d. Butterfettes 993.
Faust (E. S.), Glutolin 1105. — Samandarin 1213.
Favrel (G.), Einw. v. Tetrazodiphenyltetrazodi-o-tolyl u. Tetrazodi-o-anisylchlorid auf Methyl- u. Äthylcyanacetat 479.

Fay (H.) u. Talbot (H. P.), Ausscheidung von Kohlenstoff in einem Stücke einer Kesselplatte 733.
v. Fedorow (E.), Universalmethode und Feldspatstudien 225.
Feld (W.), Best. v. Schwefelwasserstoff, schwefliger u. unterschwefliger S. 868.
Fenton (H. J. H.), Oxydation gewisser SS. in Ggw. v. Eisen 16. — Dihydroxyweinss. 17. 272.
Fenton (H. J. H.) und Gostling (M.), Einw. v. Bromwasserstoff auf Kohlehydrate 181. 421.
Fenton (H. J. H.) u. Jackson (H.), Oxydation v. Glycerin 1011.
Ferée (J.), Calciumamalgam 1118.
Fernau (H. F.), Konst. v. Bleisalzen in wss. Lsgg. 529.
Ferreira da Silva (A. J.), Atomrefraktion d. Metalle in d. Metallcarbonylen u. Konstitutionsformeln dieser Derivv. 245.
Ferro (A.), Identität d. Formopyrins mit d. Methylendiantipyrin 633.
Fesca (A.) u. Co., Trommel z. Keimen u. Darren v. Mals 687*.
Fettweis (Ch.), Vorrichtung zum Konditionieren v. Geweben 614*.
Feuerstein (W.) u. v. Kostanecki (S.), Synthese d. Flavons 349.
Fichter (F.) u. Bauer (A.), Phenyl-γ,-δ-pentens. 774.
Fichter (F.) u. Eggert (A.), α-Äthylidenglutars. 757.
Fichter (F.) u. Krafft (A.), Konst. d. beiden Krotonss. 1011.
Fileti (M.) u. Ponzio (G.), Umwandlg. d. Ketone in α-Diketone 965. 1246.
Filipkowski, siehe: Noelting (E.).
Filsinger (F.), Nachweis d. Arsens in Teerfarbstoffen 384.
Fischer (B.), Fälschungen in Deutschland 1061.
Fischer (E.), Hydurinphosphors. 1172. — Purin u. seine Methylderivv. 1172. — Verh. d. 2-Amino-6-8-Dioxypurins gegen Chlorphosphor 1176. — Bedeutung der Stereochemie f. d. Physiologie 1177.
Fischer (E.) u. Clemm (H.), Neue Synthese d. Paraxanthins 1177.
Fischer (Em.), B. siebengliedriger stickstoffhaltiger Ringe 780.
Fischer (Em.) und Ach (F.), Weitere Synthesen v. Xanthinderivv. aus methylierten Harnss. 769.
Fischer (Em.) u. Hoffa (E.), Aromat. Acetale u. Aldehyde 773.
Fischer (O.) u. Hepp (E.), Isorosindone 1055. — Oxyrosindone 1056. — Synthese einiger Naphtinduline 1057.
Fischer (R.) und Anderson (J. A.), Amylnitrit 1288.
Fittica (F.), Jahresbericht über d. Fortschritte in der Chemie [564]. [652]. [1189].
Fiumi (G.), App. zum Demonstrieren d. Einw. d. Schwefelwasserstoffgases auf d. verschiedenen Metallsalze 2.
Flatau (J.) u. Labbé (H.), Neue Trennungsmethode v. Geraniol u. Citronellol 299. 481. — Die S. d. Geraniumöls 360. Neue Derivv. d. Geraniols u. Citronellols 300. 481. — Geraniumöl, Citronellöl und Rosenöl 481. — Malissenöl 482. — Menthon d. Bourbon-Geraniumöls 863.
Flemming (H.), siehe: Goldberg (A.).
Fleurent (E.), Albuminoide im Mehle d. Leguminosen u. Cerealien 39.
Flintoff (R. J.), B. v. Metalltannatlacken auf Baumwollgewebe 154.
Florack (G.), Trommelfilter 998*.
Florence (W.), Darst. mkr. Krystalle in Lötrohrperlen 1063.
Foerster (F.) u. Günther (O.), Elektrolyse v. Zinkchloridlsgg. 513.
Foerster (O.), Extraktion v. Fll. 244.
Foglino (E.), Einw. v. β-Ketonsäureestern auf p-Phenetidin 35.
Folin (O.), Spaltungsprodd. d. Eiweißkörper 117. — Harnsäurebest. 135.
Foote (H. W.), s.: Penfield (L. S.).
Foote (W. M.), Gediegenes Blei 789.
de Forcrand, Oxyde d. Natriums 749. — Natriumsuboxyd u. Natriumdioxyd 956.
Ford (A. P.) u. Bregowsky (J. M.), Gebrauch d. Fluorwasserstoffs bei d. Best. v. Mangan in Eisen u. Erzen 508.
Ford (L. P.), siehe: Bailey (R. D.).
Forester (H. Ch. B.), Strangpresse zur Darst. d. künstl. Brennstoffes 464*.
Forster (M. O.), Isomere Bornylamine 300.
Fosse (R.), Einw. einiger Kupfersalze auf β-Naphtol 483. — Einw. von Äthylenbromid auf β-β-Dinaphtol 483. — Einw. v. Methylenchlorid auf β-β-Dinaphtol 483.
Fossler (M. L.), siehe: Avery (S.).
Fourchotte (M. Ch. A.), Vorrichtung z. Regulierung d. Wasserzuflusses bei Acetylenentwicklern 740*.
Fournier (E.), Aldehydlampe 789*.
Frahne (H. H.), s.: Marckwald (W.).
Franchimont (A. P. N.), siehe: Umbgrove (H.).
Franchimont (A. P. N.) u. Umbgrove (H.), Einw. v. Schwefels. auf aliphatische Nitramine 969.
Franck (L.), Best. d. Phosphors in Phosphiden 62.
Francke (A.), Thionylverbb. substituierter p-Phenylendiamine 808.
François (M.), Theobromin 66.
Frank (A.), Acetylen- u. Carbidfabrikation 1296.
Frank (O.), Fettresorption 221. — Darst. von Ammoniaksalpetersicherheitssprengstoffen 459*.

Franke (A.) u. Kohn (L.), Kondensationsprodd. d. Isobutyraldehyds 758.
Frankforter (G. B.), Veratrin u. einige Derivv. desselben 214.
Frankland (P.) und Mac Crae (J.), Stellungsisomerie u. optische Aktivität 17.
Franklin (E. C.), Einw. v. o-Diazobenzolsulfos. auf Methyl- u. Äthylalkohol 293.
Franze (C.), Darst. v. irisierenden oder Regenbogenfarben 911*.
Fredericq (L.), Physiol. Bedeutung des Kochsalzes 726.
Fresenius (C. R.), Anleitung zur quantitativen chem. Analyse [876].
Fresenius (H.), Geschichte d. chem. Laboratoriums zu Wiesbaden [235].
Fresenius (H.) und Bayerlein (H.), Nachweis v. Perchlorat im Chilesalpeter 870.
Fresenius (W.), Süfsweinanalyse 1288.
Fresenius (W.) und Mayrhofer (J.), Stärkesirup bei Zubereitung von Nahr.- u. Genufsmitteln 1061.
Frew (W.), Malz 73.
Freyss (G.), Rührvorrichtung mit Laboratoriumsturbine für geschlossene Gefäfse 953.
Fried (J.), siehe: Strobentz (R.).
Friedel (C.) u. Gorgen (A.), Zers. eines Kohlenwasserstoffes durch Aluminiumchlorid 1084.
Friedel (G.), Muskovit 789.
Friedländer (J.), Darst. v. Diamanten in Silikaten 225.
Friedländer (P.) u. Blumenfeld (S.), Darst. v. Kondensationsprodukten aus Chinonen u. Phenolen 156*.
Friedland (L.), siehe: Meyer (R.).
Friedrichs, Kühlpipette 595.
Friedrichs (F.), Praktische Fassung für Platinspatel 1001.
Fritsch (P.), Kondensationsprod. d. Chlorals mit 2,3-dimethoxybenzoësäuremethylester u. eine Synthese d. Mekonins 712.
Fritsche (J.), Waschtrommeln f. Rüben 879*.
Fritzmann (E.), Unters. u. Beurteilung v. Milch 944.
Froehlich (A.), Nachw. von Traubenzucker im Harn mittels Methylenblau 66.
Frölich (F. H.) u. Son, Darst. geprägter Wandbekleidungen 1280*.
Frölich (O.) u. Herzfeld (H.), Stand u. Zukunft d. Acetylenbeleuchtung [75].
Fromm (E.), Sadebaumöl 786.
Fromme (J.), Quellsalzs. als färbender Bestandteil eines Kalkspates 1065.
Frühling (R.), Polarisation d Honigs 305.
Fry (J. P.), Vervielfältigung v. Schriften u. Typendruck 1109*.
Fuchs (L.), Ein- und Ausfluís einer Fl. 460*.
Fuchs (P.), Differentialaräometer 161. — Differentialaräometer zur Best. d. spez Gew. v. pulverförmigen Körpern 401. — Temperaturkorrektionstafeln für aräometrische Messungen 638. 958. — Siedepunktsreduktionstafeln 953.
Fuchs (V. H.), siehe: Müller (F.).
Fürbringer (G.), Umsteuern d. Wasserzuflusses bei Acetylenentwicklern 464*.
v. Fürth (O.), Brenzkatechinähnliche Substanz d. Nebennieren 1182.
Fulton (Ch. H.), Unters. v. Tellurerzen 733.
Furnée (A. L. C.), Trimethylacetonylammoniumchlorid 631.

Gabriel (S.) u. Eschenbach (G.), Notizen 282.
Gabriel (S.) und Landsberger (W.), Pseudophtalimidin u. Cyanbenzylamin 1256.
Gabriel (S.) u. Leupold (E.), Umwandlungen d. Äthindiphtalids 95. 188. — Benzisothiazol 811. — Einw. v. Kaliumsulfhydrat auf o-Cyanbenzylchlorid 1199.
Gadamer (J.), Identität d. Atroscin—Hesse mit d. i-Scopolamin—E. Schmidt 664.
Gaertner (A.), Das Absterben v. Krankheitserregern im Mist u. Kompost 671.
Galeotti (G.), Bakterielle Nukleoproteïde 54.
Gallois, siehe: Javaux.
Ganelin (S.), Verarbeitung v. Schwefelblei u. Schwefelsilber 739*. — Ersatzmittel für Bleiweifs 912*.
Garbarini (G.), Quecksilberverbb. aus Methyldiphenylamin 928.
Garcano, Unters. des Leberthrans 388.
Garelli (F.), Analyse d. W. d. öffentlichen Wasserleitung 180. — Zinnbromid als Lösungsmittel bei kryoskopischen Best. 617. 955.
Garrigues (W. E.), Best. v. Blei in Legierungen 508.
de Gaspari (B.), siehe: Ponzio (G.)
Gafsmann (Ch.), Fortschritte in der Druckerei und Färberei 154. 735. — Safraninazofarbstoffe 233.
Gafsmann (Ch.) u. Société française de couleurs d'Aniline E. Buch & Cie., Darst. löslicher indulinartiger Farbstoffe 568*.
Gast (R.), siehe: Conrad (M.).
Gastine (G.), Acetylenentwickler 399*.
Gattermann (L.), Synthese aromatischer Aldehyde 32. — Ersatz d. Diazogruppe durch d. Sulfinsäurerest 196. — Die Praxis d. organ. Chemikers [564].
Gattermann (L.) u. Berchelmann (W.), Synthese aromatischer Oxyaldehyde 427.
Gattermann (L.) u. Schnitzspahn (K.), Konst. d. Sesquichlorhydrates d. Blaus. 427.

Gauhe (E.), siehe: Kehrmann (F.).
Gauthier (V.), Manuale di Tossicologia ad uso dei Medici, Farmacisti ecc. [75].
Gautier (A.), Best. v. Kohlenoxyd bei Ggw. kleiner Mengen v. Kohlenwasserstoffen 62. — Best. v. Kohlens. in grofser Verdünnung 68. — Vork. von freiem H in der Luft 1238.
Gautier (P.), siehe: Lacroix (A.).
Gawalowski (A.), Ermittelung d. Dichte poröser, leicht löslicher Körper 161. — Filtrierpapiere d. Handels 162. — Unters. zweier Filtrierpapiermarken 401. — Aufarbeitung d. Molybdänrückstände 1242.
Geigy (J. R.) & Co., Darst. v. Oxynaphtaldehydsulfos. 799*. — Darst. v. Oxynaphtaldehydsulfos. u. -carbons. 836*. — Darst. v. alkaliechten grünen Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen 838*. — Darst. v. Farbstoffen d. Malachitgrünreihe mittels Benzaldehyd-2,4-disulfos. 839*. — Darst. v. p-Dinitrodibenzyldisulfos. aus p-Nitrotoluol-o-sulfos. 952*.
Gemböck (H.), Andalusit vom Montavon 1064.
Genvresse (P.), Phenyl- u. Phenylenphosphors. 987.
George (A.), Brennstoffpreſssteine 655*.
George (G.), App. zur Best. d. Zus. v. Ammoniak, Schwefeldioxyd, W. etc. 9.
Gerber (N.) u. Craandyk (M. M.), Acidbutyrometrie 561. — Wasserbest. in Butter, Margarine etc. vermittelst d. Acidbutyrometrie 905. — Fettbest. in kondensierter Milch 906.
Geret (L.) u. Hahn (M.), Proteolytisches Enzym im Hefepreſssaft 1272.
Gerhardi & Co., Metallene Gufsform 462*.
v. Gerkau (J.) u. Zietz (E.), Darst. v. Fufsbodenbelag 590*.
Gerlach (O.), Thonwaren mit rauher, schaumartiger Oberfläche 740*.
Gerngrofs (L.), siehe: v. Miller (W.).
Gesellschaft für Chemische Industrie, Abscheidung v. reinem p-Chlorbenzaldehyd 748*.
de Geyter (G.), Einweichen, Kalken u. Gerben v. Fellen u. Häuten 741*.
Ghigliotto, siehe: Lindenberg.
Gibbs (W. E.), Acetylene Gas [1038].
Giese, siehe: Knoevenagel (E.).
Gigli (G.), Wrkg. d. Kohlensäureanhydrids auf Eisencyankalium 961. — Siehe: Antony (U).
Gigli (L.), siehe: Schiff (R.).
Gigli (T.), Chloralacetone 704.
Gill (A. C.), siehe: Dennis (L. M.).
Giralt (E.), Aperçu pratique de l'Alcoolometrie des Spiritueux de consommation [652].
Girard (A.) u. Lindet, Das Phlobaphen d. Traube 362. — Best. d. Äpfels. in d. Trauben 363. — Progressive Entwicklung d. Weintraube 363.
Giraud (V.), Haltbarmachung v. Leinöl 238*.
Giustiniani (E.), Maleïnsäurederivate einiger aromatischer Amine 977.
Gladstone (J. H.) u. Hibbert (W.), Absorption von Röntgenstrahlen durch chem. Verbb. 1073.
Glahn (C. J.), Die Fabrikation lohnender chem.-technischer Konsumartikel [75].
Glasenapp (M.), Wirkungsweise d. Holzkohle bei d. Reinigung des Spiritus 258. 515.
Glaser, Indikatoren in der Alkalimetrie 1083.
Glaser (F.), Süfsweinanalyse 650.
Gley (R.), siehe: Harries (C).
Glinka (K.), Glaukonit 1186.
Glücksmann (C.), siehe: Přibram (R.).
Gmehling (A.), Goldlagerstätten v. Coolgardie 1067.
Gnedin (A.), Allylmethyltertiärbutylcarbinol 472.
Gnehm (R.) u. Rötheli (E.), Theorie d. Färbungsprocesses 152. 153.
Göckel (H.), Bessere Definition v. Ariometerangaben 841.
Goldberg (A.), Ermittelung der Anzahl d. isomeren Äthane (C_nH_{2n+2}, Paraffine) 10.
Goldberg (A.), Siepermann (W.) und Flemming (H.), Darst. von Guanidinsalzen 695*.
v. Goldberger (A.), s.: Bamberger (E.).
Goldschmidt, Erzeugung hoher Temperaturen u. Darst. v. schwer schmelzbaren kohlefreien Metallen 84.
Goldschmidt (C.), Formaldehyd 17. — Phenolsulfonss. u. Formaldehyd 184. — Darst. v. Methenyldi-p-phenetidin und -anisidin 523*. — Desinfektionsmittel aus Harnstoff u. Formaldehyd 523*. — Darst. d. Dimethyläthylcarbinolesters d. Opians. 527*. — Abscheidung d. organ. Körper aus d. Sulfitablauge 616*.
Goldschmidt (H.), Darst. v. Metallen u. Legierungen mittels Aluminiums 470. — Darst. v. Metallen u. Legierungen u. v. Korund 858.
Goldschmidt (H.) u. Cooper (H. C.), Löslichkeit d. Carvoxime 635.
Goldschmidt (H.) u. Vautin (C.), Aluminium als Erhitzungs- u. Reduktionsmittel 470.
Goldschmidt (R.) u. Reychler (A.), Elektrische Leitfähigkeit v. Salzlsgg. 617.
Goldschmidt (V.), Grobgoniometer 225. — Lorandit v. Allchar 900.
Goldschmidt (V.) u. Wright (F. E.), Orthoklaszwilling 901.
Goldschmiedt (G.), Tetrahydropapaverin 784.

Goldschmiedt (G.) u. Knoepfer (G.), Kondensationen mit Phenylaceton 978.
Goldsmith (J.), s.: Knoevenagel (E.).
Gomberg (M.), Tetraphenylmethan 1131. — Ein Perjodid d. Triphenylbrommethans 1132.
Gomberg (M.) u. Campbell (A.), Hydrazo- u. Azoderivv. v. Triphenylmethan 1131.
Gomperts (S.), siehe: Müller (F.).
Gonnard (A.) u. Adelphe, Apatit 225.
Gonnard (F.), Krystallform des Quarzes aus d. Geoden v. Meylan 449.
Gonnermann (M.), Entstehung d. Zuckers in d. Rübe 722.
Gonzenbach (G.), Papierkapsel für Apothekerwaren 998*.
Gooch (F. A.) u. Austin (M.), Oxydationszustand d. Mangans beim Ausfällen nach d. Chloratverfahren 508. — Best. d. Mangans als Sulfat u. Oxyd 508.
Gooch (F. A.) u. Norton (J. T.), Jodometrische Best. d. Molybdäns 794.
Gordin (H. M.), s.: Prescott (A. B.).
Gordin (H. M.) und Prescott (A. B.), Atropinperjodide u. Jodmerkurate 113. — Volum. Best. d. Opiums 512.
Gorgeu (A.), siehe: Friedel (C.).
Gostling (M.), siehe: Fenton (H. J. H.).
Goutal, siehe: Carnot (A.).
Grab (H.), siehe: Kehrmann (F.).
Graber (A.), Likörfabrikation [997].
Graeger (K.), Haltbarmachen v. Traubensaft 910*.
de Gramont (A.), Spektralanalyse von einigen nicht leitenden Mineralien 164. — Dissociationsspektren geschmolzener Salze, Metalloide: Kohlenstoff 322. — Dissociationsspektren geschmolz. Salze, Metalloide: Silicium 322. — Spektralanalyse leicht leitender Mineralien durch geschmolzene Salze 788.
Grande (E.), siehe: Guareschi (J.).
Grandjean, Zimmermann & Co., Behälter zur Aufbewahrung flüchtiger Fll. 460*.
Grandjean (A.), Filtriereinrichtung 880*.
Granger (A.), Wolframblau 410. 856. — Metallphosphide u. Arsenide 1004.
Graver (F.), Bodenanstrich 1109*.
Grawinkel (C.) u. Strecker (K.), Hilfsbuch für d. Elektrotechnik [75].
Gray (Th.), Reduktion v. Stickoxyd durch Kupfer 792.
Green (A. G.) u. Wahl (A. R.), Oxydation d. p-Nitrotoluolsulfos. 26.
Gregor (G.), Quantitative Methoxylbest. 510. 831.
Greimer (K.), Giftigwirkende Alkaloide einiger Boragineen 1135.
Griffiths (A. B.), Zus. d. Aeolosomins. 928.
Griggi (G.), Nachw. v Maismehl in Senfmehl u. Leinsamenmehl 386. — Nachw. v. Zinksulfat u. Natriumsulfat im Kupfersulfat d. Handels 990.
Grimaux (E.), Derivv. d. Cinchonins 115. — Derivv. d. Tetramethyldiamidobenzophenons 481.
Grinberg (S.), siehe: Haber (F.)
v. Groeling (A.) u. Estlander (J.), Dephlegmierender Vorwärmer 1000*.
Groos, siehe: Knoevenagel (E.).
Groshans (J. A.), Gemischte Studien 322.
Gross (G.), Die mechanische Wärmetheorie [564].
Gross (Th.), Zerlegung d. Schwefels durch Elektrolyse 254.
Grosse-Bohle (H.), Fällung v. Kobalt u. Nickel durch Zink 462*.
Grove (F. B.) u. Mitchell (G.), Maschine zum Füllen v. Arzneikapseln 462*.
v. Grueber, Unters. d. Kunstdüngemittel 397.
Grünhut (L.), Chem. Zus. des Champagners 147. — Unters. v. Farben und gefärbten Nahrungsmitteln 943.
Grüfs (J.), Zucker- u. Stärkebildung in Gerste u. Malz 42. — Oxydasen u. die Guajakrk. 366.
Grüttner (F.), Rinde v. Hamamelis virginica L. 874.
Grützner (B.), Verbb. d. Hexamethylentetramins mit anorg. Säuren u. Metallsalzen 663.
Grummach (L.), s.: Rosenboom (E.).
Guareschi (J.) u. Grande (E.), Elementaranalyse 61. — Hydroäthyldicyanmethyldioxypyridin 544.
Guattari (C.), Erzeugung von Triebkraft 75*.
Gucci (P.), Propylphtalid 188.
Gühler (H.), Tafelhonig u. dessen Herst. 864.
Günther (A.), Synthese d. d- u. l-β-Äthylpiperidins 816.
Günther (C.), Einführung in d. Studium d. Bakteriologie [75].
Günther (F.), Ammoniakprobe d. Cocaïnum hydrochloricum nach Maclagan 133.
Günther (O.), siehe: Foerster (F.).
Günther (H.), Siebwalze 464*.
Guichard (P.), Reinigung des Trinkw. 446.
Guinard (L.), La Morphine et l'Apomorphine [876].
Guldberg (C. M.), Molekularvolum 1042.
Gulewitsch (W.), Neurin 1184.
Guntz, Bildung des Lithiumcarbids 329.
Guthzeit (M.), Tautomerieformen d. Isaconitsäureesters 1245.
Gutmann (A.), Antimonalkalimetallsulfate 1115. — Siehe: Weinland (R. F.).
Guyot (A.), siehe: Haller (A.).

Haase (K.), Darrapp. f. Braunkohle 738*.
Haber (F.), Stufenweise Reduktion des Nitrobenzols 25. — Grundrifs d. technischen Elektrochemie [235]. — Berechnung v. Nutzeffekt u. Heizwertverlust 456. — Elektrolytische Darst. v. Phenyl-β-hydroxylamin 634. — Elektrolyse der Salze. 1234.
Haber (F.) u. Grinberg (S.), Elektrolyse der Salze. 1157. 1233. — Elektrolytische Wasserstoffsuperoxydbildg. 1235.
Haberkant (W.), s.: Kehrmann (F.).
Haefelin (H.), Sterilisation pharmazeutischer Präparate und Nahrungsmittel 1142.
Haenel (W.), Aufmauern v. mit Windkanälen versehenen Bienenböden 79*.
Haensel (H.), Ätherische Öle 581.
Häussermann (C.), Diphenylaminkalium 1252.
Hahn (H. C.), Das spez. Gew. v. Chlornatriumlsgg. 698.
Hahn (M.), siehe: Geret (L.).
Hahn (O.), siehe: Herding (J. F.).
Halbey, siehe: Tschirch (A.).
Haller (A.) und Guyot (A.), 3-dialkylamidoanthrachinone 210.
Hallopeau (L. A.), Einw. v. Wasserstoff auf Kaliumparawolframat 410. — Kaliumwolframwolframat 856. — Wolframdioxyd u. Wolframlithiumwolframat 962. — Einw. v. Metallsulfaten auf Kaliumparawolframat 1119.
Halphen (G.), Fällung d. Eiweifses 651.
Halsey (J. T.), Vorstufen des Harnstoffs 498.
Halske, siehe: Siemens.
Hamberger (P.), Prüfung v. Bleiweifs 1292.
Hamburger (A.), Kondensationen von Phtalaldehyds. mit Aceton u. Acetophenon 980.
Hamburger (H. J.), Best. d. diffusibelen u. nicht diffusibelen Alkalis in serösen Fll. 1036.
Hamburger (J.), siehe: v. Miller (W.).
Hammer (S. G.), siehe: Howe (J. L.).
Hampson (W.), Kälteerzeugung 614*.
Hanamann (J.), Düngungsversuche su Gerste 502. — Zus. zweier Torfmelassen 1290.
Hanausek (T. F.), Neue Kaffeefälschung 448. — Lehrbuch der Materialienkunde [564].
Hanriot (M.), Umw. v. Fett durch Oxydation 1214.
Hansel (S.), siehe: Hornung (E.).
Hantower (L.) u. Täuber (E.), Chromotrops. 815.
Hantzsch (A.), Additionsprodd. v. Diazoniumhaloiden mit Phenolen und Essigs. 779. — Siehe: Davidson (W. B.).
Hantzsch (A.) u. Hilland (W.), Alkylierung d. Hydroxylamins 762.
Hanus (J.), Best. einiger Metallsulfide 381.
Harcourt (A. G. V.), Eine passende Form eines Trockenrohres 953.
Harden (A.), siehe: Roscoe (H. E.).
Harnack (E.), Verh. des Schwefels im aschefreien Albumin 890. — Eigene 1269.
Harpf (A.), Verwertung der Sulfitabfallauge 1293. 1294.
Harries (C.), Oxydation d. Oxamincarvoxims 342. — Darst. v. d. labilen Alkaminen d. cyklischen Acetonbasen entsprechenden p-Aminopiperidinen 1189*. — Darst. v. labilen Alkaminen d. cyklischen Acetonbasen 1190*.
Harries (C.) u. Gley (R.), Eine Umlagerung d. β-Mesityloxims 341.
Harries (C.) und Jablonski (L.), Diacetonhydroxylamin u. stereoisomere aliphatische Ketoxime 179.
Harries (C.) u. Kaiser (F.), Reduktion d. Methylcyklohexenons 428.
Harries (C.) u. Roeder (G.), Pulegonhydroxylamin 341.
Harrington (O. C.), Datolith v. Guanajuato 127.
Harris (D. F.), Physikalisch-chem. Zustand d. Caseïnogens in d. Milch 891.
Harris (G. W.) u. Holland (R. J.), Elektrischer Sammler 999*.
Harrison (Ch. L.), s.: Darling (J. D.).
Hartley (W. N.) und Dobbie (J. J.), Ultraviolette Absorptionsspektren 465.
Hartman (W. E.), s.: Campbell (E. D.).
Harzer (C.), Rahmenfilterpresse 998*.
Hasselberg (B.), Konst. d. Rutils 1068. — Vork. d. Vanadins in den skandinavischen Rutilarten 1068.
Haflacher (F.), Waschen u. Lüften v. Gerste 687*. — Darst. steinharter Gipsformstücke 1229*.
Hata (S.), siehe: Katsuyama (K.).
Hauff (J.), Photographischer Entwickler 687*.
Hausser, siehe: Cathelineau.
Havens (F. S.), Trennung v. Aluminium durch Salzs. 506.
Havens (F. St.), Trennung des Al durch HCl 1219.
Haworth (E.) und Perkin jr. (W. H.), Cis- u. trans-Tetramethylen-(1:3)-dicarbons. u. die Kondensation v. Formaldehyd mit Malonsäureäthylester 29.
Heath (G. L.), Best. v. Schwefel in Kohle 676.
Hebebrand (A.), Sesam 939.
Heberlein (G.), siehe: Rupe (H.).
Hébert (A.) u. Truffant (G.), Anw. d. d. Düngers durch Diffusion 501. — Anw. d. Düngers in d. Gartenkultur 502.

Hedin (S. G.), Basische Spaltungsprodd. d. Elastins 497.
Heele (H.), Luftmanometer für hohe Drucke 737*.
Hefelmann (R.), Verfälschung d. Vanillins in d. Schweiz 373. — Nikotinbest. im Tabak 562.
Hefelmann (R.) u. Schmitz-Dumont (W.), Unters. stärkereicher Handelsdextrine 561.
Hefelmann (R.) u. Steiner (E.), Analyse d. Seifen 142.
Heffter (A.), Kakteenalkaloide 111.
Hegel (S.), Chromgerbung [564].
Heil (A.), Galvanisches Element 78*. — Bleigitter für Sammlerplatten 461*. — Behandlung v. Bogenlichtkohlen 999*.
Heim (C.), Vork. u. Nachw. d. Furfurols im Biere 146.
Heim (L.), Lehrbuch d. Bakteriologie [75].
Heimann, siehe: Lutze.
Heimann (W.), siehe: Jannasch (F.).
Heine u. Comp., Gonorol 119. — Darst. v. Reuniol 158*.
Heinke (J. L.), Verh. d. Diazomethans gg. einige Nitramine und aromatische Nitrokörper 196.
Heinrichs (W.), Brenn- u. Trockenofen 909*.
Heinrici (W.), Verwertung der Abfallschwefels. d. Mineralölindustrie u. Wiedergewinnung d. Natrons aus Kreosotnatron 150.
Heinzelmann (G.), Verh. verschieden ernährter Hefen in ihrer Gärwrkg. 146.
Heinzerling (Ch.), siehe: Wohl (P.).
Hellberger (H.), Darst. elektrischer Widerstände 738*.
Helm (W.), Aufbewahren von Milch und Rahm 1039*.
Helmers (O.), Darst. v. geschmacklosen Erdalkali- u. Metallsalzen 1192*.
v. Hemptinne (A.), Wrkg. d. X-Strahlen auf d. Lumineszenz d. Gase 245. — Einfl. der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit 623. — Katalytische Wrkg. v. Platin- u. Palladiummohr 884.
Henrich (F.), Die negative Natur ungesättigter organ. Radikale 771. — Derivv. d. Amidoorcins 974.
Henriet (H.), siehe: Lévy (A.).
Henriques (R.), Partielle Verseifung v. Ölen u. Fetten 612. — Die flüchtigen u. die unl. Fettss. d. Butter 797.
Henry (L.), Gechlorte Nitrile 22. — Die Ester d. Monochlorderivv. d. normalen Butters. 278. — Derivv. einiger aliphatischer Oxynitrile 661. — Verschiedene ungesättigte Verbb. 662. — Aliphatische Nitroverbb. 887.
Henry (L.) u. Aschmann (C.), Unterss. über verschiedene ungesättigte Verbb. 663.
Henry (P.), siehe: Busset (E.).
Hepp (E.), siehe: Fischer (O.).
Herding (J. F.) u. Hahn (O.), Elemente d. Experimentalchemie [75].
Hérissey (H.), Anwesenheit d. Emulsins in d. Flechten 363. — Siehe: Bourquelot (E.).
Herrmann (P.), siehe: Vorländer (D.).
Herschkowitsch (M.), Legierungen 849.
Herz (R.) u. Bentley (W. H.), Oxydation v. p-Nitrotoluolsulfons. 94.
Herz (W.), Die wichtigsten Beziehungen zwischen d. chem. Zus. von Verbb. und ihrem physikalischen Verh. [1038]. — Löslichkeit einiger mit W. schwer mischbarer Fll. 1164. — S.: Ladenburg (A.).
Herzfeld (A.), Stickstoff- u. Aschegehalt v. Rübenproben aus 1898 1223.
Herzfeld (A.) u. Stiepel (K.), Brennen v. Baryt u. Strontian 1197.
Herzfeld (A.) und Wolf (F.), Best. der künstliche Süßstoffe in Nahrungsm. 395.
Herzfeld (H.), Nachw. v. renaturiertem Spiritus in Spirituosen 133. — Siehe: Frölich (O.).
Herzig (J.), Einw. v. Jodwasserstoffs. auf aromatische Bromderivv. 422. — Kondensationsprodd. des Phloroglucins und Phloroglucids 773.
Herzig (J.) u. Meyer (H.), Pilocarpidin 353.
Herzig (J.) u. Schiff (F.), Bestandteile d. Guajakharzes 361.
Hefs (A.), siehe: Claude (G.).
Hess (O), Formaldehyd als Desinfektionsmittel 1275.
Hesse (O.), Hyoscin oder Scopolamin? 215. — Flechten und ihre charakteristischen Bestandteile 491. — Rhabarberstoffe u. damit verwandte Körper 825.
Hett (P.), siehe: Ahrens (C.).
Heumann (K.), Die Anilinfarben u. ihre Fabrikation [564].
Heut (G.), Pimpinellin 114.
Hewitt (J. Th.) u. Dixon (F.), Kondensation v. Chloralhydrat u. Orcin 286.
Hewitt (J. T.), Moore (T. S.) und Pitt (A. E.), Salz- u. Hydratbildg. der Azophenole 809.
Hewitt (J. T.) und Stevenson (H. E.), Einige v. Wroblewski's Brom-p-toluidin ableitbare Azophenole 338. — Einw. v. α-Naphtylamin auf Bromtoluolazosalicyls. 338. — Azophenin 339.
Heyl (P. R.), Änderung d. Gewichts bei Änderungen d. Temperatur 8.
Heyne (P.), Praktisches Wörterbuch der Elektrotechnik u. Chemie [235].
Hibbert (W.), siehe: Gladstone (J. H.).
Hibsch (J. E.), Geolog. Karte d. böhmischen Mittelgebirges 1071.
Hidden (W. E.) u. Pratt (J. H.), Rhodolith 127. — Zirkonzwillinge 1064.

Hieroclès (C. X.), Verwendbarkeit v. Öl zur Fleischkonservierung 934.
Higbee (H. H.), siehe: Michael (A.).
Hildebrand (O.), s.: Autenrieth (W.).
Hilger (A.), siehe: Juckenack (J.).
Hilger (A.) u. Dietrich (T.), Jahresber. über d. Fortschritte d. Agrikulturchemie [1189].
Hill (A. C.), Umkehrbare Zymohydrolyse 632.
Hilland (W.), siehe: Hantzsch (A.).
Hillebrand (W. F.), Kolorimetrische Best. kleiner Mengen Chrom 380. — Volumetrische Best. des Vanadins 381. — Analyse von Silikatgesteinen 641. — Siehe: Clarke (F. W.).
Hiller (J.), Physikalische Übungen und Aufgaben im Anschluſs an den Unterricht [155].
Hillger (H.), Kühlschrank 1228*.
Hinrichsen (W.), siehe: Jannasch (P.).
Hinterskirch (W.), s.: Jannasch (P.).
Hintz (E.), Unters. d. Glühkörper d. Handels 875.
Hirsch (B.), Halogenisierte Diazoniumrhodanide 22.
Hirzel (H.), Reinigungsvorrichtung 1228*.
Hittorf (W.), Elektromotorisches Verh. d. Chroms 263.
Hjelt (E.), Relative Verseifungsgeschwindigkeit d. Ester d. normalen SS. d. Oxalsäurereihe 467.
Hoch (A.), Filtriereinrichtung 998*.
Hochstetter (H. W.), Bereitung v. benzolsulfonsaurem Natrium 476.
Hoddle (Ch.), siehe: Thorn (F. S.).
Höfer (J.), Die Fabrikation künstlicher plastischer Massen [564].
Höppner (M.), siehe: Königs (W.).
Hoesen, siehe: Van Hoesen.
Hofer & Küntzell, Entstäubungsvorrichtung 998*.
Hofer (B.), siehe: v. Pettenkofer (M.).
Hoff, siehe: Van't Hoff.
Hoffa (E.), siehe: Fischer (Em.).
Hoffmann (H.), s.: Knoevenagel (E.).
Hoffmann (M.), Translokation d. Kupfers beim Keltern gekupferter Trauben 148.
Hoffmann (P.), siehe: Stoermer (R.).
Hoffmann-La Roche (F.) & Co., Darst. von acetphenetidinsulfosaurem Natrium 1189*.
Hoffmeister (H.), Stromleitung in gemischten Salzlsgg. 1159.
Hofmann (K. A.), Oxymerkabide 490. — Rk. v. Acetaldehyd und Acetessigester mit Merkurinitrat 812.
Hofmann (K. A.) u. Rabe (W. O.), Einw. v. Halogenalkyl auf Merkaptide 266.
Hofmann (K. B.), Vork. v. Carbamins. bei Eklampsie 550.
Hoitsema (C.), Wss. Lsgg. v. zwei Salzen mit einem gleichnamigen Ion 1075.
Holaň (L.), Der neue Sprengstoff „Prometheе“ 520.
Holde (D.), siehe: Martens (A.).
Holde (D.) u. Allen (L.), Best. d. Paraffins in Destillaten d. Rohpetroleums u. d. Braunkohlenteers 138. 563.
Holland (R. J.), siehe: Harris (G. W.).
Hollandt (F.), siehe: Einhorn (A.).
Hollard (A.), Analyse des bei d. elektrolytischen Affinage d. Kupfers niedergeschlagenen Schlammes 229.
Holleman (A. F.), Praktisch-chem. Oefeningen [155]. — Nitrobenzoësa. 976. — Lehrbuch d. organ. Chemie [997].
Holly (H. A.), siehe: Cameron (F. K.).
Holmquist (P. J.), Perowskit- u. Pyrochlormineralien 1068.
Holzmann (S.), Trennung und Best. der Glieder d. gesättigten Fettsäurereihe 754.
Homberg (E.), Bleichen, Färben etc. von Gespinnstfasern 837*.
Hoogewerff (S.) u. Van Dorp (W. A.), Einw. d. methylalkoh. Salzs. auf einige Phenylimide zweibasischer SS. 195.
Hopfgartner (K.), Alkaloide v. Macleya cordata 434.
Hopkins (F. G.) u. Pinkus (S. N.), Einw. v. Halogenen auf Proteïne 216. — Krystallisation tierischer Proteïde 436.
Hopkins (N. M.), Elektrische Öfen für d. 110-Voltstrom 1113.
Hoppe (E.), Die Akkumulatoren für Elektrizität [1038].
Hornstein (F. F.), Kleines Lehrbuch d. Mineralogie [155].
Hornung (E.) u. Hansel (S.), Verhinderung des Hart- u. Brüchigwerdens von Kautschuk u. Guttapercha 239*.
Hornung (V.), siehe: Troeger (J.).
Horry (W. S.), Elektrische Schmelzung 833.
Hosaeus (A.), Grundriſs d. Chemie [877].
Houston (E. J.), Dictonary of electrical Words, Terms and Phrases [235].
Houwink (L.), Hartglas 1222.
Howard (D. und D. L.), Basicität des Chinins 1134.
Howe (E.), siehe: Browning (Ph. E.).
Howe (J. L.), Bibliography of the Metals of the Platinum Group [235].
Howe (J. L.) u. Hammer (S. G.), Farbe d. Schwefeldampfes 1114.
Howe (J. L.) und O'Neal (E. A.), Bildg. v. Alaunen durch Elektrolyse 1118.
Hubbel (H. C.) und Bogland (Th. F.) Elektrodenträger f. tragbare galvanische Batterien 616*.
Huber (C), Trockenschrank 462*.
Hübner (F.), Herd für Viehfutterdämpfe 910*.
Hüfner (G.), Diffusion von Gasen durch W. und Agar 1236.
Hughes (W.), Marmorieren endloser Papierbahnen 655*.

Hugot (C.), Einw. v. Natriumammonium auf roten Phosphor 257. — Einw. von Natrammonium auf Arsen 1115.
Hugounenq (L.), Eine neue Weinverfälschung 231.
Hundeshagen (F.), Rasche Veränderung v. Wasserproben in Zinkgefäßen 582.— Best. kleiner und kleinster Mengen von Blei u. Zinn 829.
Huppert, Der Noël-Paton'sche Eiweißkörper 358.
Hurst (G. H.), Lubricating Oils, Fats and Greases [155]. — Soaps [1038].
Hussak (E.), Umwandlung u. sekundäre Zwillungsbildg. d. Brookits 1065.
Hussak (E.) und Prior (G. T.), Derbylit 789.
Huth (F.), α-α-α'-α'-Tetramethyldipyridyl 819.
Hýros (J.), siehe: Cerný (K.).

Ibjański (W.), Hin- und Herbewegung des Saftes in Verdampfern 1040*.
Idris (T. H. W.), Konzentriertes Citronenöl 1138.
Idskowska (M.), u. Wagner (E.), Oxydation d. Acetyltrimethylens 474.
Illig, siehe: Elbs (K.).
Imbert (H.), Einw. von Cyanamid auf Chloranil 344.
Imbert (H.) und Pagès (J.), Einw. der Sulfanils. auf Chloranil 426.
Industrie für Carl Geige's gesetzlich geschützte Torffabrikate, G. mit b. H. in Liquidation, Darst. reiner Fasern aus Torf 240*.
Industriewerke Kaiserslautern, Galvanisches Element 616*.
Ipatiew (W.), Einw. von Zinkstaub auf Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$ 472. — Einw. v. Natriummalonester auf Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$ 660.
Ischewsky (W.), s.: Konowalow (M.).
Issleib, Cearin 60.
Istrati (C.), Neue Rkk. zur Erkennung der Aldehyde in Alkoholen 883. — Rumänit 732. — Tribrom-1,3,5-trijod-2,4,6-benzol 972. — Dijodchinolin 983.
Istrati (C.) und Zaharia (A.), Löslichkeit des Camphers 1054.

Jablonski (L.), siehe: Harries (C.).
Jackson (C. L.), und Boos (W. F.), Die aus Natriumalkoholaten u. Pikrylchlorid erhaltenen gefärbten Verbb. 284.
Jackson (C. L.) und Koch (W.), Einw. des Jods auf d. Bleisalz des Brenzkatechins 285.
Jackson (C. L.) u. Torrey (H. A.), Das Oxyd d. Dichlormethoxychinondibenzoylmethylacetals 186.
Jackson (H.), siehe: Fenton (H. J. H.).
Jacob (P.), Entfärbung von Weinen mit Hilfe d. Mangansalze 733.
Jacobi (A.), siehe: Buchner (E.).
Jacobson (E.), Chem.-technisches Repertorium [398]. [877].
Jacobson (P.), Prodd. d. Einw. alkohol. Salzs. auf Azokörper 86.
Jaeckle (H.), Prodd. der Kaffeeröstung 447.
Jäger (Neuer Gasentwickelungsapp. 848.
Jaeger (W.), Elektromotorisches Verh. v. Kadmiumamalgam 3.
Jaffé (A.), siehe: Richardson (F. W.).
Jagenburg (G.), Trockencylinder 738*.
de Jager (L.), Quantitative Säurebest. 394.
Jahn (H.), Galvanische Polarisation 571. Stromleitung in gemischten Salzlsgg. 1159.
Jakowkin (A.), Einwände gg. die chem. Theorie d. Lsgg. 252.
Jannasch (P.), Quantitative Metalltrennungen durch Hydroxylamin und durch Hydrazin 1033. — Trennung d. Tellurs u. Selens v. Metallen 1035.
Jannasch (P.) und Alffers (F.), Trennung d. Quecksilbers v. Molybdän und Wolfram 1034.
Jannasch (P.) und Bartels (A.), Hexaäthylbenzol 423.
Jannasch (P.) und Devin (G.), Trennung d. Quecksilbers v. d. Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe 1033.
Jannasch (P.) u. Heimann (W.), Trennung d. Selen- u. Tellurs. v. d. Schwefels. u. d. Phosphors. 1034.
Jannasch (P.) und Hinrichsen (W.), Alkylierte Anisole und Phenetole 476.
Jannasch (P.) und Hinterskirch (W.), Wanderung von Seitenkettenchlor in d. Kern 424.
Jannasch (P.) und Kölitz (E.), Darst. v. Dimethoxydiphenyl 346.
Jannasch (P.) u. Müller (M.), Quantitative Trennung v. Selen u. Tellur 1034. — Quantitative Best. v. Selen u. Tellur mittels schwefelsauren Hydrazins 1035.
Jannasch (P.) u. Naphtali (M.), Wanderung von Seitenkettenchlor in d. Kern 424.
Janssens (V. F.), Acetylenentwickler 909*.
Jaubert (G. F.), Konst. d. Safranine 37. — Synthese des Safranins 200.
Javaux, Gallois und Dupont, Reinigung d. Zuckerprodd. auf elektrodialytischem Wege 454.
Javillier, Crotonöl 60.
Jawett (H. A. D.), Offizielle Hypophosphite 1140.
Jazewitch (M. B.), Zucker d. schleimigen Elemente d. tierischen Organismus 218.

Jean (F.), Unters. v. Cotton- u. Sesamöl 584. — Ermittelung d. Arachisöles 585. — Aschenbest. in Fetten 608. — Mittel zur Erkennung d. Ggw. v. Kohlenoxyd in der Luft 641. — Best. des Tannins 140. 644.
Jeanty (V.), Galvanische Batterie 77*.
Jeller (R.), Neuer App. zur Best. von Sumpfgas u. Kohlens. in Ausziehwetterströmen v. Kohlengruben 305.
Jellinek (S.), Färbekraft u. Eisengehalt d. Blutes 1105.
Jenkins (J. H. B.), Japanisches Holzöl 151.
Jenny (P.), Erzeugung seidenartigen Glanzes auf Baumwolle 911*.
Jensch (E.), Das Kadmium, sein Vork., seine Darst. u. Verw. [658].
v. Jeremejeff (P.), Kupfer, Bornit und Petalit 1185.
Jervis (H.), siehe: Brearley (H.).
Jesser (L.), Kalksalze in d. Zuckerfabrikation 72. — Veränderung des Zuckers beim Lagern 1146.
Joanin, siehe: Brissemoret.
Job (A.), Oxydationsformel d. Kobaltsalze in alkal. Lsg. 409. — Maßanalyse in alkalischer Lsg. mit einem Ferroreduktor 504.
Job (R.), Best. d. Zinns 65.
Jobin (A.), Einfluß der Temperatur auf d. Anzeigen d. Saccharimeter 1156.
Jörgensen (A.), Veredelung der Hefe 549.
Jörgensen (G.), Entwickelungsbedingungen u. Zus. von flüchtigen Senfölen aus d. Samen d. Cruciferen 927.
Jörgensen (S. M.), Darst. d. Kobaltammoniaksalze 884.
Johnson (H.), Hydrolyse v. Stärke durch Säuren 279.
Johnson (J. Y.), Anzeige d. Einströmungsmenge v. Gasen u. Dämpfen 460*.
Jolles (A.), Nachw. von Brom im Harn 378. — Auftreten u. Nachw. v. Histonen im Harne 497. — Empfindliche Probe zum Nachw. von Brom im Harn 604. — — Nachw. des Pyramidons 643. — Asbesthaltige Seife 656*.
Jolly (L.), Harnphosphor 498.
Joly (A.) u. Leidié (E.), Einw. d. Hitze auf d. Alkalidoppelnitrite d. Metalle d. Platingruppe 410.
Jolles (A.) und Neurath (F.), Best. sehr geringer Phosphorsäuremengen 378.
Jones (A. W.), Gesetz d. multiplen Proportionen 8.
Jones (H. C.), Best. d. Atomgew. v. Praseodym u. Neodym 172.
Jones (H. C.) und Reese (H. M.), Leitfähigkeit wss. Lsgg. v. Praseodymium- u. Neodymiumsulfat 573.
Jones (L. C.), Einw. v. Kohlens. auf käufliche Borate 314. 1032.
Jorissen (W. P.), Haltbarkeit von Oxalsäurelsgg. 1084. — Bildg. v. Benzoylsuperoxyd 1094.
Joulin, siehe: Bordas (F.).
Jowett (H. A. D.) und Carr (F. H.), Nitrometer 792.
Juckenack (J.) und Hilger (A.), Gewinnung des Cholesterins und Phytosterins aus Tier- und Pflanzenfetten 668.
Judson (W.) und Walker (J. W.), Reduktion der Broms. und das Gesetz der Massenwrkg. 255.
v. Jüptner (H.), Lösungstheorie v. Eisen u. Stahl 854. 961.
Julhiard (A. M.), Nachw. v. Glucose 67.
Julius (V. A.), Hängt die Maximalspannung eines Dampfes ausschließlich von der Temperatur ab? 5.
Jungfleisch (E.), s.: Berthelot (M.).
Junghahn (A.), Neue Bildungsweise von a-m-Xylylsulfamins. 85. — Neue App. 1154.
Jurisch (K. W.), Abwässer d. Ammoniaksodafabriken 446.

Kähler (M.) und Martini, Neue Laboratoriumsapp. 954. 1154.
Kämnitz (M.), Rahmunters. 1286.
Kaempf (M.), Schutzbekleidungen auf metallischen Hohlkörpern 654*.
Kahlbaum (G. W. A.), Geschichte der Chemie [564]. — Dampfspannkraftmessungen 620. — Fallröhren bei Quecksilberluftpumpen 880*.
Kahlenberg (L.), Einw. v. Lsgg. auf d. Geschmacksinn 892.
Kahlenberg (L.) und Lincoln (A. T.), Lsgg. v. Alkalisilikaten 164.
Kain (J.), Senegawurzel 824.
Kaiser (F.), siehe: Harries (C.).
Kalanther (A.), Spaltung v. Polysacchariden durch verschiedene Hefenenzyme 1179.
Kalle & Co., Darst. v. Anhydro-m-methoxy-p-amidobenzylalkohol u. homologen Äthern 159*. — Darst. v. Basen d. Diphenylmethanreihe 158*. — Darst. von Anhydro-p-amidobenzyl- und p-amidotolylalkohol 159*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_2-sulfos. 317*. — Darst. von Guaethol 521*. — Darst. v. monoalkylierten Amidobenzylalkoholen 694*. — Darst. schwefelhaltiger Farbstoffe 912*. — Darst. v. geschwefelten Basen aus Anhydroamidobenzylalkohol u. seinen Homologen 1152*. — Darst. von Wollfarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_3-disulfos. 1230*.
Kaless (E.), Gasometer und Gasflasche 595.

Kanonnikoff (J.), Lichtpolarisierende Fähigkeit chem. Verbb. 697.
Karnat (A.), Torfgewinnung 909*.
v. Karnojitzky (A.), Das Wesen d. Vicinalflächen 898. — Eugenie-Maximilianow'sche Mineralgruben 901.
Karpinski (A.), Stoffaufnahme bei Hafer 1270.
Karsten (W.), Neuer Schüttelapp. 841.
Kassner (G.), Entstehung von Jods. und Jodaten 87. — Regenerierung v. Bleioxyd 463*. — Abscheidung v. Zuckerarten als Bleisaccharate 591*. — Abscheidung v. Zuckerarten als Bleiverbb. 591*. — Abscheidung v. O aus d. atmosphär. Luft 832.
Kasson (L. S.), Pflanzenmaterial 654*.
Kastle (J. H.), Geschmack u. Affinität v. SS. 250.
Katsuyama (K.) u. Hata (S.), Dichlorthymolglucurons. 1199.
Kauffmann (A.), Reinigung d. Extraktes d. Quillajarinde 911*.
Kauffmann (H.), Elektr. Schwingungen 671.
Kausch (O.), Raumdesinfektion vermittels Glykoformal 896.
Kayser (E.), Die Hefe [235].
Kayser (E.) u. Boullanger (E.), Bildg. d. Glykogens in d. Hefe 440.
Kayser (R.), Rosmarinöl für Denaturierungszwecke 217.
Kebler (L. F.), Formaldehyd 944.
Kehrmann (F.), Tautom. Azoniumsalze 196. — Stereochemie der Chinonoxime 1262.
Kehrmann (F.) und Babatrian (G.), Aminchinon 1016.
Kehrmann (F.) u. Duret (A.), Einw. v. alkylierten o-Diaminen auf Tetroxychinon u. Rhodizons. 1020. — Ein Isomeres d. Diphenylfluorindins 1052.
Kehrmann (F.) u. Gauhe (E.), Konst. d. Nitroaminophenols 1016.
Kehrmann (F.) und Grab (H.), Stereochemie der Chinonoxime 1262.
Kehrmann (F.) und Haberkant (W.), Naphtopikrins. 1059.
Kehrmann (F.) und Locher (C.), Azoniumverbb. aus β-Naphtochinon-4-sulfos. u. Phenyl-o-phenylendiamin 1047.
Kehrmann (F.) und Matis (M.), 6-Acetamino-β-naphtochinon 1019. — Konst. des durch Nitrieren des β-Naphtols erhaltenen Dinitroderiv. 1020.
Kehrmann (F.) u. Natcheff (C.), Azoniumverbb. aus Benzil 1046.
Kehrmann (F.) u. Rüst (C.), Monoxime des 4-Bromtoluchinons 1264.
Kehrmann (F.) und Schaposchnikoff (W.), Darst. methylenblauartiger Farbstoffe 565*.
Kehrmann (F.) und Tichvinsky (M.), Chlortoluchinon 1263.
Kehrmann (F.) u. Walty (A.), Basische rosindulinartige Farbstoffe 691*.
Kehrmann (F.), u. Zimmali (F.), 3-Acetamino-β-naphtochinon 1017.
Keller (A.), Eiweifsübernährung beim Säugling 869.
Keller (C. C.), Wertbest. von Drogen u. Galenischen Präparaten [155]. — Best. d. Nikotins im Tabak 888.
Kellner (O.), Bedeutung des Asparagins für d. Ernährung der Wiederkäuer 219.
Kellner (O.) u. Koehler (A.), Nahrungs- u. Energiebedarf volljähriger gemästeter Ochsen 938.
Kenrik (F. B.), siehe: Van't Hoff (J. H.).
Keppler (F.), Phenyljodidchlorid 25.
Kerckhof, siehe: Van de Kerckhof; siehe: Michaelis (A.).
Kern (S.), Metallurgische Notizen 72.
Kerp (W.), Amalgame 533.
Kerry (Th. C.), siehe: Campbell (J.).
Kersten (J.), Kondensationen von Aldehyden mit Hydrocotarnin 785.
Kersting (P.), Charakteristik d. Asbestes verschiedener Provenienz 125.
Kesselring (U.), Acetylenentwickler 741*.
Kestner & Cie., Darst. ungesättigter Ketone aus d. Holzteerölen 1232*.
Kienzl (N.), Ausnutzung einig. Nahrungsfette im Darmkanal d. Menschen 500.
Kiliani (H.), Digitoxin u. Digitalin 1133.
Kinzel (W.), p-Amidophenoläthylenäther 423.
Kippenberger (C.), Erkennung v. Spermaflecken auf mikrochemischem Wege 675. — Zerstörung organ. Substanzen in d. gerichtlich-chem. Analyse 948. — Gerichtliche Chemie d. Sulfonals 1037.
Kipping (F. S.) u. Pope (W. J.), Trennung optischer Isomeren 4. — Enantiomorphie 618.
Kirchner (W.), Die neuesten Erfahrungen auf dem Gebiete d. Molkereiwesens [398]. — Fortschritte in d. Eisengiefsereipraxis [1038]. — Handbuch der Milchwirtschaft [1038].
Kirsten (A.), Veränderungen des Milchfettes beim Reifen des Käses 1277.
Kissling (R.), Sauerstoffaufnahme trocknender Öle 232. — Wertbest. d. Leimsorten 397. — Bildg. des Indigoblaues durch den oxydierenden Einfl. der Luft 889. — Nachw. d. Nikotins im Tabakrauche 903. — Best. d. Konsistenz von salben- u. gallertartigen Massen 1001.
Kistiakowsky (W.), Reaktionsverlauf in Gemischen v. A. u. W. 1162.
Klages (A.), Vorlesungsverss. 253.
Klages (A.) u. Allendorff (P.), Doppelverbb. aromatischer Ketone mit Orthophosphors. 202.
Klebs (R.), Cedarit, ein neues bernsteinähnliches Harz Canadas 1187.
Klein (C.), Leucit u. Analcim 450.
Klein (F.), Chemie. Organ. Teil [155].

Klein (J.), Das Soxhlet'sche aräometrische u. das Gottlieb'sche Fettgehaltsbestimmungsverfahren 907. — Ersatz d. Schwefelwasserstoffes u. d. Schwefelammoniums in d. Analyse 987.
Klein (O.), Olivenkernöl 795.
Klimenko (B.), siehe: Tanatar (S.).
Klinger (H.), siehe: Basse (A.).
Klinger (H.) und Kolvenbach (W.), Bildg. von Acetohydrochinon aus Acetaldehyd u. Benzochinon im Sonnenlicht 31.
Klobbie (E. A.), Maßanalytische Best. v. Osmiumtetroxyd 65.
v. Knieriem (W.), Versuche zur Wertschätzung d. Wiesenheues 671. — Wert verschiedener Kraftfuttermittel 671.
Knoblauch (O.), Verseifungsgeschwindigkeit d. Ester mehrbasischer SS. 167.
Knoepfer (G.), s. Goldschmiedt (G.).
Knoevenagel (E.), Kondensation aromatischer Aldehyde mit Malons. 695*. — Kondensation v. Aldehyden mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen negativen Gruppen enthalten 695*. — Kondensation v. Malons. mit aromatischen Aldehyden 1166.
Knoevenagel (E.) u. Goldsmith (J.), Stereoisomere Oxime u. Semicarbazone in d. hydroaromatischen Reihe 1051.
Knoevenagel (E.), Paweck, Baebenroth, Giese, Hoffmann (H.) und Groos, Kondensationen zwischen Malonester u. Aldehyden 1165.
Knoll & Co., Darst. jodhaltiger Verbb. aus d. Schilddrüse 462*.
Knoll (B. J.), Ogier's Schwefeloxychlorid 852.
Knorr (L.), Tautomerieproblem 164. — Morpholinbasen 486. — Abscheidung v. reinen trockenen Alkoholbasen 522*.
Knorr (L.) und Matthes (H.), Äthanolmethylamin u. Diäthanolmethylamin 20.
Knorr (L.) u. Schmidt (W.), Alkoholbasen aus Äthylamin 21.
Knüpffer (K.), Chem. Gleichgewicht u. elektromotorische Kraft 325.
Koch, Zusatz v. Riechstoffen zu Wassergas 1296.
Koch (W.), siehe: Jackson (C. L.).
Koch (W. J. E.), Umschaltvorrichtung für Carburierelemente 741*.
Koefoed (E.), Lærebog i organisk Chemi [1038].
Köhler (A.), siehe: Kellner (O.).
Kölitz (E.), siehe: Jannasch (P.).
Kölsig (H. E.), Garnträger für Garnfärbevorrichtungen 590*.
König (C.), siehe: Krayn (R.).
König (J.), Beschaffung d. Stickstoffes für d. Düngung 938. — Tropon u. Troponmischung 1278.
Königs (W.), Derivate des Lepidins 1136.
Königs (W.) u. Höppner (M.), Derivv. d. Chinaalkaloide 1135.
Koeppe (H.), Die physikalisch-chemische Analyse des Mineralw. [1038]. — Giftwrkg. d. W. 1278.
Koepper (G.), Das Gufsstahlwerk Friedrich Krupp [898].
Köthner (P.), Einw. von Acetylen auf Merkurinitrat 1007. — Siehe: Erdmann (H.).
Kövesy (G.), Glykolyse in den Geweben 1271.
Kohler (E. P.), Aliphatische Sulfone 1009.
Kohlhammer (E.), Übungsbeispiele und Anleitung zur qualitativen chem. Analyse [564].
Kohn (L.), siehe: Brauchbar (M.); siehe: Franke (A.).
Kohn (L.) u. Kulisch (V.), Strophantin 1029.
Kohnstamm (Ph.) u. Cohen (E.), Normalelement v. Weston 244.
Kollegorsky (W.), siehe: v. Miller (W.).
Kolvenbach (W.), siehe: Klinger (H.).
Komppa (G.), Oxytrimethylbernsteinsäure 1168. — Methylenmalonsäureester 1169. — Nitrierung d. Guajakols 1169.
Kondakoff (J.), Bemerkung 770.
de Koningh (L.), Best. v. Ferrocyan 64. — Best. v. Carbols. 393. — Best. von Harz u. Harzöl im Leinöl 398.
Konowaloff (D.), Vereinigung v. Schwefel u. Wasserstoff 657. — Löslichkeit des Ammoniaks in wss. Lsgg. v. Silbernitrat 659. — Best. der Wärmekapazität von Lsgg. 699.
Konowaloff (M.), Neue Verbb. v. Aluminiumhalogensalzen mit organ. Substanzen 361.
Konowalow (M.) u. Ischewsky (W.), Unters. d. Stickstoffverbb. der Mentholreihe u. ihrer Derivv. 301.
Konrad (F.), Ziegelstein mit Längs- und Querkanal 740*.
Kopp (O.), siehe: Elbs (K.).
Koppel (J.), siehe: Rosenheim (A.).
Koppeschaar (W. F.), Leerboek der Chemie [1038].
Korff (G.), Einfl. d. Sauerstoffs auf Gärung 441. 547. 727.
Korn (O.), Rieselfelder der Stadt Freiburg i. Br. 444.
Koske (E. C. W.), siehe: Kremers (E.).
Koslik (V.), Bakteriengehalt d. W. offener Schwimmbäder 445.
Kosmann (B.), Färben mittels der Salze d. Ceriumgruppe 688*.
Kossel (A.), Konst. der einfachsten Eiweifsstoffe 436. — Eiweifsstoffe 862.
Kossel (A.) u. Kutscher (F.), Bildg. v. Arginin aus Elastin 726.
Kossel (A.) u. Mathews (A.), Trypsinwrkg. 500.

v. Kostanecki (S.), Synthetische Verss. in d. Flavongruppe 1060. — S.: Feuerstein (W.).
v. Kraatz-Koschlau (K.), siehe: Woehler (L.).
Kraemer (H.), Safran 825.
Krafft (A.), siehe: Fichter (F.).
Kramers (J. C. H.), Elektrische Leitfähigkeit d. Kaliumnitrats 5.
Krandauer (M.), Katechismus d. Bierbrauerei [653].
Kraus, Unterss. zur Chemie d. Diabetesküche 303.
Krayn (R.) u. König (C.), Galvanisches Doppelelement 78*.
Krczmař (H.), Verh. d. Phtalids bei der Dest. mit Kalk 977.
Krebs (K.), Darstellung von Elektrodenkörpern 77*.
Kreis (H.), Fälschungen in d. Schweiz 602.
Kreis (H.) und Wolf (O.), Nachweis d. Phytosterins u. Cholesterins in Fetten 908.
Kreitmayr (A.), Sicherung d. Malgrundes v. Olgemälden 590*.
Krell (G.), Desinfektion mittels Methylalkohol 880*.
Krell (G.) und Elb (M.), Desinfektion mittels polymerisierten Formaldehyds 998*.
Kremer (G.), Carburieren v. Luft 464*.
Kremers (E.), Dissociation v. Nitrosoverbb. 201.
Kremers (E.) u. Koske (E. C. W.), Zers. von Jodoform im Licht 1280.
Kröger (H.), Mannlochverschluſs für einen Diffuseur 1040*.
Krokiewicz (A.), Diazork. im Harne 866.
Kromer (N.), Unters. d. Masut 143. — Jalapinols. 486.
Krüger (A.), Glätten v. auf elektrolytischem Wege erzeugten Körpern 909*.
Krüger (F.), Best. d. Hämoglobins im Katzenblute 494.
Krüger (F.) u. Berju (G.), Giftwrkg. d. Chilesalpeters 936.
Krüger (O.) siehe: Stoeckenius (O.).
Kryck (Ph.) siehe: Dunbar.
Kubli (M.), Prüfung d. Natriumdicarbonats auf Monocarbonat 641.
Kügler Ch.), Vork. v. Vanillin u. Cerin im Kork 1103.
Kühling (O.), Darst. v. Alloxanphenylhydrazon aus Barbiturs. 781.
Kühne (W.), Bedeutung d. Sauerstoffs für d. vitale Bewegung 220.
Kühnlenz (F. A.), Gasentwickler mit Materialzuführung unter Luftabschluſs 595.
Kuenen (J. P.), Kondensation eines Gemisches zweier Gase 6.
Künnemann (O.), Denitrifizierende Mikroorganismen 52. — Chemie des Honigs [1189].
Küntzell siehe: Hofer.
Küster (F. W.), Quantitative Trennung v. Chlor, Brom u. Jod 811. — Racemkörper 467. — Überführung v. Jod- u. Bromkalium in Chlorkalium 1031. — Krystallisationsgeschwindigkeit 1077.
Küster (W.), Spaltungsprodd. d. Hämatins 218.
Kuhlmann (W. H. F.), Störungen bei Analysenwagen mit Schalen aus Bergkrystall 402.
Kuhn (Ch. K.), 1,2-Dibenzoylglutarsäureester 923.
Kuhn (O.), Darst. von reinem Silber 1006.
Kulisch (P.), Zus. d. Schaumweine 232.
Kulisch (V.) siehe: Kohn (L.).
Kumpfmiller (A.) u. Schultgen (E.), Eindampfen v. Salzlagg. etc. 737*.
Kuntz siehe: Noelting (E.).
Kunz (J.), Einw. v. Stickoxyden auf Quecksilberalphyle 292.
Kunz-Krause (H.), Verh. d. Cumarins, bezw. d. Cumarole etc. 94. — Farben- und Fällungsrkk. der Tannoide 945. — Verh. einiger Gruppen cyklischer Verbb. zu metallischem Natrium 973. — Klassifikation d. sogen. Gerbstoffe 1043.
Kurnakow (N. S.), Beziehungen zwischen d. Farbe u. d. Konst. d. Haloïddoppelsalze 247.
Kursanoff (N.), Methylpropylketoxim u. Sekundäramylamin 473.
Kutscher (F.), Antipepton 438. 1209.
Kutscher (F.) siehe: Kossel (A.).
Kypke (M.), Füllkörper für Reaktionstürme 460*.

Laar siehe: Van Laar.
Laar (C.) siehe: Binz (C.).
Labbé (H.) siehe: Flatau (J.).
Laborde (J.), Fermente d. Weinkrankheiten 53. — Der im Weine enthaltene Stickstoff 734.
Lacroix (A.), Formen d. Pariser Gipses 123.
Lacroix (A.) u. Gautier (P.), Mineralien d. basaltischen Fumarolen v. Royat 227.
Ladenburg (A.), Asymmetrischer Stickstoff 214. — Synthetische Alkine d. Pyridin- u. Piperidinreihe 715. — Vorlesungsverss. mit fl. Luft 748. — Ozon 1114.
Ladenburg (A.) u. Doctor (G.), Partielle Racemie 784.
Ladenburg (A.) u. Herz (W.), Partielle Racemie 6.
Laffon (J.) siehe: Béthoux (V.).
Lageman (C.), Weiſser Natronkalk 69.
Lagutt (J.) siehe: Bamberger (E.).
Lam (A.), Fälschungen in Holland 1062.

Lambling (E.), Phenylurethane d. Ester u. Nitrile einiger Oxyss. 431. 859. — Diketone d. Tetrahydro-β-oxazols. 480. 860. — Phenylurethane einiger Körper mit tertiär-alkoholischer Funktion 860.
Lampel (J.) siehe: Seckel (E.).
Landau (J.), Dimethoxydiketohydrinden 778.
Lander (G. D.) s.: Purdie (Th.).
Landini (J.) siehe: Schmidt (H.).
Landolt (H.), Graham-Otto's Ausführliches Lehrbuch d. Chemie. Bd. I. [997].
Landsberger (W.), Molekulargewichtsbest. nach d. Siedemethode 915.
Landsberger (W.) siehe: Gabriel (S.).
Landshoff siehe: Chemische Fabrik Grünau.
Landsiedl (A.) s.: Bamberger (M.).
Langbeck (H. W.), Darst. künstl. Roßhaare 240*.
Langbein (G.) & Co., Massengalvanisieung sperriger Gegenstände 908*.
Lange (H.), Alkoholische Gärung ohne Hefezellen 548.
Lange (M.), Darst. v. Zwischenprodd. mit 2 kombinationsfähigen Diazogruppen 521*.
Langen (H. R.), Zerlegung d. Bariumsaccharats u. Bariumhydrosulfids durch Aluminium- u. Chromsalze 457*. — App. zum Entzuckern v. Melasse durch Bariumhydroxysulfid 458*. — Abscheidung von Zucker aus Melasse 591*.
Langen's Erben (E.), Raffination von Rohzucker 879*.
Langen Sohn siehe: Sohn.
Langworthy (C. F.), Respirationskalorimeter 891.
Lapierre (Ch.), Säuregehalt d. Harnes u. dessen Best. 219.
Lapworth (A.), Sulfonierung v. Benzophenon u. Diphenylmethan 95. 346. — Intramolekulare Umlagerungen in organ. Verbb. 270.
Larbalétrier (A.), Manuel d'essais pratiques de Chimie Agricole [155].
Lasne (H.), Best. d. Phosphors. 505.
Lassar-Cohn, SS. d. Rindergalle u. d. Menschengalle [155]. — Die Chemie d. täglichen Lebens [835].
Lauder (A.) siehe: Dobbie (J. J.).
Laughlin (A.) u. Reuleaux (J.), Wärmen v. Knüppeln 909*.
La Valle (G.), Krystallographische Unters. einiger organ. Verbb. 629. — Neue Kobalt- u. Nickelmineralien 790.
Lavermann (R. H.), Nachw. d. Digitoxins 1284.
La Wall (Ch. H.), Wasserstoffsuperoxyd 259.
La Wall (Ch. H.) u. Pursel (R. C.), Milchzucker 537. — Sassafrasöl 546.
Laxa (O.), Ein thermophiler Bacillus aus Zuckerfabriksprodd. 53.
Lean (W.) siehe: Collie (J. N.).
Lebbin, Best. v. Glykogen 513.
Lebbin (G.), Giftigkeit der Farbwaren [155].
Lebeau (P.), Berylliumjodid 85. — Berylliumborocarbid 86. — Berylliumfluorid u. -oxyfluorid 86. — Gewinnung v. Beryllium durch Elektrolyse 750.
Lebioda (G. F.), Imprägnieren u. Färben v. Holz 655*. 1229*.
Lecco (M. T.), Ein stark manganhaltiges Mineralw. 228.
Le Chatelier (H.) u. Boudouard, Entflammbarkeit v. Kohlenoxyd 83.
Le Chatelier (H.) u. Boudouard (O.), Grenzen d. Entflammbarkeit brennbarer Dämpfe 6. 250.
Le Chatelier (A.) und Chapny (P.), Färbungen d. Email im Scharffeuer d. Porzellanofens 1145.
Lederer (L.), Darst. vom Bromderivv. d. Acetons 742*.
Lédier (H.), Erzeugung von Acetylengas 464*.
Lees (F. H.) u. Perkin jr. (W. H.), Einw. v. Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid 109.
Lefèvre (L.), Mercerisierung der Baumwolle 1293.
Leffler (R. L.), Trennung d. Aluminiums 380.
Legénisel (E.) siehe: Walrand (Ch.).
Léger (E.), Aloine 582.
Le Goff (J.), Farbenrkk. d. Protagons 642.
Lehfeldt (R. A.), Dissociation d. W. 949.
Lehmann (A.), Dibenzoyldiphenylbutadien 921.
Lehmann (F.), Kompendium d. organ. Chemie [816].
Lehmann (K. B.), Titrimetrisches Verfahren zur Best. d. Traubenzuckers 394.
Lehmann (K. B.) und Tendlau (B.), Kommt d. flüchtigen aromatischen Bestandteilen d. Thees eine nachweisbare Wrkg. auf d. Menschen zu? 372.
Lehmann (K. B.) u. Wilhelm (F.), Besitzen das Caffeon u. d. caffeïnfreien Kaffeesurrogate eine kaffeeartige Wrkg.? 372.
Lehmann (R.), Trockenofen 998*.
Lehmann (Th.), Erdölbildg. 1071.
Lehner (S.), Die Kitte u. Klebemittel [997]. — Tintenfabrikation [997].
Lehnkering (P.), Gehaltsbest. v. Eisen- u. Manganerzen 507.
Leidié (E.) siehe: Joly (A.).
Leighton (V. L.), Bildg. v. Hydraziden 1050.
Leins (H.), siehe: Brunner (H.).
Leiß (C.), Neue Totalreflexionsapp. 1153.
Lejeune (N.), Acetylengasentwickler 740*.
Lemmermann (O.), s.: Pfeiffer (Th.).

Lemoine (R.) u. Du Manoir (C.), Manuel pratique de la Fabrication des Couleurs [877].
Lenarčič (J.), Pankreascyste 550.
v. Lengerke (R. E.), Filtrieren v. Abw. 78*.
v. Lengyel (B.), Chemie d. Calciums 262.
Lenher (V.), Derivv. d. Selens 657.
Lennox (R. N.), Reinigung v. Ammoniumnitrat 78*.
Lenormand (C.), Zinnchlorojodid 855.
Leone (T.), Entdeckung v. Verfälschungen d. Citronenöles mit Terpentinöl 134.
Leoni (A. M.), Anw. von einprozentiger Schwefels. zur Verhinderung d. Fermentation d. Harnes 671.
Leontjeff (J.), siehe: Rupe (H.).
Lepierre (Ch.), Säuregehalt d. Harnes 499. — Ein neues aus einer Ovarialcyste extrahiertes Mucin 368. 668.
Lépinois (E.), Säuregehalt d. Harns 998.
Lepsch (C.) siehe: Quintaine (E.).
Le Roy (G. A.), Nachw. v. Sägespänen im Mehl 397.
Lessing (A.), Ein elektrisch leitender u. isolierender Körper aus Teer, Asphalt etc. 742*.
Leupold (E.) siehe: Gabriel (S.).
Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chemical Works, Darst. v. Halogensubstitutionsprodd. d. Benzidins 522*. — Grüne saure Oxazinfarbstoffe 692*.
Levoz (T.), Kippbare Biene 462*.
Levy siehe: Weil.
Lévy (A.) u. Henriet (H.), Kohlens. d. Atmosphäre 254. 624.
Lewes (V. B.), Acetylengeneratoren 455.
Ley (H.), Oxyamidoxim, eine neue Klasse v. Hydroxylaminderivv. 811.
Leys (A.), Best. d. Ameisens. 388.
Lézé (R.), Best. d. Fettes in Sahne, Butter u. Käse 391.
Lieben (A.), Vork. einiger einfachster Kohlenstoffverbb. im Pflanzenreich 891.
Liebenow (C.), Konst. d. Quecksilbers 89.
Liebermann (C.), Warnung vor alkalischen Glassorten 402. — Cochenillefarbstoff 777. — Allozimmts. 779.
Liebermann (L.) s.: Bugarszky (S.).
Liebermann (L.) u. Székely (S.), Fettbest. in Futtermitteln, Fleisch, Kot etc. 645.
Liebetanz (F.), Geschichte d. Calciumcarbids 262.
v. Liebig (H.) siehe: Baeyer (A.).
Liebmann (A.), Gelbe bis braune Mikadofarbstoffe aus p-Nitrotoluolsulfos. auf d. Pflanzenfaser 1110*.
Liebrich (A.), Ursachen u. Bekämpfungsmethoden des Bleiangriffes durch Leitungsw. 600.
Liepmann (O.), Vergoldung v. Holzleisten 837*.
Lifschütz (J.) s.: Darmstädter (L.).
Lilienfeld (M.) u. Tauss (S.), Glykol u. Aldol aus Isobutyr- u. Isovaleraldehyd 417. — Aldol u. Glykol aus Isobutyr- u. Acetaldehyd 418.
Lincoln (A. T.) s.: Kahlenberg (L.).
Lindemann (W.), Toxikologie d. organ. Phosphorverbb. 553.
Lindenberg u. Ghigliotto, Morphinbest. im Opium 136.
Lindet siehe: Girard (A.).
Lindet (L.), Kautschukmischsaft 986.
Lindgren (W.), Orthoklas 226.
Lindner (P.), Mikroskopische Betriebskontrolle in d. Gärungsgewerben [564].
Linebarger (C. E.), Koagulierungsgeschwindigkeit kolloidaler Lsgg. 6.
Ling (A. R.), Malz 72.
Lingg (F.) siehe: Buchner (E.).
Linke (Th.), Filtrierapp. 1228*.
Linkmeyer (G.), Materialträger 590*.
Lintner (C. J.), Grundriſs d. Bierbrauerei [155]. — Best. d. Stärkemehlgehaltes in Cerealien 644. — Best. der Bitterstoffe im Hopfen 684. — siehe: Barth (G.),
Linton (L. A.) s.: Peckham (S. F.)
Lipp (A.), Lehrbuch d. Chemie u. Mineralogie [653].
List (R.) und Stein (M.), Die isomeren Chloride d. o-Sulfobenzoës. 331.
Littmann (S.), Volum. Citratmethode zur Best. d. Phosphors. 677.
Liversidge (A.), Krystallisiertes Kohlenoxyd 83. — Korrosion d. Aluminiums 85.
Lloyd (J. U.), Proben für schwarzen u. weiſsen Senfsamen 944.
Locher (C.) s.: Kehrmann (F.).
Locke (J.), Einw. v. Schwefelwasserstoff auf Vanadate 172. — Das periodische System 573.
Locke (J.) u. Austell (A.), Einw. von Schwefel auf metallisches Natrium 625.
Locke (J.) u. Edwards (G. H.), Verbb. d. dreiwertigen Vanadiums 627.
Loeb (J.), Physiol. Wirkung v. Alkalien u. Säuren 1271.
Löb (W.), Elektrosynthese d. Anhydro-p-amidobenzylalkohols 773.
Loeb (W.), Elektrosynthese gemischter Azokörper 810.
Loeblich (J.) u. (O.), Verarbeitung des Ablaufes vom ersten Prod. 879*.
Loebinger (W.), Desinfektion mit Formaldehyd 998*.
Löndahl (H.), Schwefelwasserstoffapp. mit mehreren Hähnen 241.
Löster (H.) siehe: Zulkowski (K.).
Loew (O.), Vertretbarkeit v. Kaliumsalzen durch Rubidiumsalze bei niederen Pilzen 41. — Giftwirkung einiger Derivv. des Hydrazins 119. — Siehe: Susuki (U.).
v. Loewenhaupt (V. C.), Die dem Cinchonin isomeren Basen 984.

Loewenthal (R.), Die Färberei d. Spinnfasern [316].
Loewi (O.), Das harnstoffbildende Ferment der Leber 725.
Lohnstein (Th.), Ein neues Gärungssaccharometer 991.
Longi (A.), Best. d. Schwefels im Leuchtgas 811. — Analyse organischer S- und halogenhaltiger Verbb. 1217.
Longi (A.) u. Bonavia (L.), Einw. v. Kaliumpermanganat und von Natriumsuperoxyd auf d. Säuren d. Schwefels u. Jods 255. — Best. v. Schwefel und Jod 310. — Trennung d. Dithions. v. d. anderen Säuren d. Schwefels 310.
Longshaw (J.), App. zum Auslaugen od. Lösen v. Stoffen 461*.
Lorenz (R.), Der elektrische Lichtbogen im Dienste d. chem. Industrie 832.
Lorenzen (F.) siehe: Curtius (Th.).
Losseau (L.), Prüfung v. Textilstoffen 614.
Lottermoser (L.), Kolloidales Quecksilber 470.
Lottermoser (A.) und v. Meyer (E.), Kolloidales Silber 626.
Lovisato (D.), Neue Mineralspezies 128.
Lowry (T. M.), Stereoisomere Derivv. d. Camphers 209. 432.
Lubarski (E.), Unters. d. fl. SS. d. Robbenfettes 273.
Lucas (E. W.), Practical Pharmacy [1038].
Lucas (M.), Best. d. Sauerstoffs im Kupfer 868. — Kolorimetrische Best. d. Kupfers 989. — Trennung d. Kupfers und Antimons 990.
Lucchesi (A.), siehe: Antony (U.).
Luchaire (H. L. A.) siehe de Résener (P. H. F.).
Ludwig (E.), Nickelgeschirre im Haushalte 57.
Ludwig (E.) u. v. Zeynek (R.), Chem. Unters. d. Mineralquellen v. Levico 452.
Lüdike (J.), Handstreichmaschine mit zerlegbarer Form 463*.
Luehn (F.), siehe: Michael (A.).
Luff (G.), Calciumcitrat-Kupferoxyd zur Best. reduzierender Zuckerarten 393. — Auffindung stöchiometr. Beziehungen bei d. gewichtsanalytischen Zuckerbest. 688.
Luggin (H.), Theorie d. Wassergasprozesses 1295.
Lugol (P.), Cours élémentaire de Chimie [155].
Lumia (C.), Diffusion d. Enzyme in d. Samen d. Enzyms 1028.
Lumière Frères u. Seyewetz, Einw. d. Ammoniumpersulfats auf Silber 234.
Lumsden (J. S.), siehe: Walker (J.).
Lunge, Abwässer der Ammoniaksodafabriken 446.
Lunge (G.), Abwässer d. Ammoniaksodafarikation 54.
Luppe (R.), siehe: v. Miller (W.).
Lusini (V.), Biolog. u. toxische Wirkung d. methylierten Xanthine 1215.
Lusson (F.), siehe: Rocques (X.).
Luther (R.), Berichtigung 244. — Knallgasdissociation d. W. 326. — Elektrode dritter Art 1160.
Lutz (M.) u. Pschorr (G.), Einrichtung zum Darren v. Malz 687*.
Lutze u. Heimann, Extraktionsapp. 460*.
Lux (M.), siehe: Erlenmeyer jr. (E.).

Maafs (E.) und Wolffenstein (R.), Aminoaldehyde 1251.
Mabery (Ch. F.), Ungenauigkeiten bei d. Best. d. Kohlenstoffs u. Wasserstoffs durch Verbrennung 503.
Macallum (A. B.), Nachw. u. Lokalisation d. Phosphors in tierischen u. pflanzlichen Geweben 582.
Mac Cay (L. W.), Rk. zw. Natriumarsenit u. -thiosulfat 1197.
Mac Clure (C.), Ein in d. Milch gefundener Bacillus 549.
Mac Crae (J.), siehe: Frankland (P.).
Macdonald (A.), Bleiweifsfarben 463*.
Macé (P. Ph. H.), Darst. eines Acetylen-Wasserstoffgemisches 741*.
Mac Gahie (F. H.) und Schüpphaus (R. Ch.), Durchbohrtes Pulverkorn 592*.
Mac Gill (A.), Kondensierte Milch 56.
Mac Gregor (J. G.) u. Archibald (E. H.), Berechnung d. Leitungsfähigkeit wss. Lsgg., welche zwei Elektrolyte ohne gemeinschaftliches Ion enthalten 745.
Mach (E.), Grundrifs d. Physik [877].
Mac Intosh (D.), Normalelemente 162. — Überführungszahl des Wasserstoffs 250.
Macintyre (A. E.), siehe: Duden (P.).
Mac Kay (T. C.), Berechnung d. Leitfähigkeit wss. Lsgg., welche d. Chloride von Natrium und Barium enthalten 244. 745.
Maercker, Thomasmehlanalyse 872. — Die zulässige Menge Perchlorat im Chilesalpeter 935.
Märcker (M.), Zuckerrübendüngungsvers. 122. — Stickstoffwirkung d. frischen u. älteren Stalldüngers 223. — Nachwirkg. eines Stalldüngers, welcher bei d. ersten Ernte keine Stickstoffwirkg. zeigte 223. — Siehe: Steffeck (H.).
Märcker (M.) u. Steffeck (H.), Wirkg. d. Impfung mit d. Nobbe'schen Nitragin auf d. Wachstum verschiedener Leguminosen 938.
Mahon (R. W.), Phosphorbest. in Stahl 313.
Maitre (E.), Goldbronze d. Silberdruckfarbe 1109*.
Majorana (Q.), Darst. v. Diamant 1065.

Malard (G.), Extraktion v. Pottasche aus roher Wolle 741*.
Malbot (H.), Weifswein v. Mitidja 149.
Malfatti (H.), App. z. Extraktion gröfserer Flüssigkeitsmengen mit Äther 402.
Mallet (E.), siehe: Ullmann (F.).
Malmberg (E.), Kupfercyantircyanidammoniak 330.
Malo (L.), L'Asphalte [398].
Manchot (W.), Oxytriazolcarbons. und Oxytriazol 1050.
Manchot (W.), siehe: Thiele (J.).
Mancuso-Lima (G.), Verfälschungen d. Orangenöles u. d. Bergamottöles im Terpentinöl 585.
Manhattan Concentrator Company, Scheidevorrichtung 789*.
Mann (J. D.), Forensic Medicine and Toxicology [398].
Mansfeld (M.), Beurteilung von Kognak 514.
Mansier (M.), Bereitung d. Chloroformw. 372.
Maquenne (L.), Änderungen der Zus., welche ölhaltige Samen im Verlaufe d. Keimens erfahren 1181.
Marboutin (F.) u. Molinié (M.), Volum. Best. d. gebundenen Schwefels. 603.
Marboutin (F.) und Pécoul (A.), Erlangung synchronistischer Gasströme 1113.
Marchlewski (L.) u. Radcliffe (L. G.), Konst. von Indikan 203. — Indigotin 814.
Marchlewski (L. P.), Wilson (E. S.) u. Steward (E.), Darst. eines braunen beizenfärbenden Farbstoffes aus Gossypol 838*. — Darst. brauner beizenfärbender Farbstoffe aus Gossypol u. Nitrosoverbb. 949*.
Marckwald (E.), Vernichtung d. Rübennematode 739*.
Marckwald (W.), Hydrazine und Azoverbb. in d. Pyridinreihe 1133.
Marckwald (W.) und Frahne (H. H.), Oxysulfonss. u. Sultone 488.
Margules (M.), Auflsg. v. Platin u. Gold in Elektrolyten 411.
Markfeld (O.), Äthylentriamidonaphtalin u. seine Acetylverb. 109.
Markownikoff (W.), p-Pseudopropylnaphtens. 575. — Cyklische Verbb. aus d. Reihe d. Hexamethylens 576. 578. — Derivv. der Naphten- oder Cyklohexanreihe 972.
Markownikoff (W.) u. Suboff (P. W.), Verbrennungswärme des Hexanaphtens 580.
Markwald (E.), Gefäfs für elektrische Sammler 461*.
Martens (A.) und Holde (D.), Flammpunktsbest. von hochsiedenden Erdöldestillaten 652.
Martin (F.), Die Goldfelder Australiens u. Afrikas [1088].
Martin (M.), Grubengerbung 741*.
Martindale (W. H.), Corydalin 114. 374.
Martini, s. Kaehler (M.).
Martinotti (F.), Best. d. Phosphorsäureanhydrids 132.
Martz (F.), Best. d. Trypsins im Blut 137.
Maschinenbau-Anstalt „Humboldt", Filterschieber 76*. — Trockenturm 614*.
Maschinenfabrik Baum, Behälter zur Aufnahme zu entwässernder Kohle 908*.
Maschinenfabrik Grevenbroich, Filtration v. Zuckersäften 459*.
Mason (W. P.), Bakterienzähler 549.
Massol (G.), Äthylmalons. 15. — Isoamylmalons. 957.
Masson (Ch.) u. Tillière (Ch.), Darst. v. Borax 880*.
Mastbaum (H.), Das Glühen d. auf einem Papierfilter befindlichen phosphorsauren Ammonmagnesiums 903.
Matcovich (A.), siehe: Pinnow (J.).
Matheson (W. J.) & Co., Darst. v. Acetanilid od. d. Acettoluide 743*.
Mathews (A.), siehe: Kossel (A.).
Mathews (J. A.), Review and Bibliography of the Metallic Carbides [835]. — Einw. organ. SS. auf Nitrile 858.
Matis (M.), siehe: Kehrmann (F.).
Matthaiopoulos (G.), Monochloracetoxim $CH_2Cl(:N.OH).CH_3$ 1012.
Matthes (H.), s. Knorr (L.).
Matthews (F. E.), Derivv. des Benzophenons 297.
Matuschek (J.), Filtrierverfahren bei d. Best. d. Kohlenstoffes im Roheisen 318.
Maurice (P.), Zentrifugalwaschapp. 76*.
Maxwell (W.), Verdampfung u. Pflanzenausdünstung 501.
May, Explosion von Acetylenkupfer 1082.
May (L.), Filter 457*. — Filter mit Prellkörper 1228*.
Mayer (K. J.), Hydraulische Setzmaschine 76*.
Mayrhofer (J.), Ranzige Butter u. Nachw. von Formaldehyd in der Butter 644. — Siehe: Fresenius (W.).
Mazhar (K.), Die Reagenzien auf Cottonöl 795.
Meade (R. K.), Neue volum. Methode z. Best. v. Kupfer 794.
Mebert (E.), Dijodacetylen 552.
Mecke u. Wimmer, Ein strychninähnliches Leichenalkaloid 111.
Medicus (L.), Einleitung in d. chem. Analyse [316].
Meihuizen (S. H.), s.: Aronstein (L.).
Meillère (G.), Titration d. Jodoforms 140.
Meineke (C.), Stand d. titrimetrischen Eisenbest. 558.
Meldrum (R.), Wirkg. v. W. u. Salzlsgg. auf Eisen 1119. — Organ. Substanz in

gebrannten Thonwaren 1145. — Wirkg. v. W. auf Cu u. Pb 1277.
Mele (B.), Contributo allo studio delle analisi chimiche delle Acque Patabili [1038].
Melikoff (P.) und Pissarjewski (L.), Hyperoxyde 1193. — Ammoniumhyperoxyd 884. 1197. — Überuran. und ihre Salze 265. — Salze d. Überwolframs. u. Übermolybdäns. 884. — Permolybdate 1006.
Mellinghoff (F. W.), Umfüllstutzen für fl. Kohlens. 789*.
Melzer (H.), Forensische Chemie 386.
Menschutkin (B. N.), Bildg. v. Dimethylanilin 478. — Salze d. Methyl- und Dimethylanilins 479. — Siedepunktsregelmäfsigkeiten isomerer Grenzverbb. 467. — Benzolring 182. 476.
Mereschkowsky (S.), Darst. von Reinkulturen v. Mikroorganismen 76*.
Merigold (B. S.), s.: Richards (Th. W.).
Metschnikoff (E.), Einfl. d. Organismus auf d. Toxine 59.
Metzke (H.), Darst. v. künstl. Skorodit 126.
Metzner (H.) u. Vorlaender (D.), Vork. v. Ketopentamethylen 475.
Metzner (R.), Atomgew. d. Tellurs 255. — Kupferselenat 328. — Verbb. des Selens u. Tellurs 959.
Meunier (J.), siehe: Couriot (H.).
Meunier (S.), Entstehung v. Phosphoritlagern 1071.
Meusel (E.), Darf wissenschaftl. Raumchemie noch weiter das Raummafs ignorieren? [316].
Meyer siehe: Chem. Fabrik Grünau.
Meyer (E.), Schwefelwasserstoff im Blute 1182.
v. Meyer (E.), s.: Lottermoser (A.).
Meyer (F.), Toxizität d. Urins 119.
Meyer (H.), siehe: Herzig (J.).
Meyer (J.), Dreifarbendruck für Farbenfilter 521*.
Meyer (R.), Entwickelung v. Sauerstoffgas bei Reduktionen 169. — Umlagerung d. Butters. in Isobutters. 176. — Darst. v. Briketts 464*. — Jahrbuch d. Chemie [564]. — Beziehungen zwischen Farbe u. Konst. organ. Verbb. 847. 913. 914.
Meyer (R.) u. Friedland (L.), Phtaleïngruppe 334.
Meyerhoffer (W.), App. zur Vornahme v. chem. Operationen in einem beliebigen Gas 570. — Extrahieren v. Chlorkalium od. Kaliumsulfat 739*.
Meyerhoffer (W.), siehe: van't Hoff (J. H.).
Meyerhoffer (W.) u. Saunders (A. P.), Neuer Fixpunkt für Thermometervorschlag 1158.
Michael (A.), Luehn (F.) und Higbee (H. H.), Bildg. v. Imido-1,2-diazolderivv. 197.
Michaelis (A.) u. Kerkhof (W.), Salolo-phosphins. 823.
Michailenko (J.), Einw. v. Zink auf ein Gemisch v. Bromisobuttersäureester u. Ameisensäureester 885.
Michel (Ch.), Gerbtrommeln 1000*.
Mijers (J.), Natur semipermeabler Scheidewände 247.
Milch (L.), Granitische Gesteine d. Riesengebirges 1143.
Miller (F. W.), s.: Baskerville (Ch.); siehe: Venable (F. P.).
Miller (H. K.), Elektrische Störung beim Wägen 241.
v. Miller (W.) u. Plöchl (J.), Verh. von substituierten Aminonitrilen gg. aromatische Aldehyde 1253. — Einw. von Zimmtaldehyd auf Phenyltoluidoacetonitril 1256.
v. Miller (W.), Plöchl (J.) und Bruhn (B.), Einw. v. Benzaldehyd auf Benzylidenanilin 1253.
v. Miller (W.), Plöchl (J.) und Gerngrofs (L.), Einw. v. Cuminol auf Benzylidenanilin 1254.
v. Miller (W.), Plöchl (J.) und Hamburger (J.), Kondensation d. Äthylidenanilins mit Benzaldehyd u. KCN 1255.
v. Miller (W.), Plöchl (J.) und Kollegorsky (W.), Kondensation d. Benzylidenmethylamins mit Benzaldehyd 1255.
v. Miller (W.), Plöchl (J.) u. Luppe (R.), Kondensationsprodd. d. Anhydroformaldehydanilins m. Benzaldehyd 1255.
v. Miller (W.), Plöchl (J.) u. Scheitz (P.), Einw. von Benzaldehyd auf Benzyliden-p-anisidin 1254.
v. Miller (W.), Plöchl (J.) u. Sieber (W.), Kondensation v. Anhydroformaldehyd-p-toluidin mit Benzaldehyd 1255.
Minet (A.), Théories de l'Electrolyse [155].
Minunni (G.), Jahrb. d. organ. Chemie [155].
Mitscherlich (A.), Beurteilung d. physikalischen Eigenschaften d. Ackerbodens mit Hilfe seiner Benetzungswärme 500.
Mitscherlich (E.), Das Verhältnis zwischen d. chem. Zus. u. d. Krystallform arsenik- u. phosphors. Salze [399].
Mittchell (G.), siehe: Grove (F. B.).
Mixter (W. G.), Elektrosynthese 844.
Mjöen (J. A.), Ausmittelung d. Alkaloide bei toxikologisch-chem. Untersa. 798.
Moehlau (R.), Aromatische Azomethinverbb. 807. — Neue Rk. d. p-Chinone u. d. p-chinoïden Verbb. 1015.
Moerner (K. Th.), Zinkfrage 981.
Moffatt (R. R.), Umkehrbares galvanisches Element 78*.
Mohr (E.), β-Diazopyridin und β-Diazoamidopyridin 1132. — S.: Curtius (Th.).

Mohr (E. C. J.), Gleichgewichtsstudien üb. d. System: W., Salmiak, Eisenchlorid 1079.
Moissan (H.), Darst. d. krystallisierten Calciums 261. — Calciumhydrür 408. — Calciumnitrid 960. — Analyse einiger technischer Proben von Calciumcarbid 988. — Eigenschaften d. Calciums 1116. — Darst. v. Lithiumammonium, Lithiumamid, Calciumammonium und Calciumamid 1241.
Moissan (H.) u. Deslandres (H.), Spektralanalytische Unterss. der atmosphärischen Luft 82.
Moitessier (J.), Verbb. d. Phenylhydrazins mit d. Haloidsalzen d. Erdalkalimetalle 1262.
Molinié (M.), siehe: Marboutin (F.).
Mond (L.), Ramsay (W.) und Shields (J.), Okklusion d. Wasserstoffs u. Sauerstoffs durch Palladium 173. — Abscheidung v. Nickel aus Nickelcarbonyl 1229*.
Mondeville, Hering, J., Kosmetik nach Heinrich de Monteville [398].
Mondolfo (G. H.), s.: Antony (U.).
Monhaupt (M.), Den Normalgeww. entsprechende Normalvolume 902.
Monnet u. Benda, Einw. d. Kohlens. auf Nitrophenolate 596.
Montemartini (C.), Best. d. Bors. 314. — Rk. zwischen Phosphor u. Salpeters. 625. — Einw. v. Chlor auf Isobutylessigs. 963.
Moody (G. T.), Normalsäurelsg. 638.
Moore (C. C.), Best. v. Kalium 64.
Moore (T. S.), siehe: Hewitt (J. T.).
v. Moraczewski (W.), Inhalt zweier ausgeschalteter Darmschlingen 46. — Verh. d. Vitellins in Magnesiamixtur 488.
Moreau, siehe: Cazeneuve (P.); siehe: Crolas (F.).
Moreigne (H.), Best. d. Stickstoffes im Harnstoff 793. 827. — Harnstickstoffverhältnis im Harn 1212. 1213.
Morel (A.), siehe: Cazeneuve (P.).
Morgan (G. T.), Einw. v. Formaldehyd auf Amine der Naphtalinreihe 209. 433.
Morishima (K.), Eiweifsstoff d. Weizenklebers 1102. — Schicksale d. Hämatineisens im Org. 1214.
Moritz, Weinstatistik für 1896. 1149.
Moritz (P.), siehe: Biedermann (W.).
Morley-Acetylene-Gas-Company, App. zur Darst. v. Acetylen 400*.
Morpurgo (G.) u. Brunner (A.), Nachw. d. Arsens in Teerfarbstoffen 505.
Morrell (R. S.) u. Crofts (J. M.), Einw. v. Ferrichlorid auf Ketonsäureester 14. — Acetessigester 14.
Morris (H. N.), Dämpfe aus erhitzter Schwefels. 144.
Morschheuser (A.), Teleskop-Filterrohr 615*.
Morse (H. N.) und Arbuckle (H. B.), Atomgew. d. Kadmiums 535.
Morse (H. N.) u. Reese (C. L.), Reduktion von Übermangans. durch Mangansuperoxyd 532.
Mosse (M.), Verh. d. Orthoforms im Organismus 550.
Mouneyrat (A.), Einw. v. Chlor auf Äthylenchlorid 174. 411. — Chlorierung d. Acetylens 174. — Darst. d. Acetylentetrachlorids 175. — Einw. v. Chlor auf Acetylentetrachlorid in Ggw. v. Aluminiumchlorid 175. — Einw. v. Aluminiumchlorid und Chlor auf Chloral 178. — Einw. v. Br auf Äthylbromid 272. — Einw. v. $AlCl_3$ auf Acetylentetrachlorid 272. — Einw. v. Br auf Acetylentetrachlorid 272. — Bromierende Einw. der Aluminiumbromids 411. — Einw. von Hexachloräthan auf Benzol 422. — Einw. v. Pentachloräthan u. Perchloräthan auf Benzol 422. — Einw. v. Brom auf Propylbromid 596. 963. — Einw. v. Brom auf Propylenbromid 968. — Einw. von Brom auf 1,1,2-Tribrompropan CH_2. $CHBr.CHBr_2$ und auf Tribromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$ 963.
Mouneyrat (A.) u. Pouret (Ch.), Einw. v. Brom auf Monochlorbenzol 973.
Mourelo (J. R.), Phosphoreszierende Gemische mit Strontiumsulfid 85. — Zus. d. phosphoreszierenden Strontiumsulfide 626. 749.
Moureu (Ch.), Äthanbrenzkatechin 30. 285. — Acetale d. Brenzkatechins 285. 857. — Dibrenzkatechinäthan 426. — Hydrolyse d. Äthandibrenzkatechins 596. — Glyoxalmononbrenzkatechualdehyd 634. — Allyl- und Propenylverbb. d. aromatischen Reihe 664. — Direkte Synthese d. Anisols u. Phenetols 773.
Mourlot, Krystallisation d. wasserfreien Sulfide v. Calcium u. Strontium 853.
M'ourlot (A.), Magnesiumsulfid 469.
Mrazec (L.) siehe: Duparc (L.).
Mügge (O.), Translationen u. verwandte Erscheinungen in Krystallen 123.
Müller (A.), Mischturbine mit Prellplatte für Saturationsgefäfse 879*.
Müller (Ch.), Schlagmaschine zur Herst. durchlochter Steine 999*.
Müller (E.), Eine neue Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe 241. — Absorption v. Benzol in W. u. Paraffinöl 456. — Pyrogene Zers. v. Gasöl, Phenol und Kreosot 835. — Dämpfen v. Kartoffeln 1040*. — Kontrolle seines Betriebes 1040*.
Müller (F.), Oberländer (S.), Fuchs (V. H.) u. Gompertz (S.), Gefahrlose Darst. v. Sprengstoffen aus nitrierten Teerbestandteilen 687*.
Müller (G.), Neue Laboratoriumsapparat 242.

Müller (H.), Nachgärung u. Umgärung v. Wein 147. — Anw. d. Schwefels zur Erzielung reiner Gärung 147.
Müller (J. A.), Synthetische Bildungsweise d. Kaliumcarbonylferrocyanids 88.
Müller (M.), siehe: Jannasch (P.).
Müller (O.), Verss. mit Ferrisulfat zur Abtötung d. denitrifizierenden Mikroorganismen d. Stallmistes 52.
Müller (P.), Trennung der Albumosen v. den Peptonen 1211.
Müller (W.), s.: Van't Hoff (J. H.).
Müller (W.), siehe: Willstätter (R.).
Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Physik u. Meteorologie [653].
Müller-Thurgau (H.), Darst. unvergorener u. alkoholfreier Obst- u. Traubenweine [1038].
Münsterberg (O.), Acetylenentwickler 655*. 999*.
Mulder (E.), Silberperoxynitrat u. ein Silberdioxyd 267.
Munk (J.), Nachweis v. Gallenfarbstoff im Harn 1284.
Murgatroyd (J.), Enthaaren von Fellen 1000*.
Murmann (E.), Ein neuer Tiegel 1001. — Best. d. Zinks u. Mangans als Sulfid 1035. — Analyse v. Schmiedeeisen 1282.
Murrill (P.), Gasdruckregulator 569.
Muspratt, Theoretische, praktische und analytische Chemie [835].
Muspratt (M.) u. Smith (E. S.), Desinfektion u. Desoderierung v. Abwässern mit Chlor 446.
Muthmann (W.), Eine zur Trennung v. Mineralgemischen geeignete schwere Fl. 449. — Bildg. von Methandisulfos. 472. — Wertigkeit d. Ceritmetalle 531.
Muthmann (W.) u. Nagel (W.), Permolybdate 269. 536. — Die niedrigste Oxydationsstufe d. Molybdäns 750.
Muthmann (W.) u. Rölig (H.), Trennung d. Ceritmetalle u. die Löslichkeit ihrer Sulfate in W. 408.
Muthmann (W.) u. Stützel (L.), Doppelthiosulfate v. Kupfer u. Kalium 410.
Muttelet (F.), Einw. v. m-Nitrobenzoylchlorid auf monosubstituierte o-diamine 287. — Amidoamidine 287. — Amidine 342. 580.

Nagel (W.), Wasserstoffsuperoxyd 625. — Siehe: Muthmann (W.).
Naphtali (M.), siehe: Jannasch (P.).
Nash (R. G.), Einschliefsen v. Milch in Flaschen u. dgl. beim Sterilisieren 1039*.
Nasini (R.), Anderlini (F.) u. Salvadori (R.), Das wahrscheinliche Vork. d. Coroniums und anderer neuerer Elemente in d. Gasen d. Solfatara di Pozzuoli u. d. Vesuvs 617.
Natcheff (C.), siehe: Kehrmann (F.)
Naumann (A.), Welche Grundlage ist für die Atomgewichtszahlen zu wählen. O = 16 oder H = 1? 8.
Naumann (C. F.), Elemente d. Mineralogie [1189].
Nef (J. U.), Formhydroxams. 1264.
De Negri (G.), Öl d. Bankoulnufs 493. — Öl der Paradiesnüsse 1291.
Negri (G. B.), Krystallographische Unters. einiger organ. Verbb. 628.
Neinhaus (J. W.), Koksofenthür 740*.
Neovius (O.), Das vermutliche Vork. eines bis jetzt unbekannten Stoffes in d. Atmosphäre 852.
Nerking (J.), Fettbest. in tierischen Geweben u. Fl. 947.
Nernst (W.), Jahrbuch d. Elektrochemie [564].
Nernst (W.) u. Schönflies (A.), Einführung in d. mathematische Behandlung d. Naturwissenschaften [155].
Neubauer u. Vogel, Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns [877].
Neudecker (J.), Schachtofen 79*.
Neuhauss (R.), Die Farbenphotographie nach Lippmann's Verfahren [316].
Neumann (A.), Nukleïnsubstanzen 1211.
Neumann (B.), Abscheidung d. Nickels durch Elektrolyse 828. — Best. d. Nickels im Nickelstahl 989.
Neumann (C.), Die elektrischen Kräfte [316].
Neumann (P.), Best. d. Phosphors als Phosphormolybdänsäureanhydrid 879.
Neurath (F.), siehe: Jolles (A.).
Newmann (F. H.), Derivv. d. Benzaldiacetophenons, namentlich das 1,2,4-Triphenylcyklopentan 924.
Newmann (J.), siehe: Elbs (K.).
Newth (G. S.), Manual of chemical Analysis [997].
Nicloux (M.), Bestimm. kleiner Mengen Kohlenoxyd in d. Luft 583.
Niehaus (H.), Schlammfilter 880*.
Nietzki (R.) u. Bernard (R.), Cedrirete 185.
Nietzki (R.) und Raillard (A.), Ammoniumverbb. 294.
Niewenglowski (G. H.), siehe: Clerc (L. P.).
Nilson (L. F.), Das Wiborgphosphat 223.
Nodon (A. L. C.) u. Bretonneau (L. A.), Elektro-kappillare Imprägnierung oder Färbung poröser Stoffe 259*.
Noel (C.), Durandeau (L.) u. Triadou (L.), Les Industries agricoles [155].
Noelting (E.) u. Bianchi, Azofarbstoffe d. 2-8-Naphtylaminsulfons. 1049.
Noelting (E.) und Filipkowski, 1,2,6-Derivv. d. Benzols 1015.

Noelting (E.) und Kuntz, Neue Klasse v. Farbstoffen 1049.
Noelting (E.) u. Paira, Die Isomeren d. Rhodamine 1049.
Noerdlinger (H.), Darst. einer Bakterienbeize für Gerberei 239*.
Noll (A.), Bildg. v. Lävulins. aus Nukleïnsäuren 723.
Noll (F.), siehe: Strasburger (E.).
Norris (J. F.), Selenhaltige Doppelsalze 279.
Norton (J. B. S.), Färbestoff einiger Borragineen 613.
Norton (J. T.), siehe: Gooch (F. A.).
Noyes (A. A.), Zuverlässigkeit d. mittels d. elektrischen Leitfähigkeit bestimmten Dissociationswerte 623. — Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung zweiioniger Elektrolyten mit lauten verschiedenen Ionen 1075.
Noyes (A. A.) u. Chapin (E. S.), Löslichkeit v. SS. in Salzen anderer SS. 1074.
Noyes (A. A.) u. Schwartz (D.), Löslichkeit d. Salze schwacher SS. in stärkere Säuren 1074. — Löslichkeit von zweiionigen Salzen schwacher SS. 1075.
Noyes (A. A.) u. Seidensticker (J.), Löslichkeit v. Jod in verdd. Kaliumjodidlagg. 1164.
Noyes (W. A.) und Shepherd (J. W.), Best. v. Methan, Kohlenoxyd u. Wasserstoff durch Explosion in d. technischen Gasanalyse 61.
Noyes (A. A.) u. Woodworth (E. H.), Prüfung d. Theorie d. Löslichkeitsbeeinflussung bei dreiionigen Salzen 247.
Nyssens, Rascher Nachweis von Perchlorat im Chilesalpeter 1281.

Oppenheimer (C.), Grundriſs d. organ. Chemie [877].
Oppenheimer (K.), Bleivergiftung 1279.
Opresçu (V.), Thermophile Bakterien 929.
O'Reilly (J. P.), Glimmer des Three Rock Mountain 1066.
Orth (E.), siehe: Dunbar.
Osborne (Th. B.) u. Campbell (G. F.), Proteïde d. Erbse 40. — Proteïde der Linse 40. — Proteïde d. Pferdebohne 363. — Proteïde d. Wicke 364. — Proteïde d. Erbse, Linse, Pferdebohne und Wicke 364. — Proteïde der Sojabohne 365.
Osmond (A. M. L.), Herst. von Blockeis 1228*.
Osmond (F.), Legierungen v. Eisen 93.
Ost (H.), Lehrbuch d. technischen Chemie [898].
Ostermann (F.), Messen d. Zugstärke v. Luft 997*.
Ostwald (W.), Das physik.-chem. Institut d. Universität Leipzig [156]. — Lehrbuch d. allgem. Chemie [885].
O'Sullivan (J.), Geschwindigkeit d. alkoholischen Gärung 454.
Otto (E.) & Co., Ebnen d. Kokskohle in Koksöfen 909*.
Otto (M.), Erzeugung elektrischer Entladungen 77*.
Otto (M.) u. Verley (A.), Überführung der C_6H_5-Gruppe aromatischer Kohlenstoffverbb. in d. Aldehydgruppe mittels Ozons 693*.
Otto (R.), Vergärung v. Heidelbeermosten 734. — Grundzüge d. Agrikulturchemie [877].

Obach (E. F. A.), Gutta Percha [156].
Oberländer (S.), siehe: Müller (F.).
Oechsner de Coninck, Ausscheidung v. Chloriden bei Rachitischen 550.
Oertel (H.), Ausscheidung des organisch gebundenen P im Harn 1214.
Oettel (F.), Elektrolyse v. Chlorcalciumlagg. 469.
Offret (A.), Krystallographische u. optische Unters. organ. Verbb. 9.
Ogg (A.), Das chem. Gleichgew. zwischen Amalgamen u. Lagg. 1077.
Ohlmüller, Flusverunreinigung 931.
Ohmann (O.), Verbrennung von Metallen 851.
Ohnemüller (F.), Unterglasurdruckverfahren 740*.
Oliveri-Tortorici (R.), Einw. v. Stickstofftetroxyd auf Nitrosophenole 202.
Olschewsky (W.), Vorrichtung zum Trocknen 461*.
O'Neal (E. A.), siehe: Howe (J. L.).
Onfroy (P.), Nachw. v. Gelatine in Schokolade 509.

Paal (C.), Glutinpeptonsalze 117. — Freie aromatische Sulfamine 195.
Pagès (J.), siehe: Impert (H.).
Pagnoul, Assimilierbarkeit des Ammoniak- u. Nitratstickstoffs durch d. Pflanze 224.
Paira, siehe: Noelting (E.).
Palmié (Ch. S.), Farbentube 912*.
Panebianco (R.), Doppelbrechung der Seide 736.
Pannwitz (G.), Filtration v. Oberflächenwasser in den deutschen Wasserwerken 600.
Pannwitz (K.), Nährwert des Soldatenbrotes [156].
Panormoff (A.), Das Globulin d. Hühnereiweiſses 358. — Albumine d. Hühnereiweiſses 487.
Paspasogli (G.), Nachw. v. Saccharose im Wein 991. — Charakteristische Rkk. d. Nickels u. Kobalts 991.
Paris (G.), Der gekochte Wein von den Abrussen 147. — S.: Borntträger (A.).
Parry (E. J.), Eucalyptusöl 1139.

Partheil (A.), Stand der Margarinefrage 601.
Partheil (A.) u. Amort (E.), Einw. von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid 89.
Pafsburg (E.), Messen des in Vakuumtrocknern verdampften W. 738*.
Passon (M.), Der in Wagner'scher Lsg. citratunlösl. Rest d. Thomasmehles 62. — Chem. Bodenunters. 673. — Best. d. Kalkes 679.
Pastureau, Verbb. d. Phenylhydrazins mit einigen Metallsalzen 987.
Paternò (E.) u. Alvisi (U.), Rkk. von Metallfluoriden 468. 749. — Rkk. von salzen u. Fluoroxysalzen 468. 749.
Patten (F. J.), Elektrisches Schmelzverf. 738*.
Paul (B. H.) und Cownley (A. J.), Absorption v. Kohlens. durch Magnesia 961.
Pauly (H.), Darst. künstl. Seide 911*.
Paweck, siehe: Knoevenagel (E.).
Paweck (H.), Zwei elektrolytische Zinkbestimmungen 872.
Pawlewski (B.), Allofluoresceïn 190. — Fluoreszenz d. Anthranils. 845.
Peachey (S. J.), siehe: Pope (W. J.).
Pearce (F.), siehe: Duparc (L.).
Pearson (M.), siehe: Thornton (A.).
v. Pechmann (H.), Diacetyl aus Acetaldehyd 761. — Diazomethan u. Nitrosoacylamine 1171.
v. Pechmann (H.) und Wolman (L.), Neue Bildungsweise d. Orcintricarbonsäureesters aus Acetondicarbons. 772.
Peck (E. S.), Ferrum reductum 1139.
Peckham (S. F.), Technische Analyse v. Asphalt 143.
Peckham (S. F.) u. Linton (L. A.), Erdpech v. Trinidad 1187.
Pécoul (A.), siehe: Marboutin (F.).
Pedersen (G.), siehe: Tschirch (A.).
Peerenboom, Verh. d. Formaldehyds im geschlossenen Raum und zu seiner Desinfektionswrkg. 931.
Peglion (V.), Mannitgärung d. Weine 442.
Pélabon (H.), Sur la Dissociation de l'Acide sélénhydrique [156]. — Einw. v. Wasserstoff auf Schwefelsilber 329. — Dissociation d. Selenwasserstoffs 621.
Pellat (H.), Verdampfung von Eisen bei gewöhnlicher Temperatur 88.
Penfield (S. L.) u. Foote (H. W.), Klinohedrit 127.
Perkin (A. G.), Bestandteile d. indischen Farbstoffes Waras 636. — Azobenzolderivv. einiger natürlicher gelber Farbstoffe 636.
Perkin (A. G.) u. Wood (P. J.), Gelbe Farbstoffe, die in verschiedenen Gerbstoffen vorhanden sind 365.
Perkin jr. (W. H.), siehe: Haworth (E.); siehe: Lees (F. H.).
Perkin jr. (W. H.) u. Sprankling (C. H. G.), Einw. v. Bromacetal auf Natriummalonsäureäthylester 16.
Perman (E. Ph.), Entweichen v. Ammoniak aus wss. Lsg. 257.
Pesci (L.), Organ. Quecksilberverbb. des Dimethyl-p-toluidins u. p-Toluidins 546. 928.
Petermann (A.), Fälschungen in Belgien 1062.
Petermann (E.), siehe: Zincke (Th.).
Peters (E.), Dreiherdflammofen 79*.
Peters (F.), Die angewandte Elektrochemie [316]. — Persulfate als Depolarisatoren 738*. — Oxydations- u. Reduktionsketten 321. — Zers. von W. durch Chromoxydulsalze 854.
Petren (K.), Vorkommen von Harns. im Blute 1105.
Petrenko-Kritschenko (P.), Tetrahydropyronverbb. 278.
v. Pettenkofer (M.) u. Hofer (B.), Kanalisation u. Entwässerung v. Ortschaften an Binnenseen [156].
v. Petzinger (J. F.), Das reformatorische Moment in d. Anschauungen des Tephrastus [997].
Pfeiffer (C.), Entfernen v. Rückständen aus Diffusionsgefäßen 1040*.
Pfeiffer (O.), Darst. v. reinem Silber 1005.
Pfeiffer (P.), siehe: Werner (A.).
Pfeiffer (Th.) und Lemmermann (O.), App. für gasanalytische Unters. 62. — Denitrifikationsvorgänge 121.
Philippe (L. A.), Filter 739*.
Phillips (F. C.), Schmiermittel für Glashähne 842. — Verk. v. Schwefelwasserstoff in d. natürl. Gasen v. Point Abino 902.
Phytian (J.), siehe: Bennet (F. F.).
Piccini (A.), Die Alaune d. Titansesquioxyds 536.
Piccinini (A.), Konst. u. Rkk. d. Basen, welche aus Indolen durch Methylierung entstehen 542. — Einw. einiger Alkyljodide auf das α-Methylindol 713. — Pentamethyldihydrochinolin 714. — Konstitution d. Hydrochinoline aus Indolen 715.
Piccinini (A.) u. Camozzi (G.), Verh. d. Dihydro-α-methylindols bei d. Reduktion mit Jodwasserstoffs. 714.
Piccoli (R.), siehe: Piutti (A.).
Pichard (P.), Nachw. d. Mangans in Mineralien, Pflanzen u. Tieren 381.
Pickard (R. H.), siehe: Thiele (J.).
Pictet (A.) u. Crépieux (P.), Hydrierung d. Nikotyrins 787. — Reduktion d. Nikotyrins 1060.
Pictet (R. P.), Reinigung von Acetylen 464*. — App. zur Darst. von Calciumcarbid 615*. — Darst. v. luftfreiem Acetylen 741*.

Pillet (L.), siehe: Charabot (E.).
Pillion (L.), siehe: Chesney (E.).
Piloty (O.), Aliphatische Nitrosoverbb. 474.
Piloty (O.) und Stock (A.), Monobromakroleïn u. Tribrompropionaldehyd 178.
Pinkus (S. N.), siehe: Hopkins (F. G.).
Pinner (A.), Verbb. v. Chloral mit Formaldehyd 759. — Repetitorium d. anorg. Chemie [1038].
Pinnow (J.) u. Matcovich (A.), Substitutionsregelmäfsigkeiten bei d. Bildg. v. Azofarbstoffen 1120.
Pion (L. J.), Contribution à l'étude chimique [997].
Piotti (A.) & Co., Erzeugung v. Leucht- u. Heizgas 1000*.
Pissarjewsky (L.), s.: Melikoff (P.).
Pitt (A. E.), siehe: Hewitt (J. T.).
Piutti (A.), Methylasparagin 762. — Einw. v. Ammoniak auf Citrakonsäureanhydrid 970. — Farbenrk. d. Holzes 990.
Piutti (A.) und Piccoli (R.), Einw. des Oxaldiäthylesters auf p-Amidophenol u. dessen Äther 29. 184. — Einw. v. Phtalsäureanhydrid auf p- u. m-Oxydiphenylamin 198.
Plancher (G.), Methylierung der Indole 297. 581. 713.
Plancher (G.) u. Bettinelli (D.), Konst. d. Basen, welche sich aus Indolen durch Einw. v. Jodalkylen bilden 548.
Plater-Syberg (H.), Elektrolytische Abscheidung d. Essigs. 1231*.
Plathan (A.), Formiate des Calciums, Strontiums, Bariums u. Bleies 1009.
Platner (G.), Hydrolytische und elektrolytische Dissociation 5. — Theorie und Konstruktion galvanischer Elemente 1041.
Plöchl (J.), siehe: v. Miller (W.).
Pluijm, siehe: Van der Pluijm.
Pocklington, Ammoniumamalgam 858.
Poda (H.), Trocknung des Kotes 499. — Kürbiskernöl 686.
Poda (H.) u. Prausnitz (W.), Weizen- u. Roggenbrot 448.
Poetter (H.), Ofen zum gleichmäfsigen Wärmen 79*.
Pohl (J.), Synthesenhemmung durch Diamine 551.
Polenske (E.), Carolinpulver 933.
Pollacci (E.), Analytischer Nachw. des Wismuts u. d. Chinins 386. — Corso di Chimica medico-farmaceutica [653].
Polacci, Wismutrk. 1220. — Thalleïochinrk. 1221.
Polenske (E.), Branntweinschärfen und Essenzen 1150.
Pollak (Ch.), Formierung von Sammelelektroden 616*. — Flüssigkeitskondensator 999*.
Pollak (K.), siehe: Donath (E.).
Polzeniusz (F.), Kalkgehalt des Bodens u. Nitrifikation 121.
Pommerehne (H.), Stickstoffwasserstoffsaure Salze organ. Basen 1194.
Ponsot (A.), Isotherme irreversible Umwandlungen eines Gemisches 406.
Ponzio (G.), siehe: Fileti (M.).
Ponzio (G.) u. de Gaspari (A.), Einw. v. salpetriger S. auf fette Ketone 965.
Ponzio (G.) und Prandi (O.), Das Acetylcaproyl 966.
Poole (H.), Best. von Fett u. verdautem Caseïn in Kinderfäces 1213.
Pope (W. J.), siehe: Kipping (F. S.).
Pope (W. J.) u. Peachey (S. J.), Spaltung von Tetrahydropapaverin in seine Komponenten 115.
Popper (M.), Oroselon u. Peucedanin 545.
Poquillon (F.), Analyse d. Knochensuperphosphate 312.
Portele (K.), Erkennung v. Obstwein 149.
Portier (P.), Oxydasen in der Tierreihe 669.
Portner (E.), siehe: Curtius (Th.).
Posner (C.), Nährpräparate 794.
Posner (Th.), Schütteltrichter 1002.
Pospischill (K. Th.), Die beiden stereoisomeren 1,3-Pentamethendicarbonss. 770.
Pouget, Sulfoantimonite der Erdalkalimetalle 829.
Poulenc (C.), Les Nouveautés chimiques pour 1898 [156].
Poulsson (E.), Aspidum spinulosum 1108.
Pouret (Ch.), siehe: Mouneyrat (A.).
Power (F. B.), Bestandteile von Podophyllum 553.
Prandi (O.), siehe: Ponzio (G.).
Pratt (J. H.), Anthophyllit, Enstatit und Beryll 227. — Ursprung des Korunds 554. — Siehe: Hidden (W. E.).
Prausnitz (W.), siehe: Poda (H.).
Pregl (F.), Derivv. d. Cholals. 495.
Prescott (A. B.), siehe: Gordin (H. M.).
Prescott (A. B.) und Gordin (H. M.), Best. d. Alkaloide als höhere Perjodide 861.
Preston (H. L.), San-Angelo-Meteorit 130.
Prevost, siehe: Thomas.
Přibram (R.) u. Glücksmann (C.), Zusammenhang zwischen Volumänderung u. d. spez. Drehungsvermögen aktiver Lsgg. 403. 404.
Prior (E.), Vereinbarungen betreffs der Unters. u. Beurteilung d. Bieres [1038]. — Acidität v. Malz, Malzwürze u. Bier 1148.
Prior (G. T.), Zirkelit 1066. — Siehe: Hussak (E.).
Procházka (L.), Vermeidung d. Kleistergehaltes d. Bierwürze 910*.
Proctor (H. R.), Leather industries Laboratory Book on analytical and experimental Methods [816].
Propfe (C. A.) & Co., Darst. v. Teig aus keimfähigen Körnerfrüchten 400*.

Propfe (H.), Destillationsverfahren für Sägemehl u. Teer 80*.
Proskauer (B.), siehe: Voges (O.).
Prud'homme (M.), Wollfärberei u. Konst. dieser Faser 518.
Prussia (L.), Merkuriomethacetin u. Merkurio-α-acetonaphtalid 928. — Quecksilberverbb. aus Diphenylamin 928. — Quecksilbercyanid 962.
Pschorr (G.), siehe: Lutz (M.).
Pschorr (R.), Neue Synthese v. α-Aminochinolinen 213.
Purdie (Th.) u. Lander (G. D.), Einw. v. Alkyljodiden auf Silbermalat u. Silberlaktat 14.
Purgotti (A.) u. Anelli (G.), Mineralw. d. K. Thermen v. S. Agnese 451.
Pursel (R. C.), s.: La Wall (Ch. H.).
Pyljajew (M.), Die Edelsteine [316].

Quintaine (E.), Lepsch (C.) u. Weil (G.), Übersiehen von Aluminium mit anderen Metallen 615*.

Rabaut (Ch.), Einw. v. Kupferchlorür auf d. Nitrile 859.
Rabe (P.), Synthese d. Phenanthrens und hydrierter Phenanthrenderivv. aus α-Naphtoës. 483.
Rabe (W. O.), siehe: Hofmann (K. A.).
Raciborski (M.), Leptomin 865.
Raczkowski, siehe: Bordas (F.).
Radcliffe (L. G.), s.: Marchlewski (L.).
Ragg (M.), Phosphorantimon u. Phosphorzinn 170.
Raikow (P. N.), Rosenöl 384.
Raillard (A.), siehe: Nietzki (R.).
Ramsay (W.), siehe: Mond (L.).
Ramsay (W.) u. Travers (M. W.), Ein neuer elementarer Bestandteil d. atmosphärischen Luft 81. — Neue Gase der atmosphärischen Luft 81. — Homogenität d. Heliums 170. — Begleiter d. Argons 624. 852.
Ramstedt (C. W.), App. zum Pasteurisieren u. Sterilisieren v. Fll. 400*.
Rancken (E.), Linienspektrum d. Schwefels 1004.
Ransom (J. H.), Reduktion v. Äthyl-o-nitrophenylcarbonat u. über o-Oxyphenylurethan 94.
Ransome (L.), Lavaströme v. Westhang d. Sierra Nevada 128.
Ranson's Sugar Process Lim., Entfärbung v. Zuckersaft 1040*.
Rapp (F.), siehe: Auwers (K.).
Rapp (R.), siehe: Buchner (E.).
Rappe, siehe: Rickmann.
Rathenau (W.) u. Suter (C.), Elektrolytische Gewinnung v. Alkali- u. Erdalkalimetallen 76*.
v. Raumer, Süfsweinanalyse 685.
v. Raumer (E.), Gewinnung d. Cholesterins u. Phytosterins 367.
Raydt (W.), Gewinnung von Kohlensäure 1228*.
Rayleigh, Natur der im Stickstoff aus Harnstoff enthaltenen Unreinheit 881.
Reber (B.), Schweizerische Beiträge zur Geschichte d. Pharmazie [399].
Rebuffat (O.), Konst. der hydraulischen Cemente 1146.
v. Reden (U.), siehe: Bülow (K.).
Redenz (P.), Antimonpentafluorid 328.
Redwood (J. J.), Lubricants, Oils and Greases [156]. — Die Mineralöle u. ihre Nebenprodd. [1038].
Rée (A.), siehe: Claus (W. H.).
Reeb (M.), Cheiranthin 1102.
Reese (Ch. L.), Petroleumeinschluſs in Quarzkrystallen 1142. — Siehe: Morse (H. N.).
Reese (H. M.), siehe: Jones (H. C.).
Reformatsky (S.), Einw. eines Gemisches von Zink und Monochloressigester auf Ameisensäureester 472. — α-α-Dimethyl-β-oxyglutars. 885.
Regelsberger, Aluminiumsulfid 263.
Regensburger (J.), Sprengstoffe aus Melasse 591*.
Reichard (C.), Einw. des metaarsenigsauren Natriums auf Metallsalze 883. — Maſsanalytische Best. d. Bleisuperoxyds 948.
Reik (R.), Scheidetrichter 243.
Reinsch (A.), Jahresber. d. chem. Untersuchungsamtes v. Altona vom 1|4. 1894 bis 31|3. 1898 560.
Reissert (A.), Geschichte u. Systematik d. Indigosynthesen [1038].
Reitter (H.), Reduktion der Akona zu Parakona. 1245.
Reitzenstein (F.), Konst. der Metallammoniaksalze 1196.
Renault (B.), Mikroorganismen d. Lignite 451.
de Rèsener (P. H. F.) und Luchaire (H. L. A.), Acetylenentwickler 999*.
Reuleaux (J.), siehe: Laughlin (A.).
Reuter (M.), siehe: Treadwell (F. P.).
Reverdin (F.), Neuere Farbstoffe 232. 1227.
Reychler (A.), s.: Goldschmidt (R.).
Rheinberg (J.), Entnahme gemessener Flüssigkeitsmengen 460*.
Rheingauer Dünger- u. Farbwerke Dr. Dietrich & Brockhues, Eine dem Linoleum ähnliche Masse 837*.
Rhodes (J. H.), siehe: Brunton (T. L.).
Richard, Ursprung d. Petroleums 1187.
Richards (Th. W.), Geschwindigkeit der Entwässerung krystallisierter Salze 250. — Tabelle d. Atomgeww. 530. — Übergangstemperatur d. Natriumsulfats 622.
Richards (Th. W.) u. Merigold (B. S.),

Cuprosammoniumbromide u. Cuprammoniumsulfocyanate 535.
Richardson (F. W.) u. Jaffé (A.), Glycerinbest. 135.
Richmond (H. D.), Berechnung des „Wasserzusatzes" bei verfälschter Milch 601.
Richter (M.), Mikrochem. Nachweis von Sperma 67.
Rickmann und Rappe, Herst. von borsauren Salzen 908*.
Rideal (S.), Practical organic Chemistry [653].
Riedel (J. D.), Darst. von Salicylacet-phenetidid 952*.
Riegel (M.) u. Rose (J. A.), Darst. von wasserl. Verbb. d. Caseïns 910*.
Riegler, Best. d. Phosphors. auf refraktometrischem Wege 313.
Riegler (E.), Best. d. Traubenzuckers 648.
v. Rigler (G.), Chem. u. bakteriologische Eigenschaften d. Donauw. 445.
Rijn, siehe: Van Rijn.
Rimbach (E.), Elektrolytische Best. des Kadmiums 382.
Rimini (E.), Rk. d. Acetons und Unterscheidung aliphatischer Amine 132. — Neue Farbenrk. d. Acetaldehyds 277.
Rissom (J.), siehe: Curtius (Th.).
Rivier (P.), De la Diazoréaction d'Ehrlich [1189].
Rizzo (N.), Die sogen. Phenylthiohydantoïnss. 296. — o-Phenylthiohydantoïns. 713.
Rjabinin (K.), Die Alkaloide [877].
Robellaz (F.), siehe: Cumenge (E.).
Roberts-Austen (W. C.), Überschmelzung v. Metallen u. Legierungen 572.
Robin (L.), Best. d. Nitrite in Wässern 312.
Robitschek, siehe: Zsigmondy (R.).
Rockström (A. L.), Pasteurisiergefäfse 878*.
Rocques (X.), Volumbest. des Acetaldehyds 1037.
Rocques (X.) u. Lusson (F.), Die fixen u. flüchtigen SS. in Branntweinen 231.
Rodger (J. W.) und Brame (J. S. S.), Optische Drehungen v. Methyl- u. Äthyltartrat 17.
Roeder (G.), siehe: Harries (C.).
Röhmann (F.), Stoffwechselversuche mit phosphorhaltigen u. phosphorfreien Eiweifskörpern 892. — Trypsinverdauung aus d. Caseïn entstehenden Prod. 892.
Rölig (H.), siehe: Muthmann (W.).
Roesler (A.), siehe: Rupe (H.).
Rötheli (E.), siehe: Gnehm (R.).
Rolffs & Co., Darst. echter dunkelblauer Färbungen auf gemischten Chromeisenbeizungen 688*.
Rolla (F.), Verh. v. Quecksilbersalzen im Magen 500.
Roloff (M.), Lichtwrkgg. 321.
Romijn (G.), Mikrochem. Auffindung des Magnesiums 506.
Rongger, siehe: Schulze (E.).
Roos (E.), Jodothyrin 46. 499.
Rosauer (O.), Best. des spez. Gew. des Lanolinum anhydricum u. Adeps lanae 875.
Roscoe (H. E.) und Harden (A.), Die Entstehung d. Dalton'schen Atomtheorie [564].
Roscoe (H. E.) u. Schorlemmer (C.), Ausführliches Lehrbuch d. Chemie [156].
Rose (J. A.), siehe: Riegel (M.).
Rosemann (R.), Retention von Harnbestandteilen im Körper 669.
Rosenboom (E.) und Grummach (L.), Die Kräfte d. Natur u. ihre Benutzung [316].
Rosenbusch (H.), Elemente d. Gesteinslehre [565].
Rosenheim (A.) und Koppel (J.), Kobaltoxydnitrite u. Kobaltnitrocyanverbb. 263.
Rosenheim (A.) und Steinhäuser (S.), Alkalithiosulfate d. Kupfers 534.
Rosenstein (W.), Einfl. d. Nahrung auf d. Zuckerausscheidung beim Kohlenoxyddiabetes 120.
Rosenthal (J.), Sauerstoffaufnahme und Sauerstoffverbrauch d. Säugetiere 870.
Rosing (J.), Vermahlen von Getreide zu Mehl 400*.
Rost (E.), Schicksale d. Gerbs. im tierischen Organismus 47.
Rot (W.), Justus v. Liebig [565].
Rota (A. G.), Analyse d. natürl. u. künstl. organ. Farbstoffe 384.
Rothmund (V.), Gegenseitige Löslichkeit v. Fll. u. d. kritische Lösungspunkt 578.
Rotten (M. M.), Darst. v. Cellulose 742*.
Roux (E.), Les Engrais et les Amendements [156].
Rovaart, siehe: Van de Rovaart.
Rowbotham (W.), Zweifl. Batterie 77*.
Rózycki, Best. d. Kohlenstoffs in Eisenhüttenprodd. 828.
Rubénovitsch (E.), Einw. von reinem Phosphorwasserstoff auf Kupfersulfat 627.
Rümpler, Filterpresse 75*. — Nichtzuckerstoffe d. Rüben [316].
Rüst (C.), siehe: Kehrmann (F.).
Ruff (O.), Verwandlung d. d-Glukons. in d-Arabinose 279.
Ruggeri (R.), siehe: (Tortelli) (M.).
Ruhemann (S.), B. v. α-α'-Dihydroxypyridin 110.
Rundqvist (C.), Allylsubstituierte Harnstoffe u. Thioharnstoffe 766.
Rung (E.), siehe: Bing (A.).
Ruoss, Volum. Analysen mit aliquoten Teilen d. Filtrats 602. — Volum. Best. d. Bleies, Kupfers, Eisens, Ferrocyankaliums, d. Dextrose u. d. Schwefels. 606.

Rupe (H.), Phenylhydrazinverbb. 428. — Cineols. 1055.
Rupe (H.) u. Heberlein (G.), Unsymmetrisches (α)-Phenylhydrazidoacetanilid 428.
Rupe (H.), Heberlein (G.) u. Roesler (A.), Unsymmetrisches Phenylhydrazidoacetamid 429. — Unsymmetrisches (α)-Phenylhydrazido-α-acetylphenylhydrazin 430.
Rupe (H.) u. Leontjeff (J.), Kondensation d. Nitrobenzaldehyde mit Gallacetophenon 1043.
Rupe (H.) u. Roesler (A.), α-Orthoamidobenzoylphenylhydrazin 431.
Rupe (H.) u. Vsétečka (J.), Unsymmetr. Phenylhydrazidoacet-p-amidodimethylanilin 430.
Rusting (N.), Alkaloidbest. 393. 905.
Ryan (H.), Amidoketone 818.
Rydlewski (N.), Verh. d. Rohzuckers beim Lagern 1147.

Sabanejeff (A.), Isomerie d. Salze des Ammoniums, Hydroxylamins u. Hydrazins 764. — Strukturisomerie bei anorg. Verbb. 881.
Sachs (F.), Bromierung alkylierter Phtalimide 35.
Saint-Hilaire (C.), Nitrochemische Rkk. 1217.
Saunders (A. P.), s.: Meyerhoffer (W.).
Salaskin (S.), B. v. Harnstoff in d. Leber d. Säugetiere aus Amidoss. d. Fettreihen 47. — Ammoniak in physiol. u. pathol. Hinsicht 724.
Salaskine (S. S.), Oxydation d. Urobilins in Uroroseïn 218.
Salazar i Quintana, Tratado de analisis quimica [156].
Saldaña (F.), Acetylenentwickler 399*.
Salenius (E. G. N.), Sterilisierapp. 1039*.
Salkowski (E.), Wirkg. d. Antiseptika auf Toxine 804.
Salomon (F.), Grundlagen eines neuen periodischen Systems d. chem. Elemente 164.
Salvadori (R.), siehe: Nasini (R.).
Sambuc, Best. d. Weinsteins 511.
Samoggia (M.), Unterss. über d. Hanf 1106.
Sampolo (S. P.), siehe: Brasseur (Ch. L. A.).
Samtleben (A.), Perhaloide 32.
Sand (H.), siehe: Bamberger (E.).
Sandelin (S. S.), Furbernsteins. 24.
Sander (K.), Pipette mit Verschluſs 842.
Sanderson (Th. C.), Darst. v. Bleiweiſs 589*.
Saunders (A. P.), s.: Van't Hoff (J. H.).
Sauveur (A.), Mikrostruktur d. Stahles 70. 71. 229.
Savoir (C.), Etude sur les Alcaloïdes d'origine microbienne [156].
Scarpitti (N.), Reagens v. Piutti auf Alkaloide 990.
Scaver (A.), siehe: Ballou (G. W.).
Schäfer, Lehrbuch der Milchwirtschaft [835]. — Analyse weinsäurehaltig. Rohmaterials 134.
Schäffer u. Budenberg, Kontrollapp. für Bierwürze 457*.
Schall (C.), Elektrolytische B. d. Dithiosulfide 1014. — Elektrolytische Zers. d. o-Nitrobenzoës. 1043.
Schaposchnikoff (W.), s.: Kehrmann (F.).
Schaposchnikoff (W. G.), Azoniumchromogene 919.
Scharizer (R.), Konstitut. u. Genese der natürl. Eisensulfate 899.
Scharmann (F.), Fadenspannungsregulator 590*.
Schattenstroh, Parfümierungsmittel d. Wassergases 1060.
Schaum (K.), Tautomerie d. Acetessigesters 757. — Energieumwandlung im galvanischen Element 913.
Scheider, siehe: Esser.
Scheitz (P.), siehe: v. Müller (W.).
v. Schele (K.), Praseodidym 531.
Schenck (H.), siehe: Strasburger (E.).
Schenck (R.), Die krystall. Fll. 850.
Schenke u. Engelmann, Darst. d. einseitig geschlossener Hohlkörper aus Celluloidröhren 463*.
Schieber (W.), Krystallwassergehalt des Manganosulfats 532.
Schiff (E.), Ablagerung v. Arsen in den Haaren 372.
Schiff (F.), siehe: Herzig (J.).
Schiff (R.), Die tautomeren Formen des α-Ketonsäureesters. 190. — Tautomere Formenpaare 192.
Schiff (R.) u. Gigli (L.), Einwirk. von Benzalanilin auf ungesättigte α-Oxysäureester 191.
Schiller Sohn (W.), Verzierungen auf Thonwaren 80*.
v. Schilling (R.), s.: Vorländer (D.).
Schimmel & Co., Citronellöl 984.
Schimper (A. F. W.), s.: Strasburger (E.).
Schirokich (J.), Reifen d. Käse 443.
Schjerning (H.), Best. d. verschiedenen Proteïnindividuen in Bierwürze 649.
Schlaepfer, Wenner u. Co., Weiſs- u. Buntätzen v. Parasnitranilinrot 911*.
Schleh (E.), Das W. u. der Kesselstein [156].
Schlickum (O.), Die Ausbildung d. Apothekerlehrlings [835].
Schliebs (C. W.) u. Co., Darst. nikotinfreien Tabaks 910*.
Schloesing fils (Th.), Die durch d. Gewässer d. Bodens gelöste Phosphors. 670.

Schlofsmann (A.), s.: Walther (R.).
Schmid (A.), Prüfung d. Fette auf Ranzidität 384.
Schmidt (A.), Reinigung teerige Prodd. enthaltender Bleiacetatlsg. 80*. — Asbest für d. Experimentalunterricht 851.
Schmidt (E.), Corydalisalkaloide 114. — Ammoniakverbb. d. Kupfercyanürcyanids 330. — Ketonbasen 629. — Gelsemins. 635. — Pseudoharnstoffe 765. — Kreatine versch. Ursprungs 1211.
Schmidt (G. C.), s.: Wiedemann (E.).
Schmidt (H.), Vorgänge beim Ranzigwerden 865.
Schmidt (H.) u. Landini (J.), Gerben in Trommeln 1000*.
Schmidt (K. E. F.), Experimentalvorlesgg. über Elektrotechnik [877].
Schmidt (O.), Farbsiebmaschine 837*.
Schmidt (R.), siehe: Tiemann (F.).
Schmidt (W.), siehe: Knorr (L.).
Schmitz (C), Salzwasserkühlrohrsystem 880*.
Schmitz (Gebr.), Härten von Weichgufsscheeren 79*.
Schmitz-Dumont (W.), siehe: Hefelmann (R.).
Schmoeger (M.), Das Glühen des auf einem Papierfilter befindlichen phosphorsauren Ammoniummagnesiums 379.
Schnee (P.), Temperofen 653*.
Schneegans, Best. d. Öles in d. Ölemulsionen 391.
Schneider, siehe: Stoermer (R.).
Schneider (H.), Darst. v. direktfärbenden Polyazofarbstoffen 877*.
Schneider (L.), Best. d. Bleies in Bleierzen 559.
Schneider (M.), Leitfaden der organ. Chemie [653].
Schneidewind (W.), Ein Düngerkonservierungsversuch 122. — Erhaltung des Stickstoffes im Stalldünger 223.
Schnitzspahn (K.), s.: Gatterman (L.).
Schönert (M.), Seifenstücke mit Einsatzkörper 1000*.
Schöning (M.), Torfpresse 740*. — Spindelpresse zum Entwässern von Torf 740*.
Schönflies (A.), siehe: Nernst (W.).
Schöpff (M.), siehe: Dennstedt (M.).
Scholtz (M.), Einw. v. o-Xylylenbromid auf primäre aromatische Amine 34. — Xylylendiaminbasen 336. — Anw. d. o-Xylylenbromids zur Charakterisierung v. Basen 337. — Bebeerin und Buxin 983.
Schop (P.), Handbuch der elektrischen Akkumulatoren [565].
Schoop (P.) u. Bendorf (H.), Vergleich. Darst. v. Akkumulatoren 1041.
Schorlemmer (C.), s.: Roscoe (H. E.).
Schreib (H.), Abwässer d. Ammoniaksodafabriken 445.
Schreiber u. Waldvogel, Albumosemilch 867.
Schreinemakers (F. A. H.), Gleichgew. im System: W., Benzoës. u. Bernsteinsäurenitril 325. — Gleichgewicht in den Systemen aus drei Bestandteilen 745. — Gleichgew. im System: W., Alkohol u. Bernsteinsäurenitril 849.
Schroeder van der Kolk (J. L. C.), Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbest. [877]. 902.
Schröder (A.), Abscheidung d. Erdalkaliverbb. aus W. 78*. — Regelung der Kohlensäurezufuhr zu Pflanzen 998*.
v. Schroeder (J.), Bewertung der Gerbmaterialien 143. — Gerbereichemie [565].
Schroeter (E.), Copsträger 590*.
Schroeter (G.), Einw. v. Acetylen auf rauchende Schwefels. 806. 1242. — Formhydroxams. 811.
Schrötter (H.), Albumosen 545.
Schrott-Fiechtl (H.), Genauigkeit des Zentrifugalfettbestimmungsapp. bei der Rahmunters. 389.
Schryver (S. B.), Camphers. 433.
Schuhfabrik Ennenda, Ruflé Sulzer u. Cie., Baschschwamm 741*.
Schulte im Hofe, (A.), Einfluſs des Darrens u. Lagerns d. Malzes auf die Ausbeute an Extrakt u. Maltose 74.
de Schulten (A.), Künstl. Darstell. von Periklas 789.
Schultgen (E.), s.: Kumpfmiller (A.).
Schulze (E.), Bestandteile d. Wollfettes 12. — Bildungsweise d. Asparagins in den Pflanzen 667. — Einfl. d. Kohlehydrate auf d. B. von Eiweiſsstoffen in d. Pflanzen 667.
Schulze (E.) u. Rongger, Spaltungsprodd. der aus Koniferensamen darstellbaren Proteïnstoffe 493.
Schulze (E.) u. Winterstein (E.), B. v. Ornithin 1209.
Schulz (F. N.), Bildungsweise d. Schwefels im Eiweiſs 116.
Schumacher (J.), Acetylenentwickler 1000*.
Schumburg, Zersetzungsprodd. d. Chloroforms bei Gaslicht 1012.
Schunck (C. A.), Photographische Unters. d. Absorptionsspektren von Chlorophyll 493.
Schupphaus (R. Ch.), siehe: Mac Gahie (F. H.).
Schuyten (M. C.), Doppelsalicylate von Metall u. Antipyrin 704. 888.
Schwager (J.), Verdichten v. Fil. mittels Rieselung 458*. — Gegenstromtrockenanlage 880*.
Schwartz (D.), siehe: Noyes (A. A.).
Schwartz (Y.) u. Vereinigte Zündwarenfabriken, A. G. Zanow, Darst. v. Leucht- oder Feuerwerkssätzen 592*.

Schwarz, siehe: Valentiner.
Schwarz (A.), Transportbänder 460*.
Schwarz (B.), siehe: Elbs (K.).
Schwarz (L.), Vol. Best. nitrierter Phenolderivv. 510.
de Schweinitz (E. A.), Meteorit v. Forsyth 1188.
de Schweinitz (E. A.) u. Dorset (M.), Mineralbestandteile d. Tuberkelbacillen 442.
Schweitzer (C.), Caffeïn- u. theobrominhaltige Glykoside in d. Pflanzen 217.
Schwidtal (G.), Siebrost 616*.
Schwinge (W.), Hämoglobingehalt und Zahl d. Blutkörperchen in d. verschiedenen Lebensaltern 1104.
Seckel (E.) u. Lampel (J.), Ausschmelzen v. Wachsmodellen 653*.
Seegen (F.), Ein in d. Leber neben Zucker und Glykogen vorhandenes Kohlehydrat 1183.
Seemann (J.), Reduzierende Substanzen aus Hühnereiweiß 1271.
Seidel (J.), Jodierungsprodd. aromatischer Alkohole, Aldehyde u. Säuren 477.
Seidel (O.), Benzoylderivv. des Acetonitrils 1201.
Seidensticker (J.), s.: Noyes (A. A.).
Seifert (W.), Verschwinden d. Salpeters. in Weinen 833. — Einw. v. antiseptisch wirkenden Stoffen auf Bakterien des Weines 1275.
Sell (W. J.) u. Dootson (F. W.), Einw. v. Glas auf Pyridin 111. — Chlorderivv. d. Pyridins 849.
Sellier (E.) und Vivien (A.), Best. der Gesamtacidität im Wein 873.
Sellier (G.), Kontinuierlicher Gasentwickelungsapp. 1.
Sembach (O.), Darst. v. Isolatoren 463*.
Semmler (F. W.), s.: Tiemann (F.).
Sempolowski (A.), Düngungsverss. mit Phosphorit- u. Thomasphosphatmehl 502.
Senkowski (M.), Einw. der Reduktionsmittel auf Chols. 367.
v. Senkowski (M.), Gerichtlich-chem. Ausmittelung d. pflanzlichen Gifte 897. — Veränderung d. Öls. bei jahrelangem Aufbewahren 704.
Sestini (F.), Stickstoffhaltige Verbb. im Torf u. im Erdreich 181. — Bildg. von Furfurol 182.
Seyda (A.), Gerichtlich-chem. Ausmittelung v. Alkaloiden in Leichen 1288.
Seyewetz, s.: Lumière Frères.
Seyffart (J.), Kesselhaus und Kalkofenkontrolle [565].
Seyffert (H.), Gerstenmalzdiastase 78. 1224. 1291.
Shedlock (W.), Gewinnen von Salz aus Soole 999*.
Sheldon (N. L.), siehe: Auwers (K.).
Shepherd (J. W.), s.: Noyes (W. A.).
Shields (J.), siehe: Mond (L.).
Shorey (E. C.), Verschlechterung von rohem Rohrzucker beim Transport oder beim Lagern 454.
Sidersky (D.), Kolorimetrische Best. des Invertzuckers 648.
Sieber (W.), s.: v. Miller (W.).
Siedentopf (O.), Elektrodenplatten 1228*.
Siegfeld (M.), Färbung d. Margarine mit Sesamöl 55. — Best. d. Reichert-Meißlschen Zahl 831.
Siegfried (M.), Dialysierapp. 569.
Sieglin (E.), Seifenzerkleinerungsmaschinen 1000*.
Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Elektrischer Ofen 615*.
Siemon (P.), Der physikalisch-chemische Unterricht in d. höheren Mädchenschule [816].
Siepermann (W.), s.: Goldberg (A.).
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).
da Silva, siehe: Ferreira.
Simand (F.), Aschebest. in Fetten 830.
Simoncelli (G.), Reagens v. Piutti auf Alkaloide 990.
Simonsen (E.), Spiritus aus Cellulose u. Holz 144. — Darst. v. Spiritus aus Sägespänen 1148.
Singer (L.), Best. d. Erstarrungspunktes v. Paraffinen d. Handels 563.
Sinnhold (H.), Lichesterina. 963. — Der Nikotingehalt dem Detailhandel entnommener Cigarren u. Rauchtabake 983.
Sjögren (H.), Boulangerit 1065. — Retzius 1067.
Skinner (S.), Dihydroxymaleïns., Dihydroxyfumars., Dihydroxyweins. und Tartrons. 17. 277.
Skraup (Z. H.), Cinchotin 115. — Acetylierung mit Zuhilfenahme v. Schwefels. 963.
Slagle (R. L.), Doppelhaloide des Zinns mit Anilin u. d. Toluidinen 1044.
Slawinski (K.), Pinglykole 543.
Slosse (A.), Rolle d. Elektrizität in den Lebenserscheinungen 421.
Slucki (A.), Wärmeaustauschvorrichtung 737*.
Smirnow, siehe: Zolcinski (J.).
Smith (C.), siehe: Cross (C. F.).
Smith (C. E.), Best. v. Wasserstoffsuperoxyd 314. — Best. der Nitrite 602. — Volum-Best. d. Formaldehyds 944.
Smith (E. F.) und Wallace (D. L.), Elektrolytische Bestst. 1216.
Smith (E. S.), siehe: Muspratt (M.).
Smith (K. E.), Prüfung v. Handelsproben v. Amylnitrit 373. — Wertbest. v. roher Carbols. 825.
Smith (W.), Neue Synthese d. Guajakols 31.
Smith (W. H.) u. Willis (W.), Elektrodenplatte für Akkumulatoren 880*.
Smythe (J. A.), siehe: Wallach (O.).

Snyder (H.), Humusbildg. durch Düngung 984.
Soch (C. A.), Benzil-o-carbons. 481.
Société anonyme belge pour la fabrication des Emaux-Aristiques, Glas-, Porzellan- und ähnliche Abfälle 999*.
Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Darst. v. substantiven Polyazofarbstoffen 588*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus Azoxyaminen 1150*. — Darst. substantiver Farbstoffe durch Kondensation von Nitroazo- mit Amidoazofarbstoffen 1152*. — Darst. von m-Amidobenzaldehyd-o-sulfos. 1227*.
Société anonyme des matières tannantes et colorantes, Gerbewalkfässer 741*.
Société Chimique des Usines du Rhône, Darst. v. Pyrocatechin-p-sulfos. 521*. — Darst. von o-Phtalaldehydsäure 524*.
Société chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet u. Cartier, Darst. v. Sulfochloriden d. Toluols 743*. — Darst. v. Chlorsubstitutionsprodd. des Toluols 800*. — Darst. blaugrüner Farbstoffe der Triphenylmethanreihe aus o-Phtalaldehyds. 1111*.
Société française de couleurs d'Anilin E. Ruch & Cie., s.: Gafsmann (Ch.).
Société les fils de A. Deutsch, Gasmaschinen 997*.
Söldner, siehe: Camerer.
Sohn (K. B.), Sesamölrk. u. Sesambutter 679.
Sohn (P. L.), Trennung v. Metallgemengen 739*.
Soldaini (A.) u. Berté (E.), Analyse v. Bergamottöl 997.
Solonina (W.), Einw. v. NOCl auf primäre Monamine 887. — Einw. v. NOCl auf sekundäre Amine 888.
Soltsien (P.), Polarisation d. Paraffinöles 455.
Solvay (E.), Rolle d. Elektrizität in den Lebenserscheinungen 421.
Son, siehe: Van Son.
Spaeth (E.), Unters. v. Butterschmalz u. v. anderen Fetten 391.
Specketer (H.), Eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode d. Halogene Chlor, Brom, Jod 309.
Sperber (J.), Photochemische Wirkg. d. Terpentinöles 1292.
Speyers (C. L.), Molekulargeww. einiger Kohlenstoffverbb. 466. — Molekulargeww. v. Fll. 466. 467. — Text-Book of Physical Chemistry [565]. — Osmotischer Druck 698.
Spica (M.), Verfälschung d. Sumach 608.
Spica (P.), Aqua aureliana v. Recovaro 451.
Spindler (O.), Volum. Best. d. Wismuts 584. 607. — Best. d. Jods in d. Wismutjodiden 941.
Spiro (K.) und Bruns (H.), Theorie der Desinfektion 1274.
Spitzer (W.), Die oxydativen Leistungen tierischer Gewebe 220. — Oxydierende u. reduzierende Eigenschaften von Geweben u. Gewebsäften 871.
Sprankling (C. H. G.), siehe: Perkin jr. (W. H.).
Sprengel (B.) & Co., Darst. von Hohlkörpern aus Zucker 878*.
Sprengstoff-A.-G. Carbonit, Darst. v. Nitroglycerinsprengstoffen 687*.
Spring (W.), Eisenhaltige Farben, sedimentäre Erdböden u. wahrscheinlicher Ursprung d. roten Felsen 224. — Eisenoxydtetrahydrat 268.
v. Stackelberg (E.), Lösungs- u. Verdünnungswärmen 575.
Stammer (K.), Jahresber. über d. Unterss. u. Fortschritte auf d. Gesamtgebiete d. Zuckerfabrikation [564].
Stanek (V.), Schwefelsalze 260.
Stanford (E. C. C.), Thyroglandin 1140.
Stange (P. H. G.), Vorrichtung zur Best. d. Fettgehaltes d. Milch 878*.
Staudenmaier (L.), Darst. d. Graphits. 258.
Stauwe (L.), siehe: Wedekind (E.).
Steffeck (H.), siehe: Maercker (M.).
Steffeck (H.) u. Maercker (M.), Stickstoffwrkg. verschiedener Gründüngungspflanzen 987. — Wrkg. einer Phosphorsäurevorratsdüngung 987.
Stein (M.), siehe: List (R.).
Steiner (E.), siehe: Hefelmann (R.).
Steinhäuser (S.), s.: Rosenheim (A.).
Steinitz (F.), Verh. phosphorhaltiger Eiweifskörper im Stoffwechsel 221.
Steinmann, Schnelle Analyse d. Milch 651.
Stephan (K.), Umwandlung v. Linalool in Terpineol vom Schmelzpunkt 35° 822.
Sterling Company Limited, Glühkörper 655*.
Sternberg (W.), Wrkg. d. Butters. auf β-Oxybutters. 47.
Stevenson (H. E.), s.: Hewitt (J. T.).
Steward (E.), s.: Marchlewski (L. P.).
Stewart (R. W.), siehe: Briggs (W.).
Stiehl (W.), Lemongrasöl 820.
Stiepel (K.), siehe: Herzfeld (A.).
Stift (A.), Polarisation v. Melassen und Osmosewässern 586.
Stock (A.), siehe: Piloty (O.).
Stockmeier, Ursache der Explosion bei der Bereitung d. Aluminiumbronsefarbe 1292.

Stockwell (B. M.), siehe: Young (G.).
Stoeckenius (O.) u. Krüger (O.), Einführung in d. Chemie [1189].
Stoermer (R.), Einw. v. salpetriger Säure auf sekundäre aromatische Amine 1094.
Stoermer (R.) und Dragendorff (K.), Einw. von Salpetrigsäuregas auf heterocyklische sekundäre Basen 1096.
Stoermer (R.) u. Hoffmann (P.), Einw. v. gasförmiger salpetriger Säure auf sekundäre Amine d. Benzolreihe 1095.
Stoermer (R.) u. Schneider, Bildung kondensierter Kerne mit Paraverkettung 1138.
Stohmann (F.), Die Milch- u. Molkereiprodd. [817].
Stoklasa (J.), Physiol. Bedeutung des Arsens im Pflanzenorganismus 43. — Alinit 443. — Verbreitung und biolog. Bedeutung d. Furfuroide im Boden 501. — Die physiol. Funktion d. Eisens im Organismus d. Pflanze 670. — Entstehung u. Umwandlung d. Lecithins i. d. Pflanze 722. — Vitalprozesse d. Denitrifikationsfermente 1274. — Gegenwärtiger Stand der Alinitfrage 1276.
Stone (W. E.) u. Wright (H. E.), Tabakdiastase 895.
Storch (V.), Unterscheidung v. pasteurisierter u. nicht pasteurisierter Milch 883. — Prüfung, ob Milch oder Rahm auf wenigstens 80° C. erhitzt worden war 933.
Stover (F. H.), Laboratoriumsnotizen 801.
Strasburger (E.), Noll (F.), Schenck (H.) u. Schimper (A. F. W.), Lehrbuch d. Botanik für Hochschulen [156].
Strauch (M.), Destillier- und Rektifizierapp. 878*.
Strauss, Einfl. d. verschiedenen Zuckerarten auf die Zuckerausscheidung beim Menschen 871.
Strauss (H.), Tropon 302.
Strecker (K.), siehe: Grawinkel (C.).
Street, Vervollkommnung der Explosivkörper 520.
Strindberg (A.), Typer och Prototyper inom Mineralkemien [1039].
Strobentz (R.) u. Fried (J.), Darst. v. Schwärze 1109*.
Strömholm (D.), Quecksilberhaloiddoppelsalze organ. Basen 970.
Stroesco (P. J.), Unterss. über d. Krystallformen v. Thymochinon- und Toluhydrochinonderivv. 270.
Struve (H.), Verbb. der Phosphors. mit Magnesia 854.
Strzyzowski (C.), siehe: Brunner (H.).
v. Stubenrauch (L.), Chem. Verh. und Nachweis des Jodoforms 1285.
Stützel (L.), siehe: Muthmann (W.).
Suais (E.), siehe: Ehrmann (E.).
Suboff (P. W.), s.: Markownikoff (W.).
Sudenburger Maschinenfabrik und Eisengiefserei, Mundstück f. Kolben- u. Schneckenpressen 591*.
Sudhoff (K.), Vers. einer Kritik d. Echtheit d. Paracelsischen Schriften [565].
Sundwik (E. E.), Psyllostearylalkohol 11. — Refraktion von Legg. 847. — Das Wachs d. Hummeln 1180. — Xanthinstoffe aus Harns. 1212.
Susset, Gebr., Darst. v. massiven u. gelochten Bausteinen aus Gips etc. 463*.
Susuki (U.) u. Loew (O.), Assimilation d. Nitrate in Dunkelheit durch Phanerogamen 722.
Suter (C.), siehe: Rathenau (W.).
Swan (J. N.), Doppelhaloide des Quecksilbers 1044.
Swarts (F.), Fluorderivv. d. Toluols 26. — Abänderung d. Verbrennungsmethode 305. — Dibromfluoressigs. 702.
Swaving (A. J.), Ranzige Butter 1278.
Swiatsky (W.), siehe: Bary (W. B.).
Swinton (R. S.), siehe: Umney (J. C.).
Symanski, Desinfektion v. Wohnräumen mit Formaldehyd 863.
Syniewski (V.), Verdampfungswärme einiger Fraktionen d. Erdöles v. Kleczanys 450.
Syniewski (W.), Lösliche Stärke 421.
Székely (S.), siehe: Liebermann (L.).

Tabariés de Grandsaignes (E.), Etude scientifique et juridique sur les Combustions spontanées [399].
Tacke u. Tollens (B.), Analysen verschiedener Torfarten 501.
Täuber (E.), siehe: Hantower (L.).
Tafel (J.), Reaktionsfähigkeit organ. Ammoniumsalze 34. 190. — Strychnin 718. — Siehe: Brendler (W.).
Takamine (J.), Best. d. diastatischen Vermögens 51.
Talbot (H. P.), siehe: Fay (H.).
Tambach (R.), Chemie des Jods in der Schilddrüse 218.
Tammann (G.), Krystallisationsgeschwindigkeit 326. — Dampfspannung v. krystallisierten Hydraten 1079.
Tanatar (S.), Perborate und ihre Konst. 171. — Metaphosphorss. 257.
Tanatar (S.) und Klimenko (B.), Salzbildg. in alkoholischer Lsg. 851.
Tancré, Bodenimpfung 222.
Tangl (F.) u. Weiser (J.), Fettbest. nach d. Liebermann'schen Verseifungsmethode 646.
Tapia (F. J.), Caparrapiöl 482.
Tauss (S.), siehe: Lilienfeld (M.).
Taverne (H. J.), Einw. d. Salpetrs. auf aromatische Amide 194.
Taylor (W. W.), Gefrierpunkt wss. Lsgg. d. mellithsauren Natriums 1164.
Teclu (N.), Magnetradiometer 1156.

Tendlau (B.), siehe: Lehmann (K. B.).
Tetmajer (L.), Resultate spezieller Untersuchungen d. hydraulischen Bindemittel [156].
Teudt (H.), Verh. v. atmosphärischer Luft u. Gasen bei 350–500° 167.
Thaddeeff, Best. d. Bors. als Borfluorkalium 314.
Thal (R.), Unterss. v. Kautschukleim 832. — Handelskreosote 1279. — Analyse d. Kautschukstoffes „Battist von Prof. Mosetig“ 1293.
Thalberg (A.), Propionaldol 418.
v. Than (C.), Eine Kompensationsmethode d. Gasometrie 306.
Thausing (J. E.), Die Theorie u. Praxis d. Malzbereitung u. Bierfabrikation [836].
Thayer (E. F.), Siedepunktskurve für Benzol u. Alkohol 467.
The Cor Thermo-Electric Company Ltd., Thermosäule 77*.
The Falk Manufacturing Company, Fahrbarer Cupolofen 462*.
Thelen (M.), siehe: Woerner (E.).
The Mudros Syndicate Lim., Extraktion od. Amalgamation v. Edelmetallen 909*.
The O. S. Kelly Comp., s.: Cadwgan (Th. C.).
The Refleetor Syndicate Lim., Hohlspiegel 1228*.
Théryc (Ch.), Galvanisches Element mit Brompentachlorid 615*.
The Textile Cleaning Comp. Lim., Entfetten v. Wolle, Baumwolle u. ähnlichen Materialien 911*.
The United Alcali Comp. Lim., Darst. v. Cyaniden aus Sulfocyaniden 837*.
Thibault (A.), siehe: de Bechi (G.).
Thiébaut (C.), Korkkleinplatte 688*.
Thiele (J.), Einw. v. Essigsäureanhydrid auf Chinon und Dibenzoylstyrol 31. — Amidoguanidin 1085. — Darst. d. Amidoguanidins 1091. — Guanidinsilber 1092. — Azo- u. Hydrazoverbb. des Tetrazols 1259.
Thiele (J.) u. Bailey (J.), Hydrazinderivv. d. Propions. 1260. — Einw. von Semicarbazid auf Formaldehyd 1262.
Thiele (J.) u. Barlow (W.), Kondensationsprodd. v. Amidoguanidin u. Semicarbazid mit Chinonen 1089.
Thiele (J.) u. Bihan (R.), Kondensationsprodd. d. Amidoguanidins mit aromatischen Aldehyden u. Ketonen 1088.
Thiele (J.) u. Dent (F.), Einw. v. Chloroform auf wss. Alkali 1170. — Urethane 1205.
Thiele (J.) und Dralle (E.), Kondensationsprodd. d. Amidoguanidins mit Aldehyden u. Ketonen d. Fettreihe 1085.
Thiele (J.) u. Manchot (W.), Derivv. des Triazols 1257.
Thiele (J.) und Pickard (R. H.), Umlagerung d. Benzalphenylhydrazons 93. — Indigooxim 98.
Thiele (J.) u. Uhlfelder (E.), Nitro- u. Amidobiurat 1247. — Nitro- u. Amidodicyanguanidin 1248.
Thies (B.), Hervorbringung v. Farbmustern auf Geweben 837*.
Thilmany (A.), Überziehen von Papier mit photographischer Emulsion 1230*.
Thomas & Prevost, Mercerisieren vegetabilischer Fasern 1110*.
Thomas (V.), Absorption von Stickoxyd durch Ferrosalze 82. — Halogensalze d. Bleies 88. 329. — Chlorierende Einw. d. Eisenchlorids in die aromatische Reihe 182. — Austausch der Halogene untereinander in d. aromatischen Reihe 476. — Gemischte Halogensalze d. Bleies 533.
Thompson (G. F.), Acetylene Gas [836].
Thoms (H.), Prüfung des Wismutsubnitrats 59. — Kolapräparat 59. — Morphinbest. im Opium 136. — Perubalsam 1030. — Die chemischen Bestandteile d. Korkes 1102.
Thoms (H.) u. Wentzel (M.), Mandragorin 787.
Thorn (F. S.) u. Hoddle (Ch.), Acetylenentwickler 999*.
Thornton (A.) u. Pearson (M.), Notes on volumetric Analysis [653].
Thresh (J. C.), A simple Method of Water Analysis [877].
Thual (J. M.), siehe: Bernard (F.).
Thudichum (G.), s.: Dibdin (W. J.).
Tichvinsky (M.), s.: Kehrmann (F.).
Tiemann (F.), Veilchenketone 98. 347. 481. 1269. — Zerlegung d. Jonons in α- u. β-Jonen 106. — Semicarbazone d. α-Jonons 433. — Jonon aus Lemongrasöl 860.
Tiemann (F.) und Schmidt (R.), Isogeraniums. 107.
Tiemann (F.) u. Semmler (F. W.), ω-, bezw. ∂-dimethyllävulins. 856.
Tiemann (H.), Zus. d. Kolostrums 724. — Untersuchungsmethoden der Milch [1039].
Tieze (O.), Krystallographische Unters. einiger organ. Verbb. 1080.
Tilden (W. A.), Chem. Elemente in Beziehung zur Wärme 406.
Tillière (Ch.), siehe: Masson (Ch.).
Todeschini (G.). Einw. v. Formaldehyd auf Blutflecke 1289.
Toepfer (P. G.), Malzdarrböden 1040*.
Tolf (R.), Einw. d. freien Humusss. auf d. Keimungsprozefs 1104.
Tollens (B.), Vergärung d. aus Holz bereiteten Zuckerfil. 440. — Kohlehydrate d. Malzes 967. 1012.
Tollens (B.), siehe: Tacke.

Tommasi (D.), Thermisches Gleichgew. bei d. Elektrolyse 168.
Tommasi (T.), Prinzip d. gröfsten Arbeit 248.
Tornöe (C.), Spektrometer 592*.
Torrey (H. A.), Allocaffeïn 808.
Torrey (H. A.), siehe: Jackson (C. L.).
Tortelli (M.) u. Ruggeri (R.), Nachw. v. Cottonöl in Olivenöl 134. — Nachw. v. Baumwollsamen-, Sesam- u. Erdnufsöl im Olivenöl 642.
Tralls (L.), Trockenvorrichtung 738*.
Traube (H.), Krystallform einiger Diisonitraminester 173. — Optisches Drehungsvermögen v. Körpern im krystallisierten u. amorphen Zustande 246.
Traube (J.), Verdampfungswärmen einiger Elemente und ihr Molekulargew. im fl. Zustande 324. — Molekulargewichtsbest. fester Stoffe 7. — Eigenschaften aromatischer o-Oxyverbb. 334.
Travers (M. W.), siehe: Ramsay (W.).
Treadwell (F. P.) u. Reuter (M.), Löslichkeit d. Dicarbonate d. Calciums u. Magnesiums 261.
Treubert (F.), siehe: Vanino (L.).
Treumann (J.), Rostschutzmittel 946.
Triadou (L.), siehe: Noel (C.).
Trillat (A.), Nachw. u. Best. d. Methylalkohols im Äthylalkohol 585. — Nachweis u. Best. der Gelatine 1288.
Trillat siehe: Adrian.
Troeger (J.), siehe: Beckurts (H.).
Troeger (J.) u. Ewers (E.), Elektrolyse der Natriumsalze halogensubstituierter Fettss. 801.
Troeger (J.) u. Hornung (V.), Derivv. d. symmetrischen Triazins 295.
Troili-Petersson (G.), Kohlensäurebest. 942.
Troost (L.), Siedetemperatur d. flüssigen Ozons 254.
Truffant (G.), siehe: Hébert (A.).
Tschirch (A.), Sekrete 118. — Oxymethylanthrachinone 211. — Theorie d. organischen Abführmittel 303.
Tschirch (A.) u. Halbey, Olibanum 985.
Tschirch (A.) und Pedersen (G.), Aloë 118.
Tschirner (F.), siehe: Bamberger (E.).
Tschúgaeff (L.), Optische Aktivität 404. — Einfluſs d. Association d. Fll. auf d. optische Drehungsvermögen derselben 1160.
Tümpel (R.), Anleitung zur organischen (Mineral-) Analyse [877].
Turner (H. W.), Californische Mineralien u. Gesteine 226. — Geologie d. Sierra Nevada 1068.
Turner (J.) & Co., Lim., Verb. v. Piperidin u. Guajakol 836*.
Turner (W.), Bearbeiten v. Häuten und Fellen 1000*.
Tuxen (C. F. A.), Einfl. d. perennierenden Gräser u. derjenige anderer Kulturpflanzen auf den Stickstoffgehalt des Bodens 222.

Uhlfelder (E.), siehe: Thiele (J.).
Ule (O.), Warum u. Weil [1189].
Ullmann (F.), Schmelz- und Siedepunkte d. Chlorhydrate d. Anilins, d. Toluidine u. d. Xylidine 335. — Synthesen in der Carbazolgruppe 346. — Darst. reinen Acetylens 909*.
Ullmann (F.) u. Mallet (E.), Fluorenonderivv. 348.
Ullmann (K.), Best. des spez. Gewichtes d. Lanolinfette 875.
Ullrich (G.), Zentrifugalmaischmühle 687*.
Ulpiani (C.), siehe: Ampola (G.).
Umber (F.), Spaltung d. krystallinischen Eier- u. Serumalbumins, sowie d. Serumglobulins durch Pepsinverdauung 495.
Umbgrove (H.), siehe: Franchimont (A. P. N.).
Umbgrove (H.) und Franchimont (A. P. N.), Propylnitramin 968.
Umikoff (N.), Diazork. im Harne 866.
Umney (J. C.) u. Swinton (R. S.), Neuer Bestandteil d. Citronenöles 1139.
Ungnad (E.), Verseidung v. pflanzlichen Fasern 1110*.
Urbain (G.), Yttererden aus Monazitsanden 408.
Utescher (E.), Konservieren von Eiern mittels Kalkhydrats 878*.

Vadam, Best. d. Bors. 678.
Vaillant (V.), Einw. des Anilins auf Dithioacetylaceton 597. — Einw. v. S_2Cl_2 auf Benzoylacetonkupfer 1252.
Valenta (E.), Photographische Chemie [1039]. — Siehe: Eder (J. M.).
Valentin (W. G.), A course of practical Chemistry or Qualitative Chemical Analysis [877].
Valentiner & Schwarz, Darst. v. Acetophenonphenetidid 1189*.
Valeur (A.), Bildungswärmen einiger Chinone 286. — Chinonoxime 287.
v. Vamossy (Z.), Kohlenoxyddiabetes 1279. — Siehe: Autenrieth (W.).
Van Aubel (E.), Messung der Temperaturen mit Hilfe des thermoelektrischen Eisen-Konstantpaares 1158. — Einw. d. Magnetismus auf d. Spektren der Gase 1160. — Schmelzpunkt der Legierung v. Al u. Sb 1197.
Van Bemmelen (J. M.), Die Absorption 956. 1161.
Van Breukeleveen (M.), Nachw. v. Perchlorat im Chilesalpeter 1281.
Van Dam (L.), Morphologie d. Fermente [997].

Van de Kerckhof (P.), Paraglobulin d. Blutserums 494.
Van de Rovaart (H.), s.: Auwers (K.).
Van der Pluijm (N. R. C. A.), Enteisenung v. Trinkw. 55.
Van der Ven (A. J.). Cyanwasserstoff in d. Prunaceen 678.
Van Dorp (W. A.), s.: Hoogewerff (S.).
Van Dreveldt (C.), Kühlsieb für Kaffee, Kakao, Getreide u. dgl. 656*.
Van Erp (H.), Salzauswitterungen an Mauern 960.
Van Hoesen (Th. W.) u. Wilson (W. W.), Ausschleifen v. Glasröhren 654*.
Vanino (L.), Anw. alkal. Formalinlsg. in d. quantitativen Analyse 877.
Vanino (L.) und Treubert (F.), Eine neue Best. d. Wismuts 882. — Einw. v. alkal. Zinnchlorürlsg. auf Bleisalze 89. — Wismutoxydul 89. 855.
Van Laar (J. J.), Zurückweisung d. Einwände v. Noyes gg. meine Löslichkeitsformel 1168.
Van Rijn (J. J. L.), App. zur Erzeugung eines konstant temperierten Warmwasserstromes 1155.
Van Son (A. F. P.), Tropin 665. 889.
Van't Hoff (J. H.), Die zunehmende Bedeutung d. anorg. Chemie 957.
Van't Hoff (J. H.) u. Dawson (H. M.), Die racemische Umsetzung des Ammoniumdimalats 964.
Van't Hoff (J. H.) u. Estreicher-Rozbierski (T.), Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen 790.
Van't Hoff (J. H.) u. Kenrick (F. B.), Die racemische Umwandlung d. Ammoniumdimalats 964.
Van't Hoff (J. H.) u. Meyerhoffer (W.), Bildungsverhältnisse d. ozeanischen Salzlsgg. 791. — Anww. d. Gleichgewichtslehre 915.
Van't Hoff (J. H.) und Müller (W.), Racemische Umwandlung d. Rubidiumracemats 856.
Van't Hoff (J. H.) u. Saunders (A. P.), Bildungsverhältnisse d. ozeanischen Salzablagerungen 556.
Vater (H.), Einfl. d. Lösungsgenossen auf d. Krystallisation d. Calciumcarbonats 898. — Umsetzungen zwischen Calciumbicarbonat u. Alkalisulfat 1184.
Vaubel (W.), Molekularassociation flüss. Körper 252. — Stereochem. Forschungen [565]. — Eigone 1269. — S.: Blum (F.).
Vaughan-Sherrin (J.), Elektrode für elektrische Sammler 77*.
Vautin (C.), s.: Goldschmidt (H.).
Vehrs jr. (J.), Abziehbare Dekorationsmalereien 1109*.
Velichi (J.), Chemie d. glatten Muskeln 668*.
Ven, siehe: Van der Ven.
Venable (F. P.) u. Baskerville (Ch.), Oxyhaloide d. Zirkoniums 87.
Venable (F. P.) u. Miller (F. W.), Natur d. Farbenwechsels d. Chromsalzlsgg. v. violett zu grün 470.
Vereinigte Zündwarenfabriken, A. G. Zanow, siehe: Schwartz (Y.).
Verley (A.), siehe: Otto (M.).
Verneuil (A.), siehe: Wyrouboff.
Vèzes (M.), Atomgew. d. Stickstoffs 256.
Viard (G.), Zers. von Monobarium- und Monocalciumphosphat durch W. bei 100° 469. 854.
Vidal (H. R.), Darst. schwarzer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe 912*. — Darst. v. Farbstoffen, welche ohne Beize färben 1151*.
Vignon (L.), Bild. v. Furfurol aus d. Cellulose 24. 972. — Best. d. Phosphors. in d. Superphosphaten 182. 1281. — Nitrierung d. Cellulose 422. — Absorption d. Fll. durch das Gewebe 455. — Best. der Phosphors. 505. — Best. d. Tannins 797. — Oxycellulose 857. — Nitrierung der Cellulose u. deren Hydro- u. Oxyderivv. 1246.
Vigouroux (E.), Wolframsilicid 855.
Vilén (N.), Verkohlen v. Torf 741*.
Ville (J.), Darst. roter Triphenylmethanfarbstoffe 948*.
Villiers (A.), Trennung der Erden, der Magnesia u. d. Manganoxyds 604.
Villiger (V.), siehe: Baeyer (A.).
Villon (F.), Encyclopédie pratique [876].
Viola (C.), Best. und Isomorphismus der Feldspäte 900.
Vis (G. N.), Entfetten u. Entwässern von Proteinstoffen 1231*.
de Visser (L. E. O.), Erstarrungspunkte d. reinen Stearin- u. Palmitins. 176.
Vitali (D.), Nachw. von Formol 185. — Darst. von valeriansaurem Zink 373. — Ein Fall v. Inkompatibilität 373. — Rk. d. Formols u. d. Acetaldehyds 419. — Nachw. von freier Salpeters. in Vergiftungsfällen 513. — Toxikolog. Nachw. v. Acetylen 586. — Nachw. d. Mangans 942. — Rkk. d. Gallenss. 1035. — Darst. v. Chininchlorhydrat 1209.
Vivien (A.), siehe: Sellier (E.).
Vobach (L.), Elektrischer Funkenzünder 1230*.
Vogel, siehe: Neubauer.
Voges (O.) u. Proskauer (B.), Ernährungsphysiologie 551.
Vogel (A. E.), Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- u. Genufsmittel [317].
Vogtherr (M.), Ersatz d. Schwefelwasserstoffs u. d. Schwefelammoniums in der Analyse 827.
Voigtländer (F.), Beurteilung d. amerikan. Schmalzes 795.
Vorländer (D.), siehe: Metzner (H.).

Vorländer (D.) u. Herrmann (P.), Malonsäuremethylanilid 479.
Vorländer (D.) und v. Schilling (R.), Darst. v. Indoxylsäureestern 714.
Vorländer (D.) und Wilcke (F.), Dibenzaldiäthylketon 477.
Voswinkel (A.), Darst. d. Trinitrophenylnatriumsuperoxyds 160*.
de Vries (J. J. O.), siehe: Boekhout (F. W. J.).
Vsetečka (J.), siehe: Rupe (H.).

Wacker (L.), Konservierung v. Fleisch 910*.
Waddell (J.), Indikatoren 165. — Benzol, Essigs. u. W. 166.
Wagner (E.), siehe: Idzkowska (M.).
Wahl (A. R.), siehe: Green (A. G.).
Wahlburg (V.), Die Schleif-, Polier- u. Putzmittel für Metalle etc. [565].
Wald (F.), Die rechnerischen Grundlagen d. Valenztheorie 167.
Waldemann (C.), Räuchern v. Fischen 1039*.
Walden (P.), Autoracemisierung 175. — Optische Isomerie 917.
Walden (P. T.), siehe: Wheeler (H. L.).
Waldvogel, Wrkg. der optisch-aktiven β-Oxybutters. 867. — Siehe: Schreiber.
Walker (J.), Geschwindigkeit stufenförmiger Rkk. 166.
Walker (J.) u. Lumsden (J. S.), Best. v. Molekulargeww. 8. 406.
Walker (J.) u. Wood (J. K.), Löslichkeit isomerer Substanzen 619.
Walker (J. W.), siehe: Judson (W.).
Walker (P. H.), Anww. d. Wasserstoffsuperoxyds in d. quantitativen Analyse 508.
Wallace (D. L.), siehe: Smith (E. F.).
Wallace (R. W.), Aluminium 68.
Wallach (O.), Terpene u. ätherische Öle 204. 205. 206. 1053. — Pulegens. 204. — Fenchon 206.
Wallach (O.) u. v. Braun, Konst. des synthetischen Pulegons 205.
Wallach (O.) und Smythe (J. A.), Ein neuer Campher aus Pinen 205.
Wallach (O.) u. Werner (D. F.), Cis- u. trans-Isomerie in d. Mentholreihe 205.
Wallerant (F.), Fluorit 124.
Walrand (Ch.) u. Legénisel (E.), Darst. v. gegossenen Temperstahlgegenständen 909*.
Walter (F.), Ausgewählte Kapitel aus d. Gebiete d. chem. Technologie [565].
Walter (J.), Rühreinrichtung 241.
Walther (R.), Ein neuer Absaugkolben 570.
Walther (R.) u. Bretschneider (W.), p-Amidobenzaldehyd 698.
Walther (R.) und Schlossmann (A.), Desinfektion 728.
Walton (F.), Darst. v. Mosaikfufsbodenbelag 1110*.
Wally (A.), siehe: Kehrmann (F.).
Wandrowsky (H.), Darst. lichtempfindlicher Emulsion 460*.
Wang (E.), Best. d. Harnindicans 796.
Warburton (W.), Aufbereitung v. Nesselfasern 240*.
Warren (C. H.), Mineralog. Notizen 732.
Warren (H. N.), Thermische Wrkgg. unter starkem Druck 8.
Washington (H. S.), Jeromemeteorit 225. — Sölvsbergit u. Tinguait 788.
Wauters (J.), Fälschung d. Safrans 613.
v. Wechmar (K.), Rührwerk für Gärgefäfse 1040*.
Wedekind (E.), Dimethyl-β-naphtol 347. — Stickstoffhaltige Derivv. d. Santons 361. — o-Oxyguanazylbenzol 1052.
Wedekind (E.) u. Stauwe (L.), Fernwirkung v. Substituenten auf d. Ringschlufs zu Tetrazoliumbasen 340.
Weger (M.), Sauerstoffaufnahme trocknender Öle 150. 232.
Wehrmann (C.), Schlangengift 733.
Weidel (H.), Methylphloroglucin 537.
Weidel (H.) u. Wenzel (F.), 2,4-Dimethylphloroglucin 538. — 1,3,5-Triamido-2,4,6-trimethylbenzol u. Trimethylphloroglucin 539.
Weibull (M.), Stellung d. Bliabergsits im Mineralsystem 126.
Weigmann (H.), Ob bei Sesamkuchenfütterung Stoffe in d. Butter übergehen, welche die Baudouin'sche Rk. geben 672. — Beteiligung der Milchsäurebakterien an d. Käsereifung 729. 897. 1274.
Weigmann (H.) u. Backe (A.), Zers. d. Milchfettes bei d. Käsereifung 864.
Weil u. Levy, Darst. von Metallniederschlägen auf Aluminium 1146.
Weil (G.), siehe: Quintaine (E.).
Weiler (M.), siehe: Bamberger (E.).
Weinland (R. F.) und Gutmann (A.), Reduktion d. Thiosulfate zu Sulfiten 862.
Weinschenk (E.), Der Graphit [565].
Weisberg (J.), Kohlensäuresaturation 1223.
Weiser (J.), siehe: Tangl (F.).
Weiss (E.), Die Schmierfähigkeit der Schmieröle 618.
Weiss (J.), Bedingung d. Harnsäurebildg. 725.
Weiss (O.), Abspaltbarkeit von Kohlenhydrat aus Eiweiß 1210.
Welmans, Prüfung d. Vanillins 830.
Wender (M.), Praktische Anleitung zur Fabrikation kohlensäurehaltiger Erfrischungs- u. Luxusgetränke [877].
Wenner, siehe: Schlaepfer.
Went (F. A. F. C.), Chem.-physiol. Unterss. über d. Zuckerrohr 367.
Wentzel (M.), siehe: Thoms (H.).

Wenzel (F.), siehe: Weidel (H.).
Werner (A.), Konst. anorg. Verbb. 281.
Werner (A.) und Pfeiffer (P.), Zinnalkyle 281.
Werner (D. F.), s.: Wallach (O.).
Wernicke (W.) u. Wolffenstein (R.), Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf N-alkylierte Piperidinbasen 356.
Wernicke (P.), Gemusterte Platten aus Cement 999*.
Weisberg (J.), Kohlensäuresaturation 1147.
Wesenberg (G.), Unters. einiger neuer Darmadstringenzien 876. — Bakteriologie d. Fleischvergiftung 930.
Wessel (F.), Entwässern nasser Materialien 461*.
Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktiengesellschaft, Darst. eines Sprengstoffes zum Ersatz von Sprengpulver 591*.
Wettstein (J.), siehe: Bary (W. B.).
Wheeler (H. J.), s.: Winton (A. L.).
Wheeler (H. L.), Cykloamidine: Pyrimidinderivv. 292.
Wheeler (H. L.) und Barnes (B.), Unterss. über die Cykloamide: α-Ketobenzmorpholin u. α-Lenz-p-oxazinderivv. 540.
Wheeler (H. L.) und Walden (P. T.), Einw. v. Aminen auf Acylimidoester 541.
Whiffen (W. G.), Abscheidung v. Emitin aus d. Ipecacuanhawurzel 1190*.
Wichmann (A.), Petrographische Studien über d. Indischen Archipel 1069.
Widera (R.), Elektrolyse von Nitroso-α-pipecolin u. Nitrosotetrahydrochinolin 819.
Wiedemmnn (E.) u. Schmidt (G. C.), Studien über elektrische Schwingungen 1158.
Wiedemann (G.), Die Lehre von der Elekrizität [317].
v. d. Wielen (P.), Das Sterilisieren in d. Rezeptur 373. 554. 825.
Wiesner (J.), Elemente d. wissenschaftlichen Botanik [156].
Wijs (J. J. A.), Hübl'sche Jodadditions methode 394. — Jodzahlfrage 563.
Wilcke (F.), siehe: Vorlaender (D.).
Wilde (H.), Atomgewicht d. Tellurs 1194. — Stellung des Fe u. J im periodischen System 1194.
Wildenow (C.), Lysurs. u. ihre Salze 728.
Wilfarth, Anw. d. Vegetationsvers. zur Bodenanalyse 222.
Wilhelm (F.), siehe: Lehmann (K. B.).
Will (H.), Frage d. alkohol. Gärung ohne Hefezellen 439. — Maltol, ein schwaches Hefegift 440.
Williams (P.), Wolframcarbid 270. — Eisenwolframcarbid 855. — Eisenchrom- u. Eisenwolframdoppelcarbide 961.
Williams (R.), Japanisches Holzöl 152. — Gehalt an unseifbarer Substanz im gekochten Leinöl 152. — Harze 986.
Williamson (J.), Filterpresse 614*. 739*.
Willis (W.), siehe: Smith (W. H.).
Willstätter (R.), Konst. der Spaltungsprodd. von Atropin u. Cocaïn 354. — Benzaltropins. 435. — Tropinpinakon 485. Abbau d. Ecgonins zum Suberon 1137.
Willstätter (R.) u. Müller (W.), Tropylamine 112.
Wilson (E. S.), s.: Marchlewski (L. P.).
Wilson (W. W.), siehe: Van Hoesen (Th. W.).
Wimmer, siehe: Mecke.
Windaus (A.), s.: Autenrieth (W.).
Windisch (K.), Zus. d. Trinkbranntweine 516. — Margarinekäse 982.
Windisch (W.), Das chem. Laboratorium d. Brauers [653].
Winkler (C.), Atomgewichte v. Nickel u. Kobalt 265.
Winssinger (C.), Elektrolyse d. W. mit d. App. Garuti 609.
Winteler (F.), Elektrolyse d. Chloralkalien 609. 1221.
Winter (H.), Verkochen v. Zuckersäften 458*. 911*.
Winterberg (H.), Theorie d. Säurevergiftung 499.
Winterstein (E.), Die aus Chagualgummi entstehenden Glukosen 279. — Darst. reiner Phosphorwolframs. 627.
Winterstein (E.), s.: Schulze (E.).
Winton (A. L.) u. Wheeler (H. J.), Kalibest. 315.
Wislicenus (H.), Resistenz d. Fichte gg. saure Rauchgase 502. — Nachweis der schwefligen S. in d. Waldluft des Tharander Waldes 503.
Wislicenus (J.), B. carbocyklischer Verbb. aus 1,5- u. 1,6-Diketonen durch Überführung in ihre Pinakone 920.
Witt (O. N.), Lebensbedingungen d. modernen chem. Industrie [156].
Witter (W.), Poletan-Clerici-Prozeſs 514.
Wöhler (L.) u. v. Kraatz-Koschlau (K.), Die natürl. Färbungen d. Mineralien 67.
Woerner (E.) u. Thelen (M.), Kreatin u. Kreatinin im Muskel u. Harn 368.
Wohl (A.), Acetale d. Akroleïns und d. Glycerinaldehydes 419. — Darst. von Bleisaccharat 458*. — Synthese der r-Glycerinaldehyds 1008. — Phenylhydroxylamin 1098.
Wohl (P.) u. Heinzerling (Ch.), Konservieren von Nahrungsmitteln mittels Schwefels 686*.
Wohlwill (E.), Goldscheidung auf elektrolytischem Wege 883.
Wohlwill (H.), Elektrolyse d. Alkalichloride 610.

Wolf (C.), Einw. v. Chlorfumarsäureester auf Amidoxime 782.
Wolf (F.), siehe: Herzfeld (A.).
Wolf (G.), Ringofen mit Heizwänden 740*.
Wolf (O.), siehe: Kreis (H.).
Wolf (S.), Darst. von Cellulose Tuch 289*.
Wolff (P.), Anw. d. Acetylens bei Prüfung des Flammpunktes von Mineralölen 560.
Wolff (T.), Darst. d. β-γ-Diphenylchinonalins 635.
Wolff (Tr.), Zwei App. für d. Gebrauch im organ.-chem. Laboratorium 841.
Wolffenstein (R.), siehe: Bandow (E.); siehe: Maafs (E.); siehe: Wernick (W.).
Wolfmann (J.), Eine interessante Sulfidbildung 172.
Wollny (E.), Behäufelungs- und Kammkultur d. Kulturpflanzen 1107.
Wolman (L.), s.: v. Pechmann (H.).
Wolpert (H.), Carburierapp. 400*.
Wolpjan (L. J.), Unters. russischer Trauben-, Frucht- u. Beerenweine 231.
Wood (J. K.), siehe: Walker (J.).
Wood (P. J.), siehe: Perkin (A. G.).
Woodbury, Eosot u. Geosot 58.
Woodmann (A. G.), Best. v. organ. Substanz in W. 504.
Woodworth (E. H.), siehe: Noyes (A. A.).
Worms (W.), Wrkg. v. Phosphors. auf d. krystallinische Albumin 488.
Worstall (R. A.), Sulfonierung d. Paraffine 1007.
Woy (R.), Analyse des Tafelleimes 1289.
Wright (F. E.), s.: Goldschmidt (V.).
Wright (H. E.), siehe: Stone (W. E.).
Wright (W. H.), Gefäfse zum Einkochen v. Nahrungsmitteln 686*.
Wróblewski (A.), Eigenschaften d. löslichen Stärke u. einfache Methode zur Darst. ders. 19. — Was ist Osborne'sche Diastase? 49. — Beschaffenheit der amylolytischen Fermente 49. — Einfluſs d. Sterilisation auf d. chem. Beschaffenheit d. Milch 57. — Wasserbest. in Milch, Butter, Ölen u. dgl. 1087.
Wulff (G.), Wachstums- u. Auflösungsgeschwindigkeit d. Krystalle 899.
Wyrouboff (G.), Silicowolframate 90. — Krystallformen d. Benzoylchinins u. seiner Salze 111.
Wyrouboff u. Verneuil (A.), Gewinnung v. Thorerde 833.
Yocum (J. H.), siehe: Alsop (W. K.).
Young (G.) und Clark (E.), Einw. von Ammoniak u. substituierten Ammoniaken auf Acetylurethan 181.
Young (G.) u. Stockwell (B. M.), Bildg. v. Oxytriazolen aus Semicarbaziden 199.
Young (R. A.), Fällung v. Kohlehydraten mittels neutraler Salze 887.
Young (S.), Thermische Eigenschaften v. Gasen u. Fll. 1073.
Zách (K.), Behandlung von Hölzern für Resonanzkörper mit Leuchtgas 741*.
Zacharia (A.), Vork. d. Perchlorats im Chilesalpeter u. seine schädliche Wrkg. 1106. — Siehe: Istrati (C.).
Zahradník (V.), Darst. von Diaphaniebildern 1229*.
Zanardi (F.), Silbersulfophenat 712.
Zecchini (M.), Analyse d. Superphosphate 132.
Zega (A.), Wodnjika 1150.
Zemiattschensky (P.), Kaolinitablagerungen in Südrufsland 1185.
v. Zeynek (R.), Hämochromogen 722. — Siehe: Ludwig (E.).
Ziegler (J.), Veilchenöl aus Lemongrasöl 481.
Zietz (E.), siehe: v. Gerkau (J.).
Zimmerli (F.), siehe: Kehrmann (F.).
Zimmermann, siehe: Grandjean.
Zincke (Th.) u. Petermann (E.), Ketochloride u. o-Diketone d. Phenylazimidobenzols u. d. Phenylpseudoazimidobenzols 1121.
Zinkeisen (E.), siehe: Curtius (Th.).
Zolcinski (J.) und Smirnow, Unters. einiger billigen Sorten des schwarzen chinesischen Thees 376.
Zopf (W.), Flechtenstoffe 39.
Zschocke (G.), Holzhorde 592*.
Zsigmondi, Lösliches Gold 270.
Zsigmondy (R.), Wss. Lsgg. metallischen Goldes 471.
Zsigmondy (R.) u. Robitschek, Chem. Natur d. Cassius'schen Goldpurpurs 750.
Zucker (A.), Esterharze u. Esterlacke 834. — Chinesisches u. japan. Holzöl 834.
Zuelzer (G.), Jodtherapie d. Syphilis 803.
Zürcher (O.), Darst. eines Futtermittels aus Musafrüchten 878*.
Zulkowski (K.) u. Löster (H.), Erhärtungstheorie d. natürl. u. künstl. hydraulischen Kalkes 229.
Zuntz (N.), Beziehung zwischen Wärmewert und Nährwert d. Kohlehydrate u. Fette 369.

II. Sachregister.

Abführmittel, organische (Tschirch) 211. — Theorie (Tschirch) 303.
Absaugkolben (Walther) 570.
Absinthin (Bourcet) 352.
Absorption (Van Bemmelen) 956. 1161.
Absorptionskolonnen, Reinigungsvorrichtung (Hirzel) 1228*.
Absorptionsspektren, ultraviolette, einiger Kohlenstoffverbb. (Hartley u. Dobbie) 465.
Abwässer, Behandlung (Dibdin und Thudichum) 55. — Desinfektion u. Desodorierung mit Chlor (Muspratt u. Smith) 446. — Filtrieren (v. Lengerke) 78*.
Acetal d. Glycerinaldehyds (Wohl) 420.
Acetalazintetrasulfosäure (Schroeter) 1243.
Acetaldehyd, Farbenrk. (Rimini) 277. — Rk. mit Merkurinitrat (Hofmann) 812. — volum. Best. (Rocques) 1037.
Acetaldehydamidoguanidinnitrat (Thiele u. Dralle) 1086.
Acetaldehyddisulfosäure (Schroeter) 806. 1243.
Acetaldehydhydrazondisulfosäure (Schroeter) 1243.
Acetaldehydphenylhydrazon (v. Pechmann) 761.
Acetaldehydsemicarbazon (Thiele u. Bailey) 1261.
Acetaldoxim (Carveth) 178.
Acetaldoximdisulfosäure (Schroeter) 1243.
Acetale, aromatische (Fischer u. Hoffa) 773.
Acetalmalonsäure (Perkin jr. und Sprankling) 16.
Acetmalonsäureäthylester (Perkin jr. und Sprankling) 16.
Acetamidomesitylen (Bamberger u. Weiler) 1266.
Acetamidomesitylensäurenitril (Bamberger u. Weiler) 1266.
Acetamidophenylmethyloxcarboxäthylpyrazol (Farbwerke) 525*.
Acetamidophenylmethylpyrazoläthylcarbonat (Farbwerke) 525*.
Acetaminoanilinonaphtochinon (Kehrmann u. Matis) 1019.
Acetaminoazobenzol (Betti) 196.
Acetaminochinon (Kehrmann u. Babatrian) 1016; (Kehrmann u. Gauhe) 1017.
Acetaminochlornaphtochinon (Kehrmann u. Zimmerli) 1017.
Acetaminochlornaphtophenazin (Kehrmann u. Zimmerli) 1017.
Acetaminonaphtochinon (Kehrmann und Zimmerli) 1017; (Kehrmann u. Matis) 1019.
Acetaminonaphtochinonmonoxim (Kehrmann u. Matis) 1019.
Acetaminonaphtohydrochinon (Kehrmann u. Zimmerli) 1017.
Acetaminonaphtophenazin (Kehrmann und Zimmerli) 1018; (Kehrmann u. Matis) 1019.
Acetaminonitrophenylchinolin (Pschorr) 213.
Acetaminophenylrosindulin (Kehrmann u. Locher) 1047.
Acetaminozimmtsäurenitril (Pschorr) 214.
Acetanilid, Darst. (Matheson & Co.) 743*. — Gemische mit Vanillin, Schmelzpunkt (Dietze) 334.
Acetat d. Ba (Holzmann) 755.
Acetessigester, Enol- u. Ketonform (Morrell u. Crofts) 14. — Rk. mit Merkurinitrat (Hofmann) 812. — Tautomerie (Schaum) 757.
Acethydroxamsäure, Benzoylester (Cameron) 478.
Acetobenzohydrochinon (Klinger u. Kolvenbach) 31.
Acetobutyltoluol (Baur-Thurgau) 183.
Acetobutylxylol (Baur-Thurgau) 183.
Acetodiphenyldiketodihydropyrrol (Schiff u. Gigli) 191.
Acetodiphenyloxypyrrolon (Schiff u. Gigli) 191.
Acetodithiocyanhydrin (Engle) 857.
Acetohydrochinon, Bildg. aus Acetaldehyd und Benzochinon (Klinger und Kolvenbach) 31.
Aceton (Hofmann) 813. — Bromderivate, Darst. (Lederer) 742*. — neue Rk. (Rimini) 132. — Quecksilberverb. (Denigès) 421. — wss. (Cady) 209.
Acetonalkaminreihe, Acidylderivv. d. stabilen unsymmetr. Cyklobasen, Darst. (Chem. Fabrik auf Aktien) 237*.
Acetonamidbiuret (Thiele u. Uhlfelder) 1248.
Acetonamidodicyandiamidin (Thiele und Uhlfelder) 1249.

Acetonbasen, cyklische. Alkamine, Darst. (Harries) 1190*.
Acetonbenzolsulfonhydrazin (Curtius und Lorenzen) 1125.
Acetonbrombenzhydrazin (Curtius u. Portner) 1126.
Acetonchlorhydrin (Henry und Aschmann) 668.
Acetonchloroform (Cameron u. Holly) 277.
Acetoncyanhydrin (Henry) 662.
Acetondicarbonsäureester (Schiff) 192. — Kondensationsprodd. mit Orthoameisensäureester (Errera) 414. 575.
Acetonitril, Benzoylderivv. (Seidel) 1201. — Einw. organ. SS. (Mathews) 856.
Acetonitrilkupferchlorür (Rabaut) 859.
Acetonnaphtylsulfonhydrazin (Curtius und Lorenzen) 1125.
Acetonoxalsäure, Chloralid (Schiff) 191.
Acetonylacetonbisamidoguanidin (Thiele u. Dralle) 1087.
Acetonylmethylpiperidinchlorid (Schmidt) 631.
Acetonylpiperidinhydrochlorid (Schmidt) 631.
Acetophenon (Klages u. Allendorff) 202; (v. Pechmann) 761. — Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Acetophenonoxalsäure, Chloralid (Schiff) 191.
Acetophenonphenetidid, Darst. (Valentiner u. Schwarz) 1189*.
Acetophenylpiperidinhydrobromid (Schmidt) 631.
Acetopseudocumol (Klages u. Allendorff) 202.
Acetothiënon (Klages u. Allendorff) 202.
Acetotrifluortoluidin (Swarts) 26.
Acetotrimethylcyklopenten (Blanc) 597.
Acetoxylol (Klages u. Allendorff) 202.
Acetoxytetramethylglutarsäurephenylimid (Blaise) 416.
Acetoxytetramethylglutarsäureanhydrid (Blaise) 416.
Acetoxytetramethylglutarsäureanil (Blaise) 416.
Acetphenetidinsulfosaures Natrium, Darst. (Hoffmann-La Roche & Co.) 1189*.
Acetpipekolylalkin (Ladenburg) 716.
Acettoluide, Darst. (Matheson & Co.) 748*.
Acetylaceton (Schiff) 193.
Acetylacetonbisamidoguanidinnitrat (Thiele u. Dralle) 1087.
Acetylacetonchloral (Gigli) 704.
Acetyläthylisorosindulin (Schaposchnikoff) 920.
Acetyläthylnaphtophenosafranin (Schaposchnikoff) 920.
Acetyläthylpulvinsäure (Hesse) 493.
Acetylamidoguanidin (Thiele u. Manchot) 1257.
Acetylamidomethyltriazol (Thiele u. Manchot) 1258.
Acetylamidophenoläthylenäther (Kinzel) 423.
Acetylamidosalicylsäuremethylester (Einhorn u. Hollandt) 426.
Acetylaminonitrodimethyltoluidin (Pissow u. Matcovich) 1121.
Acetylbenzokreosol (Bartolotti) 978.
Acetylbenzolsulfonhydrazin (Curtius und Lorenzen) 1125.
Acetylbornylamin (Forster) 301.
Acetylbrenztraubenester (Schiff) 191.
Acetylbrenztraubensäurechloralid (Schiff) 191.
Acetylbrombenzhydrazid (Curtius u. Portner) 1126.
Acetylbutyryl, Dioxim (Ponzio u. de Gaspari) 966.
Acetylcaproyl (Ponzio u. Prandi) 966.
Acetylcaproylhydrazon (Ponzio u. Prandi) 967.
Acetylcaproylhydrazoxim (Ponzio u. Prandi) 967.
Acetylcaproylosazon (Ponzio und Prandi) 967.
Acetylcarbamid (Young u. Clark) 181.
Acetylchlorphenylbenzamidin (Wheeler u. Walden) 542.
Acetyldiäthylphloroglucin (Herzig) 773.
Acetyldimethylacetessigsäuremethylester (Conrad u. Gast) 177.
Acetyldimethyloxyglutarsäureanhydrid (Reformatsky) 886.
Acetyldinitroguajakol (Komppa) 1169.
Acetyldisazobenzolapigenin (Perkin) 637.
Acetyldithioacetylkyanidin (Troeger und Hornung) 295.
Acetylen (Erdmann u. Köthner) 1006. — Anw. zu Beleuchtungszwecken (Bullier 155. — App. zur Darst. (Morley-Acetylene-Gas-Comp.) 400*. — Chlorierung (Mouneyrat) 174. 411. — Darst. (Chesnay, Pillion u. Bertolus) 741*. — Einw. auf Merkurinitrat (Köthner) 1007. — Einw. auf rauch. Schwefels. (Schroeter) 806. 1242. — in fl. Luft (Ladenburg) 748. — krystallisierte Verb. mit Kupferchlorür (Chavastelon) 411. — luftfreies Darst. (Pictet) 741*. — Nutzbarmachung aus Fll. (Claude u. Hels) 740*. — reines Darst. (Ullmann) 909*. — Reinigung (Pictet) 464*. — toxikologischer Nachw. (Vitali) 586. — Verb. mit Kupferoxychlorür (Chavastelon) 411. — Verh. v. Ammoniak (Bamberger) 737.
Acetylenbeleuchtung (Berdenich) 155.
Acetylen-Bunsenbrenner (Kaehler u. Martini) 954.
Acetylenentwickler (Gastine; Saldaña) 399*; (Bernard, Decailliot u. Thual) 400*; (Fürbringer) 464*; (Lejeune; Fourchotte; Bocque) 740*; (Kesselring) 741*; (Janssens) 909*; (de Rössner u. Luchaire; Münsterberg; Thorn und Hoddle) 909*; (Schu-

macher) 1000*. — Wasserzufluſsregler (Münsterberg) 655*.
Acetylengas, Erzeugung (Lédier) 464*.
Acetylengasentwickler (Dreske) 909*.
Acetylengeneratoren (Lewes) 455.
Acetylenkupfer, Explosion (May) 1082.
Acetylentetrabromid (Elbs und Newmann) 1082. — zur Trennung von Mineralgemischen (Muthmann) 449.
Acetylentetracarbonsäure (Ipatiew) 661.
Acetylentetrachlorid (Mouneyrat) 174. — Darst. (Mouneyrat) 175. — Einw. von $AlCl_3$ (Mouneyrat) 272. — Einw. von Brom (Mouneyrat) 272. — Einw. von Chlor (Mouneyrat) 175.
Acetylen-Wasserstoffgemisch, Darst. (Macé) 741*.
Acetylformaldoxim (Dunstan u. Bossi) 18.
Acetylierung mit Zuhilfenahme v. Schwefels. (Skraup) 963.
Acetylisoamylacetyl (Fileti u. Ponzio) 965.
Acetylisoamylacetylhydrazoxim (Ponzio u. de Gaspari) 966.
Acetylisoamylacetylosazon (Ponzio und de Gaspari) 966.
Acetylisoamyldioxim (Ponzio u. de Gaspari) 966.
Acetylisobutyrylmethan (Conrad u. Gast) 177.
Acetylisocaproyl (Fileti u. Ponzio) 965.
Acetylisocaproylhydrazon (Ponzio und de Gaspari) 966.
Acetylisocaproylhydrazoxim (Ponzio u. de Gaspari) 966.
Acetylketobenzmorpholin (Wheeler und Barnes) 540.
Acetylmethylcarbamid (Young und Clark) 181.
Acetylnaphtylaminohydrozimmtsäureester (Schiff) 192.
Acetylnaphtylbenzamidin (Wheeler und Walden) 542.
Acetylnaphtylcarbamid (Young u. Clark) 181.
Acetylnaphtylsulfonhydrazin (Curtius und Lorenzen) 1125.
Acetylneobornylamin (Forster) 301.
Acetylnitrodiphenyloxytriazol (Young und Stockwell) 200.
Acetylnitromethylanilin (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Acetylönanthylidencyanhydrin (Henry) 662.
Acetyloxybenzolazophenyltoluoxazol (Henrich) 975.
Acetyloxybenzolhydrazophenyltoluoxasol (Henrich) 975.
Acetyloxymethyltoluoxazol (Henrich) 975.
Acetyloxytrimethylbernsteinsäure (Komppa) 1168.
Acetylphenylbenzamidin (Wheeler u. Walden) 542.
Acetylphenylcarbamid (Young u. Clark) 181.
Acetylphenylhydrazid (Leighton) 1051.
Acetylphenylhydrazidacetanilid (Rupe und Heberlein) 429.
Acetylphenylnaphtyloxytriazol (Young u. Stockwell) 200.
Acetylphenylsemicarbazid (Curtius u. Burkhardt) 1130.
Acetylphenyltolyloxytriazol (Young und Stockwell) 199.
Acetylphloroglucid (Herzig) 773.
Acetylpiperidin (Young u. Clark) 181.
Acetylpiperidylcarbamid (Young u. Clark) 181.
Acetylpyrogallol (Einhorn u. Hollandt) 425.
Acetylsalicylamidophenetol (Bolezzi) 976.
Acetyltetramethyloxyglutarsäure (Michailenko) 885.
Acetyltolil (Komppa) 1168.
Acetyltolylbenzamidin (Wheeler u. Walden) 542.
Acetyltolylsemicarbazid (Young u. Stockwell) 199.
Acetyltrimethylen, Oxydation (Idzkowska u. Wagner) 474.
Acetylurethan, Einw. v. Ammoniak u. substituierten Ammoniaken (Young u. Clark) 181.
Acetylvaleryl (Fileti u. Ponzio) 965.
Acidbutyrometrie, angewendet auf Rahm, Butter u. Käse (Gerber u. Craandyk) 561. — zur Rahmunters. (Kämnitz) 1286.
Ackerboden, physikalische Eigenschaften (Mitscherlich) 500.
Ackererden, kalireiche (Bornträger und Paris) 222.
Aconsäure, Redukt. zu Paracons. (Reitter) 1245.
Acylamidine (Wheeler u. Walden) 541.
Acylimidoester, Einw. v. Aminen (Wheeler u. Walden) 541.
Adenin, Darst. (Boehringer & Söhne) 287*.
Adeps lanae, Best. d. spez. Gew. (Rosauer) 875.
Adipinsäure (Bouveault) 415. — Doppelaldehyd (Baeyer u. v. Liebig) 761.
Aeolosamin, Zus. (Griffiths) 928.
Äpfelsäure, Best. in den Trauben (Girard u. Lindet) 368. — d. Crassulaceen (Aberson) 274. — Isomerie (Aberson) 1169.
Äskulap (Symanski) 863.
Äthan (Hofmann) 490. — Zers. (Friedel u. Gorgeu) 1084.
Äthanbrenzkatechin (Moureu) 30. 285.
Äthandibrenzkatechin, Hydrolyse (Moureu) 596.
Äthane, isomere, Ermittelung der Anzahl (Goldberg) 10.
Äthanoläthylamin (Knorr u. Schmidt) 21.
Äthanolmethylamin (Knorr u. Matthes) 20.
Äthanprotokatechualdehyd (Moureu) 30.
Äthanprotokatechualdehydphenylhydrazon (Moureu) 30.
Äthanprotokatechualdoxim (Moureu) 30.
Äthanprotokatechunitril (Moureu) 30.

Äthantetracarbonsäure, Methylanilid (Vorländer u. Herrmann) 479.
Äthenyltriamidonaphtalin (Markfeldt) 109.
Äther, Nachw. v. W. (Brooks) 510.
Ätherion (Brush) 1073; (Crookes) 1236.
Äthindiphtalid, Umwandlungen (Gabriel u. Leupold) 95. 188.
Äthosaframinon (Jaubert) 38.
Äthosafranol (Jaubert) 38.
Äthotoluaposafranin (Jaubert) 38.
Äthotolusafranin (Jaubert) 37.
Äthoxybenzaldehyd (Gattermann) 32.
Äthoxybenzolsulfamid (Franklin) 294.
Äthoxybenzoxazin (Wheeler u. Barnes) 540.
Äthoxycaffeïn (Fischer) 1175.
Äthoxydichlorpurin (Böhringer & Söhne) 694*.
Äthoxydiphenylphtalaminsäure (Piutti und Piccoli) 194.
Äthoxymethylphtalimid (Sachs) 85.
Äthoxyphenylmalaminsäure (Campanaro) 976.
Äthoxyphenylsuccinimid (Simoncelli, Scarpitti) 990.
Äthoxysuccinat (Purdie u. Lander) 15.
Äthoxytoluylaldehyd (Gattermann) 32.
Äthylalkohol, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Äthylamidobenzylalkohol (Kalle & Co.) 694*.
Äthylamylketon (Ponzio und de Gaspari) 966.
Äthylanilin, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Äthylbromid, Einw. v. Brom (Mouneyrat) 272.
Äthylbromphenylketon (Collet) 203.
Äthylbromphenylketonanilid (Collet) 203.
Äthylbromphenylketonoxim (Collet) 203.
Äthylbromphenylketonphenylhydrazon (Collet) 203.
Äthylbutylketon (Fileti u. Ponzio) 965; (Ponzio u. de Gaspari) 966.
Äthylchloramylamin (Günther) 816.
Äthylchlorphenylketon (Collet) 202.
Äthylchlorphenylketonanilid (Collet) 203.
Äthylchlorphenylketonoxim (Collet) 203.
Äthylchlorphenylketonphenylhydrazon (Collet) 203.
Äthylcyklopentencarbonsäuren (Willstätter) 1137.
Äthylcyklopentencarbonsäureamid (Buchner) 753.
Äthyldihydroisoindol (Scholtz) 337).
Äthyldinaphtoaposafranin (Fischer u. Hepp) 1058.
Äthyldinaphtoaposafranon (Fischer u. Hepp) 1058.
Äthyldinaphtophenylaposafranin (Fischer u. Hepp) 1058.
Äthylenbenzhydrylcarbonsäure (Gabriel u. Eschenbach) 282.
Äthylenbromid (Brunner u. Eiermann) 200. — Darst. (Mouneyrat) 272.
Äthylenchlorhydrin, Anlagerung an Tropin (Van Son) 889.
Äthylenchlorid (Konowaloff) 362. — Einw. v. Chlor (Mouneyrat) 174. 411.
Äthylencyanid, Einw. organ. SS. (Mathews) 858.
Äthylendiaminkresol (Eckstein) 302.
Äthylendicyanidkupferchlorür (Rabaut) 859.
Äthylendipiperidin (André) 353.
Äthylendithiokohlensäureester (Konowaloff) 362.
Äthylenkohlenwasserstoffe, allgemeine Bildung (Denigès) 271.
Äthylenphenyldiamin, Einw. von Benzoïn (Gabriel u. Eschenbach) 283.
Äthylensulfochlorid (Kohler) 1010.
Äthylensulfonsäure (Kohler) 1010.
Äthylentricarbonsäure (Ipatiew) 661.
Äthylglucosid, Krystallform (Tietze) 1061.
Äthylglutarsäure (Fichter und Eggert) 757.
Äthylhydrocarbazostyril (Em. Fischer) 780.
Äthylhydroxylamin (Hantzsch u. Hilland) 762.
Äthylidenacetessigester (Schiff) 192; (Knoevenagel) 695*.
Äthylidenazin (Curtius u. Zinkeisen) 1250.
Äthylidenbismalonester (Knoevenagel) 1163.
Äthylidenchlordiphenamin (Eibner) 1100.
Äthylidendiisonitraminmethylester, Krystallform (Traube) 173.
Äthylidendiphenamin (Eibner) 1098.
Äthylidenglutarsäure (Fichter u. Eggert) 757.
Äthylidenmalonester (Knoevenagel) 1165.
Äthylidennitrodiphenamin (Eibner) 1100.
Äthylisoamylketon (Fileti u. Ponzio) 965; (Ponzio u. de Gaspari) 966.
Äthylisohexylketon (Fileti u. Ponzio) 965; (Ponzio u. de Gaspari) 966.
Äthylisopropylanilin (Strömholm) 972.
Äthylketobenzmorpholin (Wheeler u. Barnes) 540.
Äthyllepidin (Byvanck) 817.
Äthylmalonsäure, thermische Daten (Massol) 15.
Äthylmethyläthylpyrazolin (Curtius und Zinkeisen) 1250.
Äthylmethylchinolin (Byvanck) 817.
Äthylmethylketon (Fileti u. Ponzio) 965.
Äthylmorpholin (Knorr) 487.
Äthylmorpholinmethylhydroxyd (Knorr) 487.
Äthylnaphtophenazonium (Schaposchnikoff) 919.
Äthylnaphtophenosafranin (Schaposchnikoff) 920.
Äthylnitrit (Smith) 364.
Äthylnitrophenylcarbonat, Reduktion (Ransom) 94.
Äthylphenetol (Jannasch und Hinrichsen) 476.

Äthylphenoxypropylmalonsäure (Günther) 816.
Äthylphenoxypropylmalonsäureester (Günther) 816.
Äthylphenoxyvaleriansäure (Günther) 816.
Äthylphenoxyvaleronitril (Günther) 816.
Äthylphenylcarbonat (Cazeneuve u. Morel) 423 424. 476.
Äthylphenylisorosindulin (Fischer u. Hepp) 1056.
Äthylphenylketon, Halogenderivv. (Collet) 202.
Äthylphtalimid (Sachs) 35.
Äthylpipekolylalkin (Ladenburg) 717.
Äthylpiperidin (Ladenburg) 718. — Synthese (Günther) 816.
Äthylpiperidinbitartrat (Günther) 817.
Äthylpiperidinoxyd (Wernick u. Wolffenstein) 357.
Äthylpropylketon (Ponzio u. de Gaspari) 966.
Äthylpropylnitramin (Umbgrove u. Franchimont) 968.
Äthylpyridin (Ladenburg) 715.
Äthylrosindon (Schaposchnikoff) 920.
Äthylrosindulin (Schaposchnikoff) 920.
Äthylsulfidisopropyljodid, Jodoformverb. (Farbenfabriken) 524*.
Äthylsulfobenzoësäure (List u. Stein) 331.
Äthyltartrat, optische Drehung (Rodger u. Brame) 17.
Äthylvinylpiperidin (Ladenburg) 717.
Aiodin 58.
Akkumulatoren (Schoop u. Benndorf) 1041. — Elektrodenplatte (Smith u. Willis) 880*.
Akroleïn, Acetale (Wohl) 419.
Akroleïnacetal (Wohl) 420.
Aktivität, optische (Frankland u. Mac Crae) 17; (Tschúgaeff) 404.
Alaune, Bildg. durch Elektrolyse (Howe u. O'Neal) 1118.
Albumen jodatum (Dieterich) 375.
Albumen ovi Siccum, Nachw. v. Dextrin, Gelatine u. Gummi (Bonnema) 386. 510.
Albumin, aschefreies, Verb. d. Schwefels (Harnack) 890. — Best. (Schjerning) 649. — d. Hühnereiweifses (Panormoff) 487; krystallinisches (Worms) 488. — Spaltungsprod. (Albahary) 488. — Synthese (Allen) 721.
Albuminium (Bugarszky u. Liebermann) 216.
Albuminoide im Mehle d. Leguminosen u. Cerealien (Fleurent) 39.
Albumosemilch, neue (Schreiber u. Waldvogel) 867.
Albumosen (Schrötter) 545. — Trennung v. d. Peptonen (Müller) 1211.
Aldazine d. Fettreihe, Umlagerung in Pyrazolinderivate (Curtius und Zinkeisen) 1249.
Aldehyd aus Acetylen (Erdmann u. Köthner) 1007. — Essigester (Moureu) 285.
Aldehyde, aliphatische, Diphenaminverbb. (Eibner) 1098. — aromatische (Fischer u. Hoffa) 773; Darst. (Farbenfabriken) 951*; Jodierungsprodd. (Seidel) 477; Synthese (Gattermann) 32. — Erkennung in Alkoholen (Istrati) 383. — Kondensation mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen negativen Gruppen enthalten (Knovenagel) 695*. — Kondensationsprodd. (Brauchbar u. Kohn) 416. — d. Styrolreihe, Verh. zu Na (Kunz-Krause) 973.
Aldehydlampe (Fournier) 739*.
Aldehydzucker, Einw. des Sorbosebakteriums (Bertrand) 1246.
Aldine (Gattermann) 32.
Aldol aus Isobutyr- u. Isovaleraldehyd (Lilienfeld u. Tauss) 417. 418.
Alicyklische Verbb., Oxydation (Idzkowska u. Wagner) 474.
Alinit (Stoklasa) 443.
Alinitfrage, gegenwärtiger Stand (Stoklasa) 1276.
Alizarinfarbstoffe (Buntrock) 736. — amidierte Sulfoss., Darst. (Farbenfabriken) 690*.
Alizarinsaphirol B. (Reverdin) 1227.
Alkali, Trennung u. Best. in serösen Fll. (Hamburger) 1036.
Alkalichloride, Elektrolyse (Wohlwill) 610.
Alkalichromate, Trennungen (Brearley) 506.
Alkalien, kaustische, Darst. (Bacon) 1229*. — physiolog. Wirkg. (Loeb) 1271.
Alkalimetalle, elektrolytische Gewinnung (Rathenau u. Suter) 76*.
Alkalimetrie, Indikatoren (Glaser) 1033.
Alkalinitrit, Darst. aus Alkalinitrat (Chem. Fabr. Grünau) 616*.
Alkalisilikate, Lggg. (Kahlenberg u. Lincoln) 164.
Alkaloidbesimmungen (Rusting) 393. 905.
Alkaloide, Ausmittelung bei toxikologisch-chem. Unterss. (Mjöen) 798. — einiger Borageineen, giftig wirkende (Greiner) 1135. — v. Macleya cordata (Hopfgartner) 434. — mikrochem. Nachw. in Arzneidrogen (Barth) 639. — Nachw. (Brunner) 135; in Leichen (Seyda) 1288. — Reagens von Piutti (Simoncelli; Scarpitti) 990. — d. Tropingruppe (Willstätter) 1137. — volum. Best. als höhere Perjodide (Prescott u. Gordin) 861. — S. auch Kakteenalkaloide, Leichenalkaloid.
Alkaloidgehalt d. Cortex chinae succirubr, Best. (Ekross) 650.
Alkaloidperjodide (Prescott u. Gordin) 861.
Alkannin (Norton) 613.
Alkohol, Best. in Essig (Erckmann) 652. — aus Cellulose u. Holz (Simonsen) 144. — in fl. Luft (Ladenburg) 748. — neuer, ungesättigter, tertiärer (Barbier) 11. — wss., Analyse (Curtis) 512. — d. Wollfettes (Darmstädter u. Lifschütz) 12.
Alkoholbasen. Abscheidung (Knorr) 522*. — aus Äthylamin (Knorr u. Schmidt) 21.

Alkohole, Acylierung in Pyridinlsg. (Einhorn u. Hollandt) 425. — aromatische, Jodierungsprodd. (Seidel) 477. — tertiäre, Rk. (Denigès) 856.
Alkyldihydroisoindole (Scholtz) 337.
Alkyljodide, Einw. auf Silbermalat u. Silberlaktat (Purdie u. Lander) 14.
Alkyloxycumarazine (Cebrian) 344.
Allene (Markownikoff) 579.
Allocaffeïn (Torrey) 803.
Allocassursäure (Torry) 803.
Allofluoresceïn (Pawlewski) 190.
Allolemonallinkslikarhodol (Stiehl) 821.
Allolemonalsemicarbazon (Stiehl) 821.
Allolemonylidenaceton (Stiehl) 821.
Allolemonylidenacetonsemicarbazon (Stiehl) 821.
Allolemonylnaphtocinchoninsäure (Stiehl) 821.
Allophansäureazid (Thiele u. Uhlfelder) 1247.
Allophansäureester (Thiele u. Uhlfelder) 1248.
Allophansäureimid (Thiele u. Uhlfelder) 1247.
Allophanylhydrazobutyronitril (Thiele und Uhlfelder) 1248.
Allosäuren, Haltbarkeit (Liebermann) 779.
Allotetraphenylcyklopentandiol (Carpenter) 924.
Alloxannitrophenylhydrazon (Kühling) 781.
Alloxanphenylhydrazon a. Barbiturs. (Kühling) 781.
Allozimmtsäure (Liebermann) 779.
Allylacetamid (Henry u. Aschmann) 668.
Allylacetessigester (Henry u. Aschmann) 663.
Allylaceton (Henry u. Aschmann) 663.
Allylacetonitril (Henry u. Aschmann) 668.
Allylacetylchlorid (Henry und Aschmann) 663.
Allylalkohol, Einw. v. $KHSO_4$ (Marckwald u. Frahne) 490.
Allylaminoazobenzolsulfoharnstoff (Betti) 196.
Allylaminobenzoxazin (Wheeler u. Barnes) 541.
Allylessigsäure, Derivv. (Henry u. Aschmann) 663.
Allylharnstoff (Rundqvist) 767.
Allylmethyltertiärbutylcarbinol (Gnedin) 472.
Allylparabansäure (Rundqvist) 767.
Allylphenylcarbonat (Cazeneuve u. Morel) 476.
Allylthioparabansäure (Rundqvist) 766.
Allyltriäthylammoniumbromid (Tafel) 34.
Allylverbindungen d. aromatischen Reihe (Moureu) 664.
Aloë (Tschirch u. Pedersen) 118.
Aloëmodin (Tschirch) 211.
Aloïn (Tschirch u. Pedersen) 118.
Aloïne (Léger) 582.
Alonigrin (Tschirch und Pedersen) 118; (Tschirch) 211.
Aloresinotannol (Tschirch u. Pedersen) 118.
Aloresinotannolcumarsäureester (Tschirch u. Pedersen) 118.
Aloresinotannolzimmtsäureester (Tschirch u. Pedersen) 118.
Alphaeucaïn (Chem. Fab. auf Aktien) 834.
Alphylhydrazine (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 290.
Alphylhydroxylamine (Bamberger) 1013.
Aluminium, Darst. v. Metallniederschlägen (Weil u. Levy) 1146. — als Erhitzungs- u. Reduktionsmittel (Goldschmidt und Vaulin) 470. — Korrosion (Liversidge) 85. — Trennung (Leffler) 380. — Trennung von Eisen (Engels) 557. — Trennungen durch HCl (Havens) 1219. — Trennung durch Salzsäure (Havens) 506. Überziehen mit anderen Metallen (Quintaine, Lepsch u. Weil) 615*. — als Wärmeakkumulator (Goldschmidt) 84.
Aluminiumantimonlegierung (Van Aubel) 1197.
Aluminiumbromid, bromierende Wirkung (Mouneyrat) 411.
Aluminiumindustrie in Foyers (Wallace) 68.
Aluminiumbronzefarben, Explosion (Stockmeier) 1292.
Aluminiumsulfid (Regelsberger) 263.
Amalgame (Kerp) 533.
Amarinchlorhydrat (Delépine) 1171.
Amarol 58.
Ameisensäure (Schroeter) 1242. — aus Acetylen (Schroeter) 807. — Bestimmg. (Leys) 388. — Dampfspannung (Kahlbaum) 620. — in den grünen Pflanzen (Lieben) 891.
Ameisensäureester, Einw. v. Zink u. Monochloressigester (Reformatsky) 472; von Zink (Michailenko) 885.
Ameisensäurenitrilkupferchlorür (Rabaut) 859.
Amidderivat, Krystallform (Boeris) 629.
Amide von Aldehyden (Délepine) 1170. — aromatische, Einw. d. Salpetersäure (Taverne) 194.
Amidine (Muthelet) 342. 580.
Amido-, s. auch Amino.
Amidoacetonitril (Curtius) 1085.
Amidoäthylmethylchinolinsulfosäure (Byvanck) 817.
Amidoäthylnaphtophenazonium (Schaposchnikoff) 919.
Amidoamidine (Muthelet) 287.
Amidoanthrachinone, Überführung in Oxyanthrachinone (Farbwerke) 696*.
Amidoantipyrin, Darst. (Farbwerke) 525*.
Amidoazofarbstoffe aus Amidonaphtolsulfos. G., Darst. (Farbwerke) 838*.
Amidobenzalazon (Gabriel u. Leupold) 811.
Amidobenzaldehyd (Walter u. Bretschneider) 633. — (Bamberger u. Weiler) 1265.

Amidobenzaldehydphenylhydrazon (Gabriel u. Leupold) 811.
Amidobenzaldehydsulfosäure, Darst. (Soc. anonyme etc.) 1227*. — Amidobenzaldoxim, dimethyliertes (Bamberger u. Weiler) 1265.
Amidobenzenylamidophenylanilin (Muthelet) 343.
Amidobenzenylamidotolylanilin (Muthelet) 343.
Amidobenzenylamidoamidotolylanilin (Muthelet) 344.
Amidobenzoësäure, Krystallform (Negri) 628.
Amidobenzolazobenzoësäure (Loeb) 810.
Amidobenzoylacetylphenylhydrazin (Rupe u. Roesler) 431.
Amidobenzylalkohole, monoalkylierte, Darst. (Kalle u. Co.) 694*.
Amidobenzylidenamidodimethylanilin (Möhlau) 807.
Amidobenzylidenanilin (Möhlau) 807.
Amidobenzylsulfon (Marckwald u. Frahne) 489.
Amidobenzylsulfosäure (Marckwald und Frahne) 489.
Amidobiuret (Thiele u. Uhlfelder) 1247.
Amidoborneol (Duden u. Macintyre) 488.
Amidocapronsäure (Widera) 819.
Amidocarbazol (Ullmann) 346.
Amidochloräthyllepidin (Byvanck) 817.
Amidochromotropsäure (Hautower u. Täuber) 815.
Amidodibromdiphenylamin (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 290.
Amidodicyandiamidin (Thiele u. Uhlfelder) 1248.
Amidodinitrodiphenylmethylazammonium (Nietzki u. Raillard) 295.
Amidodiphenylamin (Bamberger u. Lagutt) 288; (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 289; (Bamberger u. Tschirner) 291.
Amidodiphenylamine, Salicylidenverbb. (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 290.
Amidodiphenylaminsulfosäure (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 289.
Amidoditolylamin (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 289.
Amidoguanidin (Loew) 119; (Thiele) 1085. — Darstellung (Thiele) 1091. — Kondensationsprodd. mit Aldehyden u. Ketondn d. Fettreihe (Thiele u. Dralle) 1085. — Kondensationsprodd. mit aromatischen Aldehyden u. Ketonen (Thiele u. Bihan) 1088; mit Chinonen (Thiele u. Barlow) 1089.
Amidoguanidinglyoxylsäure (Thiele und Dralle) 1085.
Amidoindazole (Bamberger u. Goldberger) 1204.
Amidoketone (Ryan) 813.
Amidokresol (Auwers u. Czerny) 1251.
Amidomenthon (Konowalow u. Ischewsky) 301.
Amidomenthol (Konowalow u. Ischewsky) 302.
Amidomethylbenzylanilin (Francke) 809.
Amidomethyltriazol (Thiele u. Manchot) 1258.
Amidonaphten (Markownikoff) 578.
Amidonaphtimidazol (Markfeldt) 109.
Amidonaphtoldisulfosäure (Schneider) 877*.
Amidonaphtolsulfos. (Schneider) 877*.
Amidoorcin, Derivv. (Henrich) 974.
Amidooxyäthyllepidin (Byvanck) 817.
Amidooxybenzoësäureester, Darst. (Einhorn) 525*. 526.* — Darst. aus p-Nitro-m-oxybenzoës. (Einhorn) 526*.
Amidooxykörper, Darst. aus Nitrokörpern (Farbwerke) 160*.
Amidophenantriazin (Thiele u. Bihan) 1069.
Amidophenetol, Einw. v. Äpfels. (Campanaro) 976.
Amidophenol (Bamberger u. Lagutt) 288; (Bamberger und Tschirner) 290. — Einw. des Oxaldiäthylesters (Piutti und Piccoli) 29. 184.
Amidophenoläthylenäther (Kinzel) 423.
Amidophenylanilin (Muttelet) 342.
Amidophenylazimidobenzol (Ullmann) 346.
Amidophenylguanidinnitrat, Krystallform (Negri) 628.
Amidophenylimidodiazol (Michael, Luehn u. Higbee) 199.
Amidophenylimidodiazoldicarbonsäure (Michael, Luehn u. Higbee) 198.
Amidopyridin (Mohr) 1132.
Amidosulfoazobenzoësäure (Loeb) 810.
Amidotetrazol (Thiele) 1259.
Amidothionylanilin (Francke) 808.
Amidotolylanilin (Muttelet) 342.
Amidotriazine (Thiele u. Bihan) 1088.
Amidotriazol (Manchot) 1050; (Thiele und Manchot) 1258.
Amidotriazolcarbonsäure (Thiele u. Manchot) 1259.
Amidotrinitromethyldiphenylamin (Nietzki u. Raillard) 294.
Amidovaleraldehyd (Delépine) 351.
Amidovaleriansäuren (Ahrens) 819.
Amidoxybenzoësäuremethylester 1141.
Amidoxylisobuttersäure (Piloty) 474.
Amidoxylylaceton (Ryan) 814.
Aminbasen, cyklische, Oxydation (Bamberger u. v. Goldberger) 1204.
Aminchinon (Kehrmann und Bahatrian) 1016.
Amine v. Aldehyden (Delépine) 1170. — aliphatische, Unterscheidung (Rimini) 133. — aromatische, Maleïnsäurederivv. (Giustiniani) 977. — d. Fettreihe, Einw. v. Nitrosylchlorid (Solonina) 887. 888. — sekundäre aromatische, Einw. v. salpetriger S. (Stoermer) 1094. — d. Benzolreihe, Einw. v. salpetriger Säure (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Amino- siehe auch Amido-.

Aminoacetaminonaphtochinon (Kehrmann u. Zimmerli) 1018.
Aminoaldehyde (Maafs u. Wolffenstein) 1251.
Aminoanilinochinon (Kehrmann u. Bahatrian) 1016.
Aminoazobenzol, Derivv. (Betti) 196.
Aminobromkresol (Kehrmann u. Rüst) 1264.
Aminochinoline, Synthese (Pschorr) 213.
Aminochlorphenol (Kehrmann u. Grab) 1263.
Aminodimethyltoluidinazobenzolsulfosäure (Pinnow u. Matcovich) 1120.
Aminodioxypurin, Verh. gg. Chlorphosphor (Fischer) 1176.
Aminomenthon (Harries u. Roeder) 342.
Aminomenthonoxim (Konowalow u. Ischewsky) 302.
Aminomenthonsemicarbazon (Konowalow u. Ischewsky) 202.
Aminonaphtochinonoxim (Kehrmann und Matis) 1019.
Aminonaphtohydrochinon (Kehrmann und Zimmerli) 1017.
Aminonaphtophenazin (Kehrmann u. Zimmerli) 1018; (Kehrmann u. Matis) 1019.
Aminonitrile, substituierte, Verh. gg. arom. Aldehyde (Miller u. Plöchl) 1253.
Aminonitrobenzophenon (Ullmann u. Mallet) 348.
Aminonitrophenylchinolin (Pschorr) 213.
Aminooxychlorpurin (Fischer) 1176.
Aminooxyjodpurin (Fischer) 1177.
Aminooxynaphtochinon (Kehrmann und Haberkant) 1059.
Aminophenylchinolin (Pschorr) 213.
Aminophenylrosindulin (Kehrmann und Locher) 1048.
Aminophenyltolylketon (Ullmann u. Mallet) 348.
Aminopiperidine, Darst. (Harries) 1189*.
Aminopyridin (Curtius u. Mohr) 1132.
Aminovaleraldehyd (Wernick u. Wolffenstein) 357; (Maafs u. Wolffenstein) 1252.
Aminozimmtsäurenitril (Pschorr) 214.
Ammoniak, Best. d. Zus. (George) 9. — Geschwindigkeit d. Entweichens aus wss. Lsg. (Perman) 257. — Löslichkeit in wss. Lsgg. (Konowaloff) 659. — Oxydation durch d. Sauerstoff d. Luft (Klages) 258. — in physiol. u. patholog. Hinsicht (Salaskin) 724. — Trocknen (Baker) 82. 328.
Ammoniaksalpeter — Sicherheitssprengstoffe (Frank) 459*.
Ammoniaksodafabrikation, Abwässer (Lunge) 54.
Ammoniaksodafabriken, Abwässer (Schreib) 445; (Jurisch; Lunge) 446.
Ammoniakstickstoff, Assimilierbarkeit (Pagnoul) 224.
Ammonium, Salze (Sabanejeff) 765.
Ammoniumamalgam (Pocklington) 853.
Ammoniumamidophosphat (Sabanejeff) 881.
Ammoniumbromid (Lenher) 658.
Ammoniumbromselenat (Lenher) 658.
Ammoniumcitratlösung, neutrale (Cook) 677.
Ammoniumdimalat, racemische Umwandlung (Van't Hoff u. Kenrick; Van't Hoff u. Dawson) 964.
Ammoniumdiozoheptamolybdat (Muthmann u. Nagel) 536.
Ammoniumheptozoheptamolybdat (Muthmann u. Nagel) 536.
Ammoniumhyperoxyd (Melikoff u. Pissarjewsky) 884. 1197.
Ammoniumkadmiumchlorid, Krystallform (Traube) 174.
Ammoniumkobaltinitrit (Rosenheim und Koppel) 264.
Ammoniummetasulfantimonit (Stanek) 260.
Ammonmagnesium, phosphorsaures, Glühen auf einem Papierfilter (Mastbaum) 903.
Ammoniumnitrat, Darst. (Fairley) 463*. — Reinigung (Lennox) 78*. — Verb. mit Ammoniak (Divers) 625.
Ammoniumoxyamidosulfonat (Sabanejeff) 881.
Ammoniumpersulfat (Sabanejeff) 881.
Ammoniumphosphit, saures (Sabanejeff) 881.
Ammoniumsalze, organische, Reaktionsfähigkeit (Tafel) 34. 190; (Brendler und Tafel) 1246. — tautomere (Kehrmann) 196.
Ammoniumsubphosphat (Sabanejeff) 881.
Ammoniumsulfantimonate (Stanek) 260.
Ammoniumsulfantimonite (Stanek) 260.
Ammoniumsulfostannat (Stanek) 260.
Ammoniumtellurdoppelsulfat (Metzner) 961.
Amphibol, rhombischer (Cesàro) 450.
Amphibol — Pyroxengestein (Turner) 228.
Amylacetessigester (Ponzio u. Prandi) 966.
Amylenbromid (Konowaloff) 362.
Amylenchloral 826.
Amylenhydratphenylurethan (Lambling) 860.
Amylidencyanhydrin (Henry) 662.
Amylnitrit (Smith) 373. — Prüfung (Fischer u. Anderson) 1283.
Analcim (Klein) 450.
Analcimtinguaït (Washington) 788.
Analysen, volumetrische, mit aliquoten Teilen d. Filtrats (Ruoss) 602.
Analysenwagen mit Schalen aus Bergkrystall (Kuhlmann) 402.
Andalusit vom Montaron (Gemböck) 1064.
Anesin 58.
Aneson 58.
Anethol (Moureu) 664.
Anhalonidin (Heffter) 112.
Anhalonin (Heffter) 112.
Anhalonium Lewinii, Alkaloide (Heffter) 111.
Anhydroamidobenzylalkohol, Darst. (Kalle & Co.) 159*. — Darst. v. geschwefelten Basen (Kalle & Co.) 1152*. — Elektrosynthese (Löb) 773.
Anhydroamidotolylalkohol (Kalle & Co.) 159*.

Anhydrobisdiketohydrinden (Gabriel und Leupold) 96; (Ephraim) 778.
Anhydrobisdiketohydrindencarbonsäure (Ephraim) 778.
Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden (Landau) 779.
Anhydrocamphoronssäure (Aschan) 981.
Anhydrodigitoxigenin (Kiliani) 1138.
Anhydroecgonin (Willstätter) 1137.
Anhydrofenchocarbonsäure (Wallach) 207.
Anhydroformaldehydanilin, Kondensationsprod. mit Benzaldehyd (Luppe) 1255.
Anhydroformaldehydtoluidin, Kondensationsprodd. mit Benzaldehyd (Sieber) 1255.
Anhydrojoniregentricarbonsäure (Tiemann) 103.
Anhydromethoxyamidobenzylalkohol, Darst. (Kalle & Co.) 159*.
Anhydrooxymesitylalkohol (Auwers und Allendorff) 1021.
Anhydrooxypseudocumylalkohol (Auwers u. Van de Rovaart) 1023.
Anhydrooxyxylylalkohol (Auwers u. Van de Rovaart) 1023.
Anhydrosaligenine, substituierte, Bromhydrate (Auwers u. Büttner) 1092.
Anilidoacetamid (Rupe, Heberlein und Roesler) 429.
Anilidodianhydrobisdiketohydrinden (Ephraim) 778.
Anilidomalonsäureäthylester (Blank) 413.
Anilidopropionamid (Hamburger) 1255.
Anilin, Chlorhydrate, Schmelz- u. Siedepunkte (Ullmann) 335. — Dampfspannung (Kahlbaum) 620. — Diphenaminverbb. (Eibner) 1100. — Doppelhaloide mit Zink (Base) 1045; mit Zinn (Slagle) 1044. — oxalsaures (Pinner) 760. — Oxydation (Bamberger u. Tschirner) 290. — Quecksilberverb. (Dimroth) 812.
Anilinchlorhydrat, Quecksilberdoppelhaloide (Swan) 1044.
Anilinoacetamid, Benzalverbb. (Luppe) 1255.
Anilinoacetaminochinon (Kehrmann und Bahatrian) 1016.
Anilinophenylacetamid, Benzylidenverbb. (Bruhn) 1258.
Anilinophenylacetonitril (Bruhn) 1253.
Anilinoxydationsschwarz, Erzeugung (Boehringer Sohn) 399*.
Anisaldehyd (Gattermann) 32.
Anisidin (Benevento) 978. — Derivv. (Jannasch u. Hinterskirch) 424.
Anisol, Synthese (Moureu) 773.
Anisole, alkylierte (Jannasch u. Hinrichsen) 476.
Anisoljodidchlorid (Jannasch u. Hinterskirch) 424.
Anistolbenzhydroxylamin, Krystallform (Tietze) 1080.
Anisylidenmalonester (Knoevenagel) 1166.
Anisylidenmalonsäure (Knoevenagel) 1167.
Anisylquecksilberchlorid (Dimroth) 812.
Anode (Canning) 77*.
Anthophyllit v. Nordcarolina (Pratt) 227.
Anthracen (Mouneyrat) 422. 423.
Anthranilsäure, Einw. auf Acetonitril (Mathews) 858.
Anthranilsäure, Fluoreszenz (Pawlewski) 345.
Anthrarufin (Farbwerke) 696*. — Darst. (Farbenfabriken) 694*.
Antimon, Best. (Hanus) 381; in d. Metallen (Ducru) 583. — Trennung (Lucas) 990.
Antimonalkalimetallsulfate (Gutmann) 1115.
Antimonaluminiumlegierung (Van Aubel) 1197.
Antimonammoniumsulfat (Gutmann) 1115.
Antimonite (Weinland u. Gutmann) 882.
Antimonkaliumsulfat (Gutmann) 1115.
Antimonlactat (Boehringer Sohn) 1231*.
Antimonnatriumsulfat (Gutmann) 1115.
Antimonoxydcinchonin, weinsaures, Krystallform (Traube) 174.
Antimonoxydkadmium, weinsaures, Krystallform (Traube) 173.
Antimonpentafluorid, Doppelsalze (Redenz) 328.
Antimonphenolverbindungen (Causse) 598.
Antimontrisulfid. Best. (Hanus) 381.
Antimonylbrenzkatechin (Causse) 598.
Antimonylgallussaures Kalium (Causse) 599.
Antimonylpyrogallol (Causse) 599.
Antipepton (Kutscher) 438. 1209.
Antipyrin, Doppelsalicylate mit Metallen (Schuyten) 704. 888.
Antipyrinbleisalicylat (Schuyten) 889.
Antipyrinmagnesiumsalicylat (Schuyten) 888.
Antipyrinmangansalicylat (Schuyten) 889.
Antipyrinum tannicum 826.
Antiseptika, Wrkg. auf d. Mikroorganismen des Weins (Seifert) 1275; Toxine (Salkowski) 304.
Apatit (Gonnard u. Adelphe) 225.
Apigenin (Perkin) 636.
Apoäthotolusafranon (Jaubert) 39.
Aposafranine (Jaubert) 38.
Aposafranoncarbonsäureanilid (Hewitt und Stevenson) 338.
Apparat zum Auslaugen oder Lösen von Stoffen (Longshaw) 461*. — zur Demonstration d. Ludwig'schen Phänomens (Abegg) 249. — zum Messen v. Fll. (Bleier) 2. — zur Vornahme v. chem. Operationen in Gasen (Meyerhoffer) 570.
Apparate für d. Gebrauch im organisch-chem. Laboratorium (Wolff) 841. — Neue (Junghahn) 1154. — Volumetrische (Barton) 1114.
Arabinose (Bourquelot und Hérissey) 537; (Bertrand) 1246.
Arabinose-Osazon (Ruff) 279.
Arabinose-Oxim (Ruff) 279.
Arabins. (Bertrand) 1246.

Arachisöl, Ermittelung in Gemischen mit anderen Ölen (Jean) 585. — Siehe: Erdnufsöl.
Aräometerangaben, bessere Definition (Göckel) 841.
Aräometrische Messungen, Temperaturkorrektionstafeln (Fuchs) 638. 953.
Arginin (Kossel) 437; (Kutscher) 438. — Bildg. aus Elastin (Kossel u. Kutscher) 726. — Konst. (Schulze u. Winterstein) 1210.
Argon, Extraktion der Begleiter (Ramsay u. Travers) 852. — Begleiter (Ramsay u. Travers) 624. 852. — Nachw. in den Badequellen v. Vöslau (Bamberger und Landsiedl) 452. — Stellung im Schema d. Elemente (Crookes) 407. 1004.
Aromatische Bromderivv., Einw. von Jodwasserstoffs. (Herzig) 422.
Arsen, Ablagerung in d. Haaren (Schiff) 372. — Best. in den Metallen (Ducru) 588. — Einw. v. Natrammonium (Hugot) 1115. — Nachweis (Abba) 1281. — Nachw. in Teerfarbstoffen (Filsinger) 384; (Morpurgo und Brunner) 505. — physiolog. Bedeutung im Pflanzenorganismus (Stoklasa) 43.
Arsenige Säuren, Oxydation im Organismus (Binz u. Laar) 552.
Arsenide von Metallen (Granger) 1004.
Arsenite (Weinland u. Gutmann) 882.
Arsen-Zinngruppe, neue Rk. (Ducommun) 1218.
Arzneikapseln, Füllen (Grove u. Mitchell) 462*.
Arzneimittel, neue 58. 373. 553.
Asbest als Hilfsmittel f. d. Experimentalunterricht (Schmidt) 851. — verschiedener Provenienz (Kersting) 125.
Asbestluftbad (Junghahn) 1155.
Asparagin, Bedeutung für die Ernährung (Kellner) 219. — Bildungsweise in den Pflanzen (Schulze) 667. — in der grünen Hülse der Bohne (Bourquelot u. Hérissey) 1180.
Asphalt, technische Analyse (Peckham) 143.
Aspidium spinulosum (Poulsson) 1103.
Atmosphäre, Kohlens. (Lévy u. Henriet) 624. — vermutliches Vork. eines bis jetzt unbekannten Stoffes (Neovius) 852.
Atomgewicht (Dulk) 465.
Atomgewichte (Richards) 530. — Berechnung (Dulk) 466. — nach d. Methode d. Grenzdichten berechnete (D. Berthelot) 248.
Atomgewichtszahlen, Grundlage (Naumann) 8.
Atomgravitation (Dulk) 465.
Atomrefraktion d. Metalle (da Silva) 245.
Atranorsäure (Zopf) 39.
Atropin, Spaltungsprodd. (Willstätter) 354.
Atropinjodmerkurate (Gordin u. Prescott) 113.
Atropinperjodide (Gordin u. Prescott) 113.
Atroscin (Gadamer) 664.
Aufbereitung, magnetische (Bromilow) 908*.
Aurichalcit von Campiglia Marittima und Valdaspra (d'Achiardi) 555.
Autoracemisierung (Walden) 175.
Autotypieclichés, Darst. mittels Lichtdruckplatten (Cronenberg) 879*.
Azelaïnsäure (Edmed) 629.
Azelaol (Derlon) 758.
Azelaon (Derlon) 758.
Azammoniumverbindungen (Nietzki und Raillard) 294.
Azide aromatischer Sulfoss. (Curtius und Lorenzen) 1123. — organ. Säuren (Curtius) 1123. 1126. 1127. — der Stickstoffalkalien (Curtius u. Risson) 1239.
Azinfarbstoffe, rote bis violette basische, Darst. (Farbenfabriken) 689*.
Azinomethylcarbonat (Thiele) 1260.
Azobenzol (Bamberger u. Tschirner) 291; (Elbs u. Kopp) 775.
Azodicarbonanilid (Curtius u. Burkhardt) 1128.
Azofarben, Weifs- und Buntätzen auf der Faser (Schlaepfer, Werner & Co.) 911*.
Azofarbstoffe (Muttelet) 342; (Buntrock) 736. — aus α_1-α_2-Amidonaphtol und diazotierten α_1-α_4-Amidonaphtolsulfos., Darst. (Cassella & Co.) 589*. — aus Azoxyaminen, Darst. (Soc. anonyme des matières etc.) 1150*. — aus β-Diketonen, wasch- u. lichtechte, Darst. (Farbwerke) 1231*. — von d. Naphtylaminsulfons. (Noelting & Kunts) 1049. — substantive, aus Amidophenylbenzidinsulfos., Darst. (Aktienges. für Anilinfab.) 567*. — Substitutionsregelmäfsigkeiten bei d. Bildg. (Pinnow u. Matcovich) 1120.
Azokörper, Einw. alkoholischer Salzsäure (Jacobson) 86. — gemischte, Elektrosynthese (Loeb) 810.
Azomethinverbindungen, aromat. (Mochlau) 807. — phenolartige (Möhlau) 808.
Azomethyltriazol (Thiele und Manchot) 1258.
Azoniumchromogene (Schaposchnikoff) 919.
Azoorange R. (Ehrmann u. Susis) 519.
Azophenin (Bamberger u. Tschirner) 291; (Hewitt u. Stevenson) 339.
Azophenole, ableitbare, von Wroblewski's Bromtoluidin (Hewitt u. Stevenson) 338. — Salz- u. Hydratbildg. (Hewitt, Moore u. Pitt) 809.
Azostilbendisulfosäure, Darst. (Farbwerk Mühlheim) 320*.
Azotetrazolhydroxylamin (Thiele) 1259.
Azotetrozol (Thiele) 1259; (Thiele und Manchot) 1258.
Azotetrazolamidoguanidin (Thiele) 1259.
Azotetrazoldiazoguanidin (Thiele) 1259.
Azotetrazolhydrazin (Thiele) 1259.
Azotoluol (Elbs u. Kopp) 775.

Azotoluolmethylpyrazolin (Curtius u. Zinkeisen) 1250.
Azotriazol (Thiele u. Manchot) 1258.
Azotriazolcarbons. (Thiele u. Manchot) 1259.
Azoverbindungen, gemischte, Hydrolyse Bamberger) 1050.
Azoxyanisol (Schenck) 850.
Azoxybenzol (Bamberger u. Lagutt) 288; (Bamberger u. Tschirner) 291.
Azoxylol (Elbs u. Kopp) 776.

Bacillus, neuer chromogener (Boekhout u. de Vries) 443. — Thermophiler, aus Zuckerfabriksprodd. (Laxa) 53. — Thermophilus (Oprescu) 929.
Backpulver (Lam) 1062.
Badeschwamm (Schuhfab. Ennenda etc.) 741*.
Bakterien, Best. d. spez. Gew. (Almquist) 929. — in der Milchwirtschaft (Conn) 51. — Thermophile (Oprescu) 929.
Bakterienzähler (Mason) 549.
Bakteriologie d. Fleischvergiftung (Wesenberg) 930.
Balsame, Unters. (Gregor) 831. — Untersuchungsmethoden (Dieterich) 994.
Bambus, Asche (Storer) 802.
Bankoulnußöl (De Negri) 493.
Barbaloïn (Tschirch und Pedersen) 118; (Tschirch) 211.
Barbitursäure (Kühling) 781.
Barium, äthylschwefelsaures, Krystallform (Eppler) 731. — Methylpyrazolcarbonsaures, Krystallform (Eppler) 731. — Nitrotetronsaures, Krystallform (Eppler) 731.
Bariumamalgam (Kerp) 534.
Bariumbromat, Krystallform (Eppler) 731.
Bariumbromid, Krystallform (Eppler) 731.
Bariumchlorid, Absorptionsfähigkeit (Busnikoff) 745.
Bariumchloridlösung, Leitfähigkeit wss. Legg. (Mac Kay) 244. 745.
Bariumformiat (Plathan) 1009.
Bariumhydrosulfid, Zerlegung durch Aluminium- u. Chromsalze (Langen) 457*.
Bariumhydroxyd, Krystallform (Eppler) 730.
Bariumkobaltinitrit (Rosenheim u. Koppel) 264.
Bariumorthosulfoantimonit (Pouget) 329.
Bariumphosphat, Zers. durch W. bei 100° (Viard) 469. 854.
Bariumpyrosulfoantimonit (Pouget) 329.
Bariumrhodiumverbindung (Joly u. Leidié) 410.
Bariumsaccharat, Zerlegung durch Aluminium- u. Chromsalze (Langen) 457*.
Bariumtrinitrid (Dennis, Benedict u. Gill) 256.
Baryt, Brennen (Hersfeld u. Stiepel) 1197.
Base $C_9H_7ClN_4O_4$ (Heinke) 197. — $C_{10}H_{12}N_2$ (Ahrens) 818. — $C_{12}H_{15}N$ (Plancher) 297. — E. Fischer'sche (Brunner) 780. — aus Methylketol u. Jodmethyl (Brunner) 780.
Basen der Diphenylmethanreihe, Darst. (Kalle & Co.) 158*. — heterocyklische sekundäre, Einw. von Salpetrigsäuregas (Stoermer und Dragendorff) 1096. — Schiff'sche (Eibner) 1098. — Titrieren (Böttger) 674.
Baumwolle, Entfetten (The Textile Cleaning Comp.) 911*. — Erzeugung seidenartigen Glanzes (Jenny) 911*. — Mercerisation (Binz) 234. — Mercerisieren (Ducat) 614. — Mercerisierung (Lefèvre) 1293.
Baumwollfarbstoffe aus Amidosulfos., substantive schwefelhaltige, Darst. (Farbenfabriken) 688*. — schwarze schwefelhaltige, Darst. (Vidal) 912*; (Farbenfabb.) 688*. — substantive, Darst. (Farbenfabb.) 318*. — mittels d. Dioxynaphtoësulfos. (Basler chem. Fab. Bindschedler) 320*. — Aus Thiazolverbb., Darst. (Farbenfabriken) 589*.
Baumwollorange G. (Ehrmann u. Suais) 519.
Baumwollsamenfütterung, Einfl. auf Butter 1108.
Baumwollsamenöl, Nachw. im Olivenöl (Tortelli u. Ruggeri) 642. — Nachw. im Schweinefett (Bömer) 646. — Siehe: Cottonöl.
Bausteine aus Gips (Susset) 463*.
Bebeerin (Scholtz) 983.
Beerenweine, russische (Wolpjean) 231.
Beizenfarbstoffe aus Resorcincörulеïnen, halogensubstituierte, Darst. (Farbwerke) 839*.
Bemalen v. Plüsch (Bretschneider) 688*.
Benzalacetonoxalsäureester (Schiff u. Gigli) 192.
Benzalacetonoximchloral (Gigli) 704.
Benzalamidobiuret (Thiele und Uhlfelder) 1248.
Benzalamidodicyandiamidin (Thiele u. Uhlfelder) 1249.
Benzalanilin, Einw. auf ungesättigte α-Oxysäureester (Schiff u. Gigli) 191.
Benzalbenzolsulfonhydrazin (Curtius und Lorenzen) 1125.
Benzalbrombenzhydrazin (Curtius u. Portner) 1126. 1127.
Benzaldehyd, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Benzaldiacetoncarbonsäureester (Schiff) 193.
Benzaldiacetophenon, Derivv. (Newmann) 924.
Benzaldiacetophenondioxim (Newmann) 925.
Benzaldiacetophenonmonoxim (Newmann) 925.
Benzaldiacetylaceton (Schiff) 193.
Benzalglutarsäure (Fichter u. Bauer) 775

Benzalmalonsäure (Knoevenagel) 1167.
Benzalmethyloxypyrimidinhydrazin (Thiele u. Bihan) 1088.
Benzalmethyltriazylhydrazin (Thiele und Manchot) 1258.
Benzalmethyltriazylhydrazon (Thiele und Manchot) 1258.
Benzalnaphtylamin (Schiff) 192.
Benzalnaphtylsulfonhydrazin (Curtius und Lorenzen) 1125.
Benzalphenylhydrazon, Umlagerung (Thiele u. Pickard) 93.
Benzalphtalidcarbonsäure (Gabriel u. Leupold) 1201.
Benzaltropinsäure (Willstätter) 485.
Benzaltropinsäuredimethylester (Willstätter) 485.
Benzanistolhydroxylamin, Krystallform (Tietze) 1060.
Benzenylamidoamidonaphtylanilin (Muttelet) 348.
Benzenylamidoamidophenylanilin (Muttelet) 348.
Benzenylamidoamidotolylanilin (Muttelet) 348.
Benzenylamidokresol (Auwers u. Czerny) 1251.
Benzenylamidoxim (Wolf) 782.
Benzenylamidoximfumarsäureester; Esoanhydrid (Wolf) 782.
Benzenylnitroamidonaphtylanilin (Muttelet) 343.
Benzenylnitroamidophenylanilin (Muttelet) 343.
Benzenylnitroamidotolylanilin (Muttelet) 343.
Benzenyloxyamidoxim (Ley) 811.
Benzhydrole (Möhlau) 1015.
Benzhydroxyformamidin, salzsaures (Gattermann u. Schnitzspahn) 427.
Benzhydrylamin (Gattermann u. Schnitzspahn) 427.
Benzidin, Halogensubstitutionsprodd. (Levinstein Lim. etc.) 522*.
Benzil, Azoniumverbb. (Kehrmann und Natcheff) 1046.
Benzilcarbonsäure (Soch) 481.
Benzisothiazol (Gabriel u. Leupold) 811.
Benzoaline (Reverdin) 1227.
Benzochinhydron (Klinger und Kolvenbach) 31.
Benzochinon (Jackson u. Koch) 285.
Benzochinonbidiphenylmethan (Mohlau) 1015.
Benzochinonchlorimid (Bamberger und Tschirner) 290.
Benzochrombraun 59; (Reverdin) 1227.
Benzoëäthyläthersulfosäure (List u. Stein) 332.
Benzoësäure, Dampfspannung (Kahlbaum) 620. — Einw. auf Äthylencyanid (Mathews) 858.
Benzoësäureazobenzylalkohol (Loeb) 810.
Benzoësäuresulfinid (List u. Stein) 331.
Benzokreosol (Bartolotti) 978.
Benzokresol (Bartolotti) 978.
Benzol, Absorption in W. und Paraffinöl (Müller) 456. — Anwesenheit in Essigs. u. W. (Waddell) 166. — Dampfspannung (Kahlbaum) 620. — Derivv. (Noelting u. Filipkowski) 1015. — Erkennung in Kohlenwasserstoffgemischen (Markownikoff) 576.
Benzolazooxytoluoxazol (Henrich) 975.
Benzolazophenyloxytoluoxazol (Henrich) 975.
Benzolazotoluol (Loeb) 811.
Benzolhexachlorid (Brunner u. Eiermann) 200.
Benzolring (Menschutkin) 182. 476.
Benzolsulfonamid (Curtius und Lorenzen) 1125.
Benzolsulfonazid (Curtius und Lorenzen) 1125.
Benzolsulfondiisoamylamid (Solonina) 888.
Benzolsulfondiisobutylamid (Solonina) 888.
Benzolsulfondipropylamid (Solonina) 888.
Benzolsulfonhydrazid (Curtius u. Lorenzen) 1125.
Benzolsulfonsaures Diammonium (Curtius u. Lorenzen) 1125.
Benzolsulfonsaures Natrium (Hochstetter) 476.
Benzolsulfosäure, Dianilid (List u. Stein) 331.
Benzonitril (Ley) 811. — Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Benzonitrilkupferchlorür (Rabaut) 859.
Benzophenon, Derivv. (Matthews) 297; (Bartolotti) 978. — Sulfonierung (Lapworth) 95. 346.
Benzophenondisulfochlorid (Lapworth) 347.
Benzophenondisulfonamid (Lapworth) 347.
Benzophenondisulfonanilid (Lapworth) 347.
Benzophenondisulfonsäure (Lapworth) 346.
Benzophenondisulfopiperidid (Lapworth) 347.
Benzoyazinderivate (Wheeler u. Barnes) 540.
Benzoylaceton (Schiff) 193.
Benzoylacetonchloral (Gigli) 704.
Benzoylacetonnitril (Seidel) 1201.
Benzoylacetonkupfer (Vaillant) 1252.
Benzoylacetophenon (Feuerstein u. v. Kostanecki) 349.
Benzoyläthylbenzamidin (Wheeler u. Walden) 541.
Benzoylalkeïn (Ladenburg) 716.
Benzoylamidomethyltriazol (Thiele u. Manchot) 1258.
Benzoylamidonaphten (Markownikoff) 579.
Benzoylbenzylamin (v. Pechmann) 1172.
Benzoylbenzamidin (Wheeler u. Walden) 541.
Benzoylbenzokresol (Bartolotti) 978.
Benzoylbenzolazophenyloxytoluoxazol (Henrich) 975.

Benzoylbornylamin (Forster) 301.
Benzoylbrenzkatechin (Einhorn und Hollandt) 425.
Benzoylbrenztraubenester (Schiff) 191.
Benzoylbrenztraubensäurechloralid (Schiff) 191.
Benzoylbuttersäure (Fichter u. Bauer) 774; (Kuhn) 923.
Benzoylchinin, Krystallformen seiner Salze (Wyroubоff) 111.
Benzoylchlorid (Brunner u. Eiermann) 200. — Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Benzoyldimethylnaphtol (Wedekind) 348.
Benzoyldinitranilin (Muttelet) 287.
Benzoyldiphenyldiketodihydropyrroloxim (Schiff u. Gigli) 191.
Benzoyldiphenyloxypyrrolin (Schiff und Gigli) 191.
Benzoyldiphenylsulfon (List u. Stein) 382.
Benzoylformaldoxim (Dunstan u. Bossi) 18.
Benzoylglutarsäurediäthylester (Fichter u. Bauer) 774.
Benzoylmethylpyrazolin (Curtius u. Zinkeisen) 1250.
Benzoylmorpholin (Knorr) 487.
Benzoylneobornylamin (Forster) 301.
Benzoylnitrophenylsemicarbazid (Young u. Stockwell) 200.
Benzoyloxymethyltoluoxazol (Henrich) 975.
Benzoyloxytoluoxazol (Henrich) 975.
Benzoylphenylbenzamidin (Wheeler und Walden) 541.
Benzoylphenylcyanamid (Rizzo) 713.
Benzoylphenylnaphtyloxypyrrolon (Schiff u. Gigli) 192.
Benzoylphenyltolyloxytriazol (Young und Stockwell) 199.
Benzoylpikolylalkeïn (Ladenburg) 716.
Benzoylpyrogallol (Einhorn und Hollandt) 425.
Benzoylsalicylamidophenetol (Bolezzi) 976.
Benzoylsuperoxyd, Bildg. (Jorissen) 1094.
Benzoyltolylsemicarbazid (Young u. Stockwell) 199.
Benzoylvinyldiacetonalkamin (Chem. Fab. auf Aktien) 693*.
Benzyläthyläther (v. Pechmann) 1172.
Benzylalkohol, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Benzylamidobenzylalkohol (Kalle & Co.) 694*.
Benzylamidophenol (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 1151*.
Benzylamin, Umsetzungsgeschwindigkeit (Menschutkin) 183.
Benzylaminocaffeïn (Einhorn und Baumeister) 24.
Benzylbenzoat (v. Pechmann) 1172.
Benzylbisurethin (Nef) 1265.
Benzylcyanidkupferchlorür (Rabaut) 859.
Benzylhydroxams. (Nef) 1265.
Benzylidenaminodimethylanilin (Francke) 809.
Benzylidenanilin, Einw. von Benzaldehyd (Bruhn) 1253. — Einw. von Cuminol (Gerngroß) 1254.
Benzylidenanisidin, Einw. v. Benzaldehyd (Scheitz) 1254.
Benzylidenbispiperidin (Knoevenagel) 1167.
Benzylidendiisonitraminmethylester, Krystallform (Traube) 173.
Benzylidenmalonester (Knoevenagel) 695*. 1166.
Benzylidenmethylamin, Kondens. mit Benzaldehyd (Kollegorsky) 1255.
Benzylidentolylguanidinnitat, Krystallform (Negri) 628.
Benzylisoroseindon (Fischer u. Hepp) 1056.
Benzylphenylchinolin (Engelhardt) 485.
Benzylphenylcinchoninsäure (Engelhardt) 485.
Benzylphtalimid (Gabriel u. Landsberger) 1257.
Benzylpipekolylalkin (Ladenburg) 717.
Benzylsulton (Marckwald u. Frahne) 489.
Benzylurethan (v. Pechmann) 1172.
Bergamottöl, Analyse (Soldaini u. Berté) 997. — Entdeckung v. Verfälschung mit Terpentinöl (Mancuso-Lima) 585.
Berichtigung (Luther) 244.
Bernsteinsäure (Bouveault) 415. — Best. (Bordas, Joulin u. de Racskowski) 511.
Bernsteinsäurephenylamidmethylester (Hoogewerff u. Van Dorp) 195.
Berührungselektrizität v. Metallen (Erskine-Murray) 3.
Beryll v. Nordcarolina (Pratt) 227.
Beryllium, Gewinnung durch Elektrolyse (Lebeau) 750.
Berylliumborocarbid (Lebeau) 86.
Berylliumfluorid (Lebeau) 86.
Berylliumjodid (Lebeau) 85.
Berylliumoxyfluorid (Lebeau) 86.
Bessemer Birne (Daelen) 462*.
Betaeucaïn (Chem. Fab. auf Aktien) 824.
Betorcinolcarbonsäuremethylester (Hesse) 491.
Bier, Acidität (Prior) 1148. — Best. des Alkohols u. Extrakts (Buisson) 393.
Bierdruckapparate (Fischer) 1061.
Bierhefe, Einw. d. Sauerstoffs (Effront) 727.
Bierwürze, Best. d. verschiedenen Proteïnindividuen (Schjerning) 649. — Kontrollapp. (Schäffer & Budenberg) 457*. — Vermeidung des Kleistergehaltes (Prochâska) 910*.
Bildungswärme, Beziehung zur Löslichkeit (Bodländer) 848. — des Lithiumcarbids (Gunts) 329.
Biliansäure (Bulnheim) 495. — kippbare (Levoz) 462*.
Birnenböden mit Windkanälen (Haenel) 79*.
Bisdiketohydrinden (Gabriel u. Leupold) 96.
Bisdiketohydrindenkalium (Gabriel u. Leupold) 96.

Bisdiketohydrindenoxyd (Gabriel u. Leupold) 96.
Bismutan 58.
Bittermandelöl, Nachw. (Meiser) 886.
Blausäure, Sesquichlorhydrat, Konstitution (Gattermann u. Schnitzspahn) 427.
Blei, Best. kleinster Mengen (Hundeshagen) 829; in Bleierzen (Schneider) 559; in Legierungen (Garrigues) 506. — gediegenes, Vork. mit Röblingit (Foote) 789. — Gewinnung aus Schwefelblei (Macdonald) 468*. — Halogensalze (Thomas) 88. 329. 533. — Raffinieren auf elektrolytischem Wege (Cowper-Coles) 453. — volumetrische Best. (Ruoss) 606.
Bleiacetatlösung, Reinigung (Schmidt) 80*.
Bleibromat, Krystallform (Eppler) 731.
Bleichen v. Gespinnstfasern (Homberg) 837*.
Bleiformiat (Plathan) 1009.
Bleikobaltinitrit (Rosenheim u. Koppel) 264.
Bleioxyd, Regenerierung (Kassner) 468*.
Bleisaccharat, Darst. mittels gefällten Bleioxyds (Wohl) 458*.
Bleisals, ein merkwürdiges (Brooks) 89.
Bleisalze, Einw. v. alkal. Zinnchlürlösung (Vanino u. Treubert) 89. — in wss. Lagg., Konst. (Fernau) 529.
Bleisammlerplatten, sulfatierte 1042.
Bleisulfid, Best. (Hanus) 381.
Bleisuperoxyd, mafsanalytische Bestimmg. (Reichard) 948.
Bleivergiftung (Oppenheimer) 1279.
Bleiweifs, Darst. (Sanderson) 589*. — Ersatzmittel (Ganelin) 912* — Prüfung (Hamberger) 1292.
Bleiweifsfarben (Macdonald) 468*.
Blei-Zinksammler (Dannert) 461*.
Bliabergsit, Stellung im Mineralsystem (Weibull) 126.
Blockeis, Herstellung (Osmond) 1228*.
Blut, Best. der Alkalinität (Barbèra) 809; d. Trypsins (Martz) 137. — Färbekraft und Eisengehalt (Jellinek) 1105. — vergleichende Analyse (Abderhalden) 43. — Vorkommen v. Harns. (Petren) 1105. — Wasser- u. Alkaligehalt bei Nephritis u. Urämie (Bruner) 121.
Blutflecke, Einw. v. Formaldehyd (Todeschini) 1289.
Blutkörperchen, weifse, Hämoglobingehalt u. Zahl (Schwinge) 1104.
Blutserum, Albuminoid (Faust) 1105.
Boden, die durch Gewässer gelöste Phosphors. (Schlösing fils) 670. — Kalkgehalt und Nitrifikation (Polseniuss) 121. — Stickstoffgehalt (Tuxen) 222.
Bodenanalyse durch d. Vegetationsversuch (Wilfarth) 222.
Bodenanstrich (Gravert) 1109*.
Bodenbearbeitung (Dehérain) 934.
Bodenimpfung (Tancré) 222.
Bodenuntersuchung, chem. (Passon) 673.
Bogenlichtkohlen, Behandlung (Heil) 999*.
Bohnen, Nährwert (Balland) 1061.
Boracite, jodierte (Allaire) 1116.
Borax, Darst. (Masson u. Tillière) 880*. —
Borneolharnstoff (Duden u. Macintyre) 483.
Bornit aus dem Kaukasus (v. Jeremejeff) 1185.
Bornylamine, isomere (Forster) 900.
Bornylaminplatinchlorid (Forster) 901.
Borragineen, Färbestoff (Norton) 613.
Borsäure, Best. (Montemartini) 314; (Vadam) 678; als Borfluorkalium (Thaddeeff) 314.
Borsäureester (Copaux) 1243.
Borsaure Salze, Darst. (Rickmann und Rappe) 906*.
Boswellinsäure (Tschirch u. Halbey) 985.
Boulangerit (Sjögren) 1065.
Bourbongeraniumöl (Flatau u. Labbé) 299.
Branntwein, Fälschung (Fischer) 1061.
Branntweine, fixe u. flüchtige SS. (Roeques u. Lasson) 231.
Branntweinschärfen, Unters. (Polenske) 1150.
Braunkohle, Darrapp. (Haase) 738*.
Brennofen (Collombier) 79*; (Heinrichs) 909*.
Brennstoff, künstl. (Forester) 464*.
Brennstoffpreßsteine (George) 655*.
Brenz-, siehe: Pyro-.
Brenzkatechin (Einhorn u. Hollandt) 425; (Turner & Co.) 886*. — Acetale (Moureu) 285. 857. — Bleisalz, Einw. d. Jods (Jackson u. Koch) 285. — Krystallform (Negri) 628.
Brenzkatechinähnliche Substanz d. Nebennieren (v. Fürth) 1182.
Brenzkatechinäthoxyläthan (Moureu) 285.
Brenzkatechinmonokohlensäureanhydrid (Loew) 119.
Brenzschleimsäure, Krystallform (Negri) 628.
Brenztraubensäure (Schiff) 191.
Brenztraubensäureamid (Thiele u. Bailey) 1262.
Brenztraubensäurenitril (Thiele u. Bailey) 1261.
Brenztraubensäuresemicarbazon (Thiele u. Bailey) 1262.
Briketts, Darst. (Meyer) 464*.
Brillantin (Kreis) 602.
Brom, Nachw. im Harn (Jolles) 878. 604. — Trennung v. Chlor u. Jod (Specketer) 809; (Küster) 811.
Bromacetal, Einw. auf Natriummalonsäureäthylester (Perkin jr. u. Sprankling) 16.
Bromacetaminochinon (Kehrmann u. Babatrian) 1016.
Bromaceton (Brendler u. Tafel) 1247.
Bromacetonyltrimethylammoniumbromid (Brendler u. Tafel) 1247.
Bromäthansulfonsäure (Kohler) 1010.
Bromäthylbromphenylketon (Collet) 203.
Bromäthylchlorphenylketon (Collet) 203.
Bromäthylensulfonsäure (Kohler) 1011.

Bromäthylglutarsäure (Fichter u. Eggert) 757.
Bromakroleïn (Piloty u. Stock) 178.
Bromalhydrat (Brunner u. Eiermann) 201.
Bromanhydrocamphoronsäure (Aschan) 982.
Bromanhydrooxypseudocumylalkohol (Auwers u. Van de Rovaart) 1024; (Auwers u. Ercklentz) 1025.
Bromanisidin (Benevento) 978.
Brombenzazid (Curtius u. Portner) 1126.
Brombenzhydrazid (Curtius u. Portner) 1126.
Brombenzol, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Brombenzolazophenol (Hewitt, Moore und Pitt) 809.
Brombenzoldiazoniumchlorid (Hantzsch) 779.
Brombenzoldiazoniumrhodanid (Hirsch) 23.
Brombenzylsulton (Marckwald u. Frahne) 489.
Brombernsteinsäure (Walden) 917.
Brombernsteinsäureester (Walden) 917.
Bromcaffeïn (Fischer) 1175.
Bromcyanocarboxylvinylessigsäureäthylester (Errera) 110.
Bromcykloheptancarbonsäure (Willstätter) 1137.
Bromcykloheptencarbonsäure (Buchner) 753.
Bromcykloheptanmethylsäure (Buchner u. Jacobi) 752.
Bromdiäthylanilin (Samtleben) 33.
Bromdiazobenzolsäure (Brühl) 169.
Bromdiazoniumnitrat (Hantzsch) 779.
Bromdimethylanilinchlorjodid (Samtleben) 33.
Bromdimethyltoluidin (Pesci) 547.
Bromdioxynikotinsäureester (Errera) 414.
Bromdioxypyridindicarbonsäureester (Errera) 111.
Bromflavon (v. Kostanecki) 1060.
Bromhexanaphtylen (Markownikoff) 579.
Bromhexensäure (Fichter u. Eggert) 757.
Bromindonacetessigsäureäthylester (Liebermann) 777.
Bromindonmalonsäureester (Liebermann) 777.
Bromipin 824.
Bromisobuttersäureester, Einw. von Zink (Michailenko) 885.
Bromkresylanilin (Auwers u. Büttner) 1093.
Bromkresylpiperidin (Auwers u. Büttner) 1093.
Brommethoxyphenylsuccinimid (Benevento) 978.
Brommethylphtalimid (Sachs) 35.
Brommethylbromchinolin, Darst. (Claus) 744*.
Brommethylchinolin, Darst. (Claus) 744*.
Bromnaphtalin, Dampfspannung (Kahlbaum) 621.
Bromnitrosobenzol (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 289. 290.
Bromoform (Konowaloff) 862.
Bromoxasolid, Darst. (Claus) 158*.
Bromoxypseudocumylalkohol (Auwers und Ercklentz) 1026.
Bromoxypseudocumylanilin (Auwers und Ercklentz) 1026.
Bromoxypseudocumylbromid (Auwers und Ercklentz) 1026.
Bromoxypseudocumylmerkaptan (Auwers u. Ercklentz) 1026.
Bromoxypseudocumylpiperidin (Auwers u. Ercklentz) 1026.
Brompentachlorbenzol (Thomas) 476.
Bromphenylbrombenzoylsemicarbazid (Curtius u. Portner) 1127.
Bromphenylcarbaminazid (Curtius u. Burkhardt) 1130.
Bromphenylcarbaminsäureäthylester (Curtius u. Portner) 1126.
Bromphenylcarbaminsäureazid (Curtius u. Burkhardt) 1129.
Bromphenylcarbaminsäuremethylester (Curtius u. Portner) 1126.
Brompiperidin (Delépine) 851.
Brompseudoallylharnstoff (Rundqvist) 767.
Bromsäure, Reduktion (Judson u. Walker) 255.
Bromsaligenin (Auwers u. Büttner) 1093.
Bromsuberancarbonsäure (Buchner u. Jacobi) 752.
Bromtoluchinonoxim (Kehrmann u. Rüst) 1264.
Bromtoluolazonaphtol (Hewitt u. Stevenson) 338.
Bromtoluolazophenol (Hewitt u. Stevenson) 338. 339.
Bromtoluolazosalicylsäure (Hewitt u. Stevenson) 338. — Einwirkung von α-Naphtylamin (Hewitt u. Stevenson) 338.
Bromtriacetonalkamin (Samtleben) 33.
Bromzimmtsäure (Liebermann) 779.
Bronzefarben, Explosion (Stockmeier) 1292.
Brookit vom Rio Cipo (Hussak) 1065.
Brot, Fälschung (Ambühl; Fischer; Lam) 1062.
Brucin, stickstoffwasserstoffsaures (Pommerehne) 1134.
Brucinheptajodid (Prescott und Gordin) 861.
Brunnenwasser, Enteisenung (Dunbar und Orth) 55.
Büretten, Beobachtung des Flüssigkeitsstandes (Bergmann) 826.
Butan, Zers. (Friedel u. Gorgeu) 1084.
Butantetracarbonsäureester (Pospischill) 770.
Butter, Best. v. Fett ((Lézé) 891. — flüchtige u. unl. Fettss. (Henriques) 797. — Nachw. von Formaldehyd (Mayrhofer) 644. — ranzige (Mayrhofer) 644; (Swaving) 1278. — bei Sesamkuchenfütterung (Weigmann) 672. — Unters. 390. — Veränderung durch Fettfütterung (Baumert u. Falke) 1108. — Vorgänge beim Ranzigwerden (Schmidt) 865. — Wasser-

best. (Gerber u. Craandijk) 905; (Wróblewski) 1037.
Butterfett, Unters. (Farnsteiner) 993.
Buttersäure aus Geraniumöl (Flatau und Labbé) 360. — Ester der Monochlorderivv. (Henry) 273. — Umlagerung in Isobutters. (Meyer) 176. — Wrkg. (Sternberg) 47.
Butterschmalz, Unters. (Spaeth) 391.
Butterwasserprüfer (Gerber u. Craandijk) 905.
Butylchloralaminoazobenzol (Betti) 196.
Butylchloralhydrat (Brunner u. Eiermann) 201.
Butylchlorid, tertiäres (Solonina) 888.
Butylkrotonsäurenitril (Henry) 663.
Butylphtalidcarbonsäure (Baur-Thurgau) 184.
Butyltoluylsäure (Baur-Thurgau) 183.
Butylxylidin (Fabriques de Prod. chim.) 1232*.
Butylxylylcarbonsäure (Baur-Thurgau) 183.
Butylxylylglykolsäure (Baur-Thurgau) 183.
Butylxylylglyoxylsäure (Baur-Thurgau) 183.
Butyrat d. Ba (Holzmann) 755.
Butyroine (Basse u. Klinger) 13.
Butyrolaktoncarbonsäure (Reitter) 245.
Butyrylbutylxylol (Baur-Thurgau) 184.
Butyrylnaphtol (Einhorn u. Hollandt) 426.
Butyrylphenylbenzamidin (Wheeler und Walden) 542.
Buxin (Scholtz) 983.

Cacaonin (Schweitzer) 217.
Cadinen (Beckurts u. Tröger) 666. 786.
Cäsiummolybdate (Muthmann u. Nagel) 536.
Cäsiumozomolybdate (Muthmann u. Nagel) 536.
Cäsiumtetramolybdat (Muthmann u. Nagel) 536.
Cäsiumtitanalaun (Piccini) 537.
Cäsiumtrinitrid (Dennis, Benedict u. Gill) 256.
Caffeïdindicarbonsäure (Einhorn und Baumeister) 23.
Caffeïn (Schweitzer) 217; (Boehringer und Söhne) 1192*. — Derivv. (Einhorn und Baumeister) 23. — Trennung und Best. (Brunner u. Leins) 512.
Caffeol (Jaeckle) 447.
Caffeon (Lehmann u. Wilhelm) 372.
Calcium, äthylschwefelsaures, Krystallform (Eppler) 731. — Chemie (v. Lengyel) 262. — Eigenschaften (Moissan) 1116. — Funkenspektrum (Eder und Valenta) 1118. — krystallisiertes, Darst. (Moissan) 261. — nitrotetronsaures, Krystallform (Eppler) 731. — pyrazoldicarbonsaures, Krystallform (Eppler) 731. — vierfachweinsaures, Krystallform (Eppler) 731. — wasserfreies Sulfid, Krystallisation (Mourlot) 853.
Calciumamalgam (Moissan) 1117; (Ferée) 1118.
Calciumamid (Moissan) 1241.
Calciumammonium (Moissan) 1117. 1241.
Calciumantimonid (Moissan) 1117.
Calciumbicarbonat, Umsetzungen mit Alkalisulfat (Vater) 1184.
Calciumcarbid (Liebetanz) 262. — Analyse (Moissan) 988. — Darstellung (Pictet) 615*.
Calciumcarbonat, Einfl. d. Lösungsgenossen auf d. Krystallisation (Vater) 898.
Calciumchlorid, Krystallform (Eppler) 731.
Calciumdicarbonat, Löslichkeit (Treadwell u. Reuter) 261.
Calciumformiat (Plathau) 1009.
Calciumgruppe, eutropische Reihen (Eppler) 730.
Calciumhydrogen (v. Lengyel) 262.
Calciumhydrür (Moissan) 408.
Calciumnitrid (Ferée) 1118. — Darst. und Eigenschaften (Moissan) 960.
Calciumoxychlorid (Oettel) 469.
Calciumphosphat, Zers. durch W. bei 100° (Viard) 469. 854.
Calciumpyrosulfoantimonit (Pouget) 329.
Calciumsilicid (Moissan) 1117.
Calciumsilicium (Moissan) 988.
Calciumsulfat, Einw. auf einige Alkaloide (Ditte) 329.
Calciumtrinitrid (Dennis, Benedict u. Gill) 256.
Calycin (Hesse) 493.
Campher, Konst. (Bouveault) 208. — Löslichkeit (Istrati und Zaharia) 1054. — neuer, aus Pinen (Wallach und Smythe) 205. — stereoisomere Derivv. (Lowry) 209. 432.
Campherchlorhydrin (Istrati u. Zaharia) 1054.
Camphersäure (Schryver) 433. — Konst. (Bouveault) 208; (Blanc) 300.
Camphersäureanhydrid, Einw. von Aluminiumchlorid (Lees u. Perkin jr.) 109.
Campholakton (Lees u. Perkin jr.) 109.
Campholensäuren, Konst. (Bouveault) 347.
Camphoronsäure (Aschan) 981.
Camphoronsäuredimethylester (Aschan) 982.
Camphoronsäuremethylester (Aschan) 982.
Camphylchlorid (Solonina) 888.
Camphylphenyläther (Solonina) 888.
Caparrapen (Tapia) 482.
Caparrapinsäure (Tapia) 482.
Caparrapiöl (Tapia) 482.
Caparrapiol (Tapia) 482.
Caperatid (Hesse) 491.
Caperatsäure (Hesse) 491.
Caperatsäureanhydrid (Hesse) 491.
Caperidin (Hesse) 492.
Caperin (Hesse) 492.
Capranid (Hesse) 491.
Capransäure (Hesse) 491.
Caprarsäure (Hesse) 491.
Caprarsäureanhydrid (Hesse) 491.

Caprolaktoncarbonsäure (Fichter u. Eggert) 757.
Caprolaktoncarbonsäureäthylester (Fichter u. Eggert) 757.
Capronat d. Ba (Holzmann) 755.
Caprylat d. Ba (Holzmann) 755.
Carbaminsäureäthylester (Thiele u. Dent) 1207.
Carbaminsäurebenzylester (Thiele u. Dent) 1205.
Carbaminsäurebutylester (Thiele u. Dent) 1207.
Carbaminsäuremethylester (Thiele u. Dent) 1207.
Carbaminsäurepropylester (Thiele u. Dent) 1207.
Carbaminthioglykolsäureanilid (Rizzo) 296.
Carbazol (Ullmann) 346.
Carbazolgruppe, Synthesen (Ullmann) 346.
Carbidfabrikation (Frank) 1296.
Carbocinchomeronsäure (Collie und Lean) 434.
Carbocyklische Verbb., Bildg. aus 1,5- u. 1,6-Diketonen (Wislicenus) 920.
Carbohydrasid (Curtius u. Burkhardt) 1128.
Carbolsäure, Best. (de Koningh) 398. — rohe, Wertbest. (Smith) 825.
Carbonamidhydrazopropionitril (Thiele u. Bailey) 1260.
Carbonamidhydrazopropionsäure (Thiele u. Bailey) 1261.
Carbonamidhydrazopropionsäureamid (Thiele u. Bailey) 1261.
Carbonisiermaschine (Bernhardt) 911*.
Carboxyldimethoxymandelsäure (Fritsch) 718.
Carburierapparat (Wolpert) 400*.
Carburierelemente (Koch) 741*.
Carburieren v. Luft (Kremer) 464*.
Carminsäure (Liebermann) 777.
Carolinpulver (Polenske) 983.
Caron (Idzkowska u. Wagner) 475; (Baeyer u. Villiger) 926.
Carvestren (Baeyer u. Villiger) 299.
Carvoxime, Löslichkeit (Goldschmidt und Cooper) 635.
Carylamin (Baeyer u. Villiger) 299.
Casanthrol 1030.
Cascara Sagrada (Dohme u. Engelhardt) 553.
Caseïn, Best. in d. Kinderfäces (Poole) 1213. — peptische Spaltungsprodukte (Alexander) 723. — Trypsinverdauung (Röhmann) 892. — wasserlösliches Präparat, mit glycerinphosphorsauren Salzen (Bauer & Co.) 878*. 1089*. — wasserlösliche Verbb. (Riegel u. Rose) 910*.
Caseïnhaltiges Nährpräparat (Chem. Fabr. auf Aktien) 400*. 656*.
Caseïnogen, physikalischem. Zustand in d. Milch (Harris) 891.
Cearin (Issleib) 60.
Cedarit (Klebs) 1187.
Cedrirete (Nietzki u. Bernard) 185.
Celluloidröhren, Hohlkörper (Schenke und Engelmann) 463*.
Cellulose, Best. (Storer) 801. — von hornartigem Aussehen (Rotten) 742*. — Nitrierung (Vignon) 422. 1246. — Tuch, Darst. (Wolf) 239*.
Cement, Festigkeit (Ackermann) 70. — hydraulische, Konst. (Rebuffat) 1146. — Platten (Wernicke) 999*.
Ceratophyllin (Hesse) 491.
Cerin, Vork. im Kork (Thoms) 1102; (Kügler) 1103.
Ceritmetalle Trennung (Muthmann u. Rölig) 408. — Wertigkeit (Muthmann) 531.
Cerotat d. Ba (Holzmann) 755.
Cetrarsäure (Zopf) 39.
Chagual-Gummi (Winterstein) 279.
Champagner, Zus. (Grünhut) 147.
Cheiranthin (Reeb) 1102.
Chemie, anorgan., zunehmende Bedeutung (Van't Hoff) 957.
Chilesalpeter, Nachw. v. Perchlorat (van Breukeleveen) 1281. — rascher Nachw. im Chilesalpeter (Nyssens) 1281.
Chinin, Chlorhydrate (Vitali) 1209. — Nachweis im Harn (Christomanos) 1284.
Chinonoxime, Stereochemie (Kehrmann u. Grab) 1262.
Chlor, Trennung v. Br u. Jod (Specketer) 809; (Küster) 811.
Chloracetaminochinon (Kehrmann u. Bahatrian) 1016.
Chloracetonnitril (Henry) 661.
Chloracetoxim (Matthaiopoulos) 1012.
Chloracetoximphenylcarbaminsäureester (Matthaiopoulos) 1012.
Chloracetylacetylphenylhydrazin (Rupe) 428; (Rupe, Heberlein u. Roesler) 430.
Chloracetyläpfelsäureester (Walden) 918.
Chloräpfelsäureester (Walden) 917.
Chloräthansulfochlorid (Kohler) 1010.
Chloräthylanilin (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Chloräthyllepidinsäure (Byvanck) 818.
Chloräthylmethylpyridindicarbonsäure (Byvanck) 818.
Chloral (Brunner und Eiermann) 200. — Einw. v. $AlCl_3$ u. v. Chlor (Mouneyrat) 178. — Kondensationsprod. mit 2,3-Dimethoxybenzoësäuremethylester (Fritsch) 712; mit Tannin (Farbenfabriken) 744*. — Verbb. mit Formaldehyd (Pinner) 759.
Chloralacetone (Gigli) 704.
Chloralamidoguanidinnitrat (Thiele und Dralle) 1086.
Chloralaminoazobenzol (Betti) 196.
Chloraldehyd (Eibner) 1100.
Chloraldehydamidoguanidin (Thiele und Dralle) 1087.
Chloralhydrat (Brunner u. Eiermann) 201.
Chloralide (Schiff) 191.
Chloralkali-Chloraluminiumdoppelsalze, Darst. (Comp. Gen. l'Alumine etc.) 79*.

Chloralkalien, Elektrolyse (Winteler) 609. 1221.
Chloralmethylenglykolat (Pinner) 759.
Chloranil, Einw. v. Cyanamid (Imbert) 844; — d. Sulfanils. (Imbert u. Pagès) 426.
Chloranilin (Eibner) 1100. — Dampfspannung (Kahlbaum) 621.
Chloranilsäure, Einw. von Phenylhydrazin (Descomps) 1205.
Chloranisoljodidchlorid (Jannasch u. Hinterskirch) 424.
Chlorat, Ausbeute (Wohlwill) 611.
Chloratbildung (Oettel) 469.
Chlorbenzaldehyd, Abscheidung aus Gemischen von o- und p-Chlorbenzaldehyd (Ges. f. Chem. Ind.) 743*.
Chlorbenzaldehydsulfosäure (Ges. f. Chem. Ind.) 744*.
Chlorbenzoësäurephenylester (Michaelis u. Kerkhof) 828.
Chlorbenzol, Einw. v. Brom (Mouneyrat u. Pouret) 973.
Chlorbenzolazochlordimethylanilin (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Chlorbenzotrichlorid (Soc. chim. des Usines du Rhône etc.) 800*.
Chlorbenzyldibenzylketon (Goldschmiedt u. Knoepfer) 979.
Chlorbernsteinsäureanhydrid (Walden) 917.
Chlorbernsteinsäureester (Walden) 917.
Chlorbernsteinsäurephenylamidmethylester (Hoogewerff u. Van Dorp) 196.
Chlorbernsteinsäurephenylimid (Giustiniani) 978.
Chlorbisdiketohydrinden (Gabriel u. Leupold) 97.
Chlorbrenzkatechin (Jackson und Koch) 286.
Chlorbuttersäureester (Henry) 663.
Chlorbutyronitril (Henry) 22.
Chlorcaffeïn (Fischer u. Ach) 769; (Boehringer u. Sne.) 1191*. 1192*.
Chlorcalciumlösungen, Elektrolyse (Oettel) 469.
Chlorcampher (Lowry) 433.
Chlorcapronsäurenitril (Henry) 661.
Chlorcaprylsäurenitril (Henry) 662.
Chlorcarbazol (Ullmann) 846.
Chlorcarbocinchomeronsäure (Collie und Lean) 434.
Chlorcitramalsäure (Piutti) 768.
Chlorcycloheptanmethylsäure (Buchner u. Jacobi) 752.
Chlordiazoniumrhodanid (Hirsch) 23.
Chloressigsaures Natrium, Elektrolyse (Troeger u. Ewers) 801.
Chlorfumarsäureester, Einw. auf Amidoxime (Wolf) 782.
Chlorheteroxanthin (Boehringer u. Söhne) 1192*.
Chlorhexanaphten (Markownikoff) 578.
Chlorhydrine, aliphatische, Einw. von Metallthiocyanaten (Engle) 857.
Chloridlösung, alkalische, Zersetzungsspannung (Wohlwill) 610.
Chlorisobutylacetonitril (Henry) 661.
Chlorisobutylessigsäure (Montemartini) 963.
Chlorisopropylacetonitril (Henry) 661.
Chloritgruppe, chem. Konst. (Dalmer) 12
Chlorjodphenetol (Jannasch u. Naphtali) 424.
Chlorkohlensäureallylester (Thiele u. Dent) 1206.
Chlorkohlensäurebenzylester (Thiele und Dent) 1206.
Chlorkohlensäurebutylester (Thiele u. Dent) 1207.
Chlorlutidincarbonsäure (Collie u. Lean) 213.
Chlormethoxybenzaldehyd (Gattermann) 32.
Chlormethylanilin (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Chlormethylphtalimid (Sachs) 36.
Chlormethyltoluidin (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Chlormethyltoluylendiamin (Stoermer und Hoffmann) 1096.
Chlornaphtalin, Dampfspannung (Kahlbaum) 621.
Chlornaphtylen (Markownikoff) 579.
Chlornatriumlösungen, spez. Gew. (Hahn) 698.
Chlornitrotoluylsäureamid (Gabriel und Landsberger) 1256.
Chloroform, Einw. auf wss. Kali (Thiele u. Dent) 1170. — Nachw. v. W. (Brooks) 510. — Zersetzungsprodd. bei Gaslicht (Schumburg) 1012.
Chloroformwasser, Bereitung (Mansier) 372.
Chlorophyll, Chemie (Bode) 494.
Chlorophyllan (Bode) 494.
Chlorophyllderivate, Absorptionsspektren (Schunck) 498.
Chloroproteïnochrom (Beitler) 438.
Chloroxazolid, Darst. (Claus) 158*.
Chloroxyvaleriansäure (Henry und Aschmann) 663.
Chlorparaxanthin (Fischer u. Clemm) 1177.
Chlorpentabromäthan (Elbs u. Newmann) 1083.
Chlorphenetoljodidchlorid (Jannasch und Naphtali) 424.
Chlorphenonaphtaxin (Fischer u. Hepp) 1056.
Chlorphenylaminobenzoxazin (Wheeler u. Barnes) 541.
Chlorpiperidin (Delépine) 851.
Chlorpropionaldehyd, Diäthylacetal (Wohl) 420.
Chlorpropionitril (Henry) 22.
Chlorpropionsäureisobutylester (Walden) 918.
Chlorpropylphenyläther (Günther) 816.
Chlorpyridincarbonsäuren (Collie u. Lean) 212. 433.
Chlorpyridintricarbonsäure (Collie u. Lean) 213.
Chlorsuberancarbonsäure (Buchner u. Jacobi) 752.

Chlortheobromin (Fischer und Ach) 769; (Böhringer & Söhne) 1191*. 1192*.
Chlortribromäthylen (Elbs u. Newmann) 1083.
Chlortrimethylbernsteinsäureäthylester (Komppa) 1169.
Chlorwasserstoff, Trocknen (Baker) 82. 328.
Chlorxanthin (Böhringer u. Söhne) 694*.
Chilesalpeter, Best. d. Perchlorats (Ahrens u. Hett) 558; (Fresenius u. Bayerlein) 870. — Gehalt an Perchlorat (Aumann) 501. — Giftwrkg. (Krüger u. Berju) 936. — Nachweis von Perchlorat (Nyssens) 1281. — Vork. d. Perchlorats (Zaharia) 1106. — zulässige Menge Perchlorat (Maercker) 935.
Chinaalkaloide, Best. (Ekroos) 650. — Derivv. (Königs u. Höppner) 1135.
Chinaldindicarbonsäure (Engelhardt) 485.
Chinin, Basizität (D. u. D. L. Howard) 1134. — Identitätsnachw. (Candussio) 880. — Nachw. (Pollacci) 886. — stickstoffwasserstoffsaures (Pommerehne) 1134.
Chinolin (Piccinini) 715.
Chinolinmorphin (Cohn) 351.
Chinolinwismutrhodanat 824.
Chinolylacetonylchlorid (Schmidt) 631.
Chinolyläthanol (Koenigs) 1136.
Chinolylpropandiol (Koenigs) 1136.
Chinolylpropandioldijodhydrin (Koenigs) 1136.
Chinolylpropandiolmonobromhydrin (Koenigs) 1136.
Chinolylpropandiolmonojodhydrin (Koenigs) 1136.
Chinon, Einwrk. von Essigsäureanhydrid (Thiele) 31.
Chinonamidoguanidin (Thiele u. Barlow) 1090.
Chinonbisamidoguanidin (Thiele u. Barlow) 1090.
Chinondisemicarbazon (Thiele u. Barlow) 1091.
Chinone, Darst. v. Kondensationsprodd. mit Phenolen (Friedländer und Blumenfeld) 156*. — mit hohem Molekulargew., Bildungswärmen (Valeur) 286. — neue Rk. (Möhlau) 1015.
Chinonimidfarbstoffe (Möhlau) 1015.
Chinonmonosemicarbazon (Thiele u. Barlow) 1091.
Chinonoxim (Henrich) 772.
Chinonoximsemicarbazon (Thiele u. Barlow) 1091.
Chitosamin (Breuer) 802; (de Bruyen) 1013.
Cholalsäure, Derivv. (Pregl) 495.
Cholansäure (Bulnheim) 495.
Cholesterin, Gewinnung (v. Raumer) 867; (Juckenack u. Hilger) 668. — Hydrat (Darmstädter u. Lifschütz) 12. — Nachw. in Fetten (Kreis u. Wolf) 903.
Cholesterylbenzoat (Schenck) 850.
Cholsäure, Einw. der Reduktionsmittel (Senkowski) 867.
Cholylsäure (Senkowski) 867.
Cholylsäureanhydrid (Pregl) 495.
Chrom, elektromotorisches Verh. (Hittorf) 268. — kolorimetrische Best. kleiner Mengen (Hillebrand) 880. — Zustand in d. Prodd. d. Eisenbearbeitung (Carnot u. Goutal) 83.
Chromgläser, blaue (Dubois) 453. 833.
Chrommetall (Goldschmidt) 85.
Chromoacetat, Einwrk. einiger Carbonate (Baugé) 268. 409.
Chromosalze, Anw. zur Absorption von Sauerstoff (Peters) 854.
Chromotropsäure (Hantower u. Täuber) 815.
Chromoxydhydrat, neues (Baugé) 1119.
Chromoxydulsalze, Zers. d. W. (Berthelot) 409.
Chromsäure, Trennung (Brearley) 64.
Chromsalzlösungen, Natur d. Farbenwechsels (Venable u. Miller) 470.
Chrysasin (Farbwerke) 696*.
Chrysin (Perkin) 636.
Chrysophansäure (Hesse) 825.
Cinchonin, Derivv. (Grimaux) 115. — isomere Basen (v. Loewenhaupt) 984. — Krystallform (Traube) 174.
Cinchotin (Skraup) 115.
Cinchotinsulfonsäure (Skraup) 115.
Cineolensäure (Rupe) 1055.
Cineolsäure (Rupe) 1055.
Cinnamenylakrylsäure (Knovenagel) 1167.
Cinnamylidenmalonsäure (Knoevenagel) 1168.
Citraconsäureanhydrid (Reitter) 1246. — Einw. v. Ammoniak (Piutti) 970.
Citral (Tiemann) 100; (Doebner) 482. — Kondensation mit Aceton (Tiemann) 860.
Citralreihe (Tiemann) 847.
Citramalsäure (Piutti) 768.
Citratlösung (Cook) 677.
Citratmethode, volumetr. (Littmann) 677.
Citriodoraldehyd (Stiehl) 820.
Citriodoraldehydnaphtocinchoninsäureverbindung (Stiehl) 820.
Citriodoraldehydsemicarbazon (Stiehl) 820.
Citriodorylidenaceton (Stiehl) 821.
Citriodorylidenacetonsemicarbazon (Stiehl) 821.
Citronellal (Tiemann) 100.
Citronellöl (Flatau u. Labbé) 481; (Schimmel & Co.) 984.
Citronellol, Derivv. (Flatau u. Labbé) 481. — Trennung von Geraniol (Flatau und Labbé) 299. 481.
Citronellylcaproat (Flatau u. Labbé) 300.
Citronellylcrotonat (Flatau u. Labbé) 300.
Citronellylvalerianat (Flatau u. Labbé) 300.
Citronenkonserven, vorgebliche (Bornträger) 447.
Citronenöl, konzentriertes (Idris) 1138. — neuer Bestandteil (Umney u. Swinton)

1139. — Verfälschungen mit Terpentinöl, Entdeckung (Leone) 134.
Citronensäure, Nachw. in vegetabilischen Säften (Denigès) 134.
Citronensäureanhydrid (Piutti) 762.
Citrophosphatnatrium (England) 374.
Citrylidenacetessigester (Knoevenagel) 695*.
Clupeïn (Kossel) 436.
Cocaïn, Spaltungsprodd. (Willstätter) 354.
Cocaïnum hydrochloricum, Ammoniakprobe (Günther) 133.
Cochenillefarbstoff (Liebermann) 777.
Codeïn, stickstoffwasserstoffsaures (Pommerehne) 1134.
Cognak, Beurteilung (Mansfeld) 514.
Coniin, Nachw. (Melzer) 387.
Coniindithiocarbamat (Maafs u. Wolffenstein) 1252.
Consolicin (Greimer) 1135.
Consolidin (Greimer) 1135.
Coprin (Schmidt) 630.
Coprinoxim (Schmidt) 630.
Copsträger für Garnfärbeapp. (Schroeter) 590*.
Corallin als Indikator (Waddell) 165.
Coriandrol (Tiemann) 101; (Stephan) 823.
Coronium (Nasini, Anderlini u. Salvadori) 617.
Corydalin (Schmidt) 114; (Martindale) 114. 374.
Corydalinjodmethylat (Martindale) 115.
Corydalinmethylchlorid (Martindale) 115.
Corydalinsäure (Martindale) 374.
Corydalisalkaloide (Schmidt) 114.
Cottonöl, Nachw. im Olivenöl (Tortelli u. Ruggeri) 134. — oxydiertes (Fahrion) 679. — Reagenzien (Mazhar) 795. — Unters. (Jean) 584.
Crassulacenäpfelsäure (Aberson) 276.
Creolin, Analyse (Ditz u. Clauser) 831.
Crotonöl (Javillier) 60.
Crotonsäure, Konst. (Fichter und Krafft) 1011.
Crotonsäurenitril (Henry) 662.
Crotonylchlorid (Henry) 663.
Crustaceen, Zus. (Balland) 368.
Cumarazon (Cebrian) 345.
Cumarin, Verh. zu metallischem Natrium und Fluoreszenzerscheinungen (Kunz-Krause) 94.
Cumarincarbonester (Knoevenagel) 695*.
Cumarincarbonsäure (Knoevenagel) 695*. 1168.
Cumarincarbonsäureester (Knoevenagel) 1166.
Cumarole, Verh. zu metallischem Natrium und Fluorezenzerscheinungen (Kunz-Krause) 94. — Verh. zu Na (Kunz-Krause) 978.
Cumenylakrylsäure (Knoevenagel) 1167.
Cumenylanilidoacetamid (Gerngroſs) 1254.
Cumenylanilidoacetonitril (Gerngroſs) 1254.
Cumenylanilidoessigsäure (Gerngroſs) 1254.
Cumidylformazylbenzole (Wedekind und Stauwe) 341.
Cuminalmalonsäure (Knoevenagel) 1167.
Cuminhydrazon (Gerngroſs) 1254.
Cuminylidenmalonester (Knoevenagel) 1166.
Cumylidenanilin (Gerngroſs) 1254.
Cupolofen, fahrbarer (The Falk Manufacturing Comp.) 462*.
Cuprammoniumsulfocyanate (Richards u. Merigold) 535.
Cuprosammoniumbromide (Richards und Merigold) 535.
Curcamin als Indikator (Waddell) 165.
Cyanacetophenon (Seidel) 1201.
Cyanallyl (Henry) 662.
Cyanbenzolsulfochlorid (List u. Stein) 332.
Cyanbenzolsulfosäure (List u. Stein) 332.
Cyanbenzylamin (Gabriel u. Landsberger) 1256.
Cyanbenzylchlorid (Gabriel u. Landsberger) 1256. — Einw. von Kaliumsulfhydrat (Gabriel u. Leupold) 1199.
Cyanbenzylcyanid (Gabriel u. Eschenbach 283.
Cyanbutyrylacetat (Henry) 661.
Cyancarboxylglutaconsäureester (Errera) 110.
Cyancarboxylvinylessigsäureäthylester (Errera) 110.
Cyanide, Darst. aus Sulfocyaniden (The United Alcali Comp.) 837*.
Cyanisovalerylacetat (Henry) 662.
Cyanometrische Best. einiger Metalle (Brearley u. Jervis) 1032.
Cyanvinylessigsäure (Errera) 111.
Cyanwasserstoff in d. Prunaceen (Van der Ven) 678.
Cyklische Verbb. (Markownikoff) 576. 578. — Verh. zu metallischem Natrium (Kunz-Krause) 973.
Cykloamide (Wheeler u. Barnes) 540.
Cykloamidine (Wheeler) 292.
Cykloheptadiencarbonsäure (Willstätter) 1137.
Cykloheptadiencarbonsäuren (Buchner) 754.
Cykloheptadienon (Willstätter) 355.
Cykloheptan, Derivv. (Buchner u. Jacobi) 752.
Cykloheptancarbonsäure (Willstätter) 356. 1137; (Buchner) 753.
Cykloheptanmethylsäure (Buchner u. Jacobi) 752.
Cykloheptatriën (Willstätter) 355.
Cykloheptatriëncarbonsäure (Buchner und Lingg) 753.
Cykloheptatriënmethylsäure (Buchner und Lingg) 753.
Cykloheptencarbonsäure (Willstätter) 356; (Buchner) 753.
Cykloheptencarbonsäuren (Willstätter) 1137.
Cykloheptenmethylamid (Buchner u. Jacobi) 752.

Cykloheptenon (Willstätter) 355.
Cyklohexanreihe, Derivv. (Markownikoff) 972.
Cyklohexen (Markownikoff) 579.
Cyclooctanol (Derlon) 758.
Cyklopentandicarbonsäure (Pospischill) 771.
Cyklopentantetracarbonsäure (Pospischill) 770.
Cyklopenten, Aldehyd (Baeyer u. v. Liebig) 761.
Cyklopentencarbonsäure (Baeyer u. v. Liebig) 761.
Cymol (Baeyer u. Williger) 925.
Cynoglossin (Greimer) 1135.

Dachpappe (Christensen) 688*.
Dämpfvorrichtung für Gewebe (Esser u. Schneider) 1230*.
Dampf, Anzeige der Einströmungsmenge (Johnson) 460*. — Maximalspannung (Julius) 5.
Dampfspannkraftmessungen (Kahlbaum) 620.
Dampfspannung homogener Gemische (Dolezalek) 327. — v. krystallisierten Hydraten (Tammann) 1079.
Dampfüberhitzer nach Möhlau (Kaehler u. Martini) 1154.
Darmadstringenzien (Wesenberg) 376.
Darmschlingen, ausgeschaltete, Inhalt (v. Moraczewski) 46.
Dauerhefe, abgetötete (Buchner) 591*. — Buchner's (Bau) 682.
Dauphinblau (Gassmann) 786.
Dehydrocholsäure (Bulnheim) 495.
Dehydrocorydalinhydrobromid, Perbromid (Martindale) 115.
Dehydrocorydalinhydrojodid (Martindale) 115.
Dehydrocorydalinwasserstoffhexasulfid (Martindale) 115.
Dehydroiren (Tiemann) 98.
Dehydroirenoxylakton (Tiemann) 98.
Dehydrojonon (Tiemann) 104.
Dekorationsmalereien (Vehrs jr.) 1109*.
Denitrifikation (Ampola u. Ulpiani) 896.
Denitrifikationsbakterien (Stoklasa) 1274.
Denitrifikationsvorgänge (Pfeiffer u. Lemmermann) 121.
Denitrifizierende Mikroorganismen (Künnemann) 52.
Denucleïn, Best. (Schjerning) 649.
Derbylit (Hussak u. Prior) 789.
Desinfektion mit Formaldehyd (Chem. Fab. auf Aktien) 76*; (Loebinger; Krell und Elt) 998*; (Hess) 1275. — mittels eines aus Methylalkohol erzeugten Gas- oder Dampfstrahles (Krell) 880*. — neue Methode (Walther u. Schlossmann) 728. — Theorie (Spiro u. Bruns) 1274. — von Wohnräumen mit Formaldehyd (Symanski) 863. — v. Wohnungen mit Glykoformal (Kausch) 896.
Desinfektionsmittel aus Harnstoff u. Formaldehyd (Goldschmidt) 528*.
Desoxybenzoindicarbonsäure (Gabriel und Leupold) 1200.
Desoxycinchonidinjodmethylat (Königs u. Höppner) 1135.
Desoxycinchoninjodmethylat (Königs und Höppner) 1135.
Desoxystrychnin (Tafel) 718. — physiol. Wrkg. (Tafel) 720.
Destillation unter vermindertem Druck (Auger) 593.
Destillationskolonnen, Reinigungsvorrichtung (Hirzel) 1228*.
Destillierapparate, Neuerung (Strauch) 878*.
Desylessigsäure (Erlenmeyer jr. und Lux) 805. — Krystallform (Bruhns) 752.
Deuteroproteose (Osborne u. Campbell) 40.
Deuterotoxine (Ehrlich) 930.
Dextrin, Nachw. in Albumen ovi siccum (Bonnema) 386. 510.
Dextrine, stärkereiche, Unters. (Hefelmann u. Schmitz-Dumont) 561.
Dextrose (Bertrand) 1246. — volum. Best. (Ruoss) 606.
Diabetes—Küche (Kraus) 808.
Diacetaminonaphtol (Kehrmann u. Matis) 1019.
Diacetonalkamin (Harries und Jablonski) 180.
Diacetonhydroxylamin (Harries und Jablonski) 179; (Harries u. Gley) 841.
Diacetophenylpiperidinbromid (Schmidt) 631.
Diacetyl aus Acetaldehyd (v. Pechmann) 761.
Diacetylbisamidoguanidin (Thiele u. Dralle) 1087.
Diacetyldioxyindigotin (Marchlewski und Radcliffe) 814.
Diacetyldisazobenzoleuxanthon (Perkin) 637.
Diacetyldisazobenzolgentisin (Perkin) 637.
Diacetylguajakharzsäure (Herzig u. Schiff) 861.
Diacetylosazon (v. Pechmann) 761.
Diacetylphysodsäure (Hesse) 491.
Diäthanoläthylamin (Knorr u. Schmidt) 21; (Knorr u. Matthes) 20.
Diäthoxychlorpurin (Böhringer & Söhne) 694*.
Diäthoxyphenylfumaramid (Campanaro) 976.
Diäthoxypyridin (Errera) 415.
Diäthylacetessigsäureäthylester, Oxim (Betti) 202.
Diäthylamidobenzoylbenzoësäure (Haller u. u. Guyot) 210.
Diäthylamidobenzylidenamidodimethylanilin (Möhlau) 807.
Diäthylamin (Strömholm) 972.
Diäthylaminocaffeïn (Einhorn und Baumeister) 24.

Diäthylaminophenylthionaminsäure (Francke) 809.
Diäthylanilin, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Diäthylanilinphtalin (Soc. chim. des usines etc.) 1112*.
Diäthyldithiokohlensäureester (Konowaloff) 362.
Diäthylendisulfidmethylsulfin (Strömholm) 971.
Diäthylhydantoin, Krystallform (La Valle) 629.
Diäthylketon (Thalberg) 419.
Diäthylmethylindolemin (Plancher) 297.
Diäthylmethylindolin (Plancher) 297.
Diäthylmonobenzoyltartrat, Drehungsvermögen (Frankland u. Mac Crae) 17.
Diäthylmonotoluyltartrat, Drehungsvermögen (Frankland u. Mac Crae) 17.
Diäthylsulfidmethan (Farbenfabriken) 524*.
Diäthylthetin (Strömholm) 971.
Dialkylamidoanthrachinone (Haller und Guyot) 210.
Dialkylaniline (Tafel) 720.
Diallylthioharnstoff (Rundqvist) 768.
Dialysierapparat (Siegfried) 569.
Diamant, Darst. (Majorana) 1065.
Diamanten, Darst. in Silikaten (Friedländer) 225.
Diamantflavin (Ehrmann u. Suais) 519.
Diamantrot 10B. (Reverdin) 1227.
Diamidoazobenzol (Elbs u. Kopp) 776.
Diamidobenzenyldiphenylamidine (Noelting u. Kuntz) 1094.
Diamidodibenzyldisulfosäure (Geigy & Co.) 952*.
Diamidodimethyltoluidin (Pinnow u. Matcovich) 1120.
Diamidodinitromethyldiphenylamin (Nietzki u. Raillard) 294.
Diamidodiphenylamin (Vidal) 1151*.
Diamidodiphenyldicarbonsäure (Bülow u. v. Reden) 1207.
Diamidofluoran (Meyer u. Friedland) 384.
Diamidohydrazobenzol (Elbs u. Kopp) 776.
Diamidohydrazotoluol (Elbs u. Schwarz) 776.
Diamidooxymesitylen, Triacetylverb. (Weidel u. Wenzel) 539.
Diamidotetraäthylbenzol (Jannasch u. Bartels) 423.
Diamidothiodiphenylamin (Vidal) 1151*.
Diamidotoluidin (Elbs u. Schwarz) 776.
Diamine, Synthesenhemmung (Pohl) 551.
Diaminodimethyltoluidin (Pinnow u. Matcovich) 1121.
Diaminodiphonsäure (Bülow u. v. Reden) 1207.
Diaminogen (Reverdin) 1227.
Diaminonaphtalin (Kehrmann u. Matis) 1020.
Diaminonaphtochinonimid (Kehrmann u. Haberkant) 1059.
Diaminonaphtol (Kehrmann u. Matis) 1019.
Diaminostrycholcarbonsäure (Tafel) 721.
Diammoncupriammoniumsulfocyanat (Richards u. Merigold) 535.
Diamylaminocaffeïn (Einhorn und Baumeister) 24.
Dianhydrobisdiketohydrindencarbonsäure (Ephraim) 778.
Dianilinonaphtacenchinon (Gabriel und Leupold) 190.
Dianisyldihydrazoncyanessigsäureäthylester (Favrel) 480.
Diaphaniebilder aus plastischer Masse (Zahradník) 1229*.
Diastase (Seyffert) 1291. — als Hefenährungsmittel (Heinzelmann) 146. — Osborn'sche (Wróblewski) 49. — Taka- (Stone u. Wright) 895.
Diastasepräparate (Seyffert) 1224.
Diastasimetrie (Davoll) 135.
Diastatisches Vermögen, Best. (Takamine) 51.
Diatropinquecksilberjodid (Gordin u. Prescott) 114.
Diazoacetonitril (Curtius) 1085.
Diazoamidopyridin (Mohr) 1132. 1133.
Diazobenzolsäure (Brühl) 169.
Diazobenzolsulfosäure, Einw. auf Methyl- u. Äthylalkohol (Franklin) 293.
Diazodiphenylaminnitrat (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 289.
Diazoessigester (Curtius) 1085.
Diazogruppe, Ersatz durch d. Sulfinsäurerest (Gattermann) 196.
Diazomethan (v. Pechmann) 1171. — Verh. gg. Nitramine u. aromatische Nitrokörper (Heinke) 196.
Diazoniumhaloide, Additionsprodd. mit Phenolen u. Essigs. (Hantzsch) 779.
Diazoniumrhodanide, halogenisierte, Umlagerung in rhodanierte Diazoniumsalze (Hirsch) 22.
Diazoniumsalze, physikochem. Unterss. (Davidson u. Hantzsch) 405.
Diazopyridin (Mohr) 1132.
Diazosalze in fester, beständiger Form, Darst. (Cassella & Co.) 742*.
Diazotriazolcarbonsäure (Manchot) 1050.
Diazotriazolcarbonsäure (Thiele u. Manchot) 1258.
Diazoverbindungen, Zers. (Franklin) 293.
Diazoviolett R. (Reverdin) 1227.
Dibebeerinxylylenammoniumbromid (Scholtz) 983.
Dibensaldiäthylketon (Vorlaender u. Wilcke) 477.
Dibensaltriphenylaceton (Goldschmiedt u. Knoepfer 979.
Dibenzenylazoxim (Wolf) 782.
Dibenzolsulfonhydrazin (Curtius u. Lorenzen) 1125.
Dibenzoylacetonitril (Seidel) 1203.
Dibenzoylbrenzkatechin (Einhorn u. Hollandt) 425.

Dibenzoyldimethylamidobenzaldoxim (Bamberger u. Weiler) 1267.
Dibenzoyldiphenylbutadiën (Lehmann) 921.
Dibenzoyldiphenylbuten (Lehmann) 922.
Dibenzoyldiphenylpropan (Carpenter) 923.
Dibenzoylerythrit (Einhorn und Hollandt) 425.
Dibenzoylglutarsäureester, Überführung in Diphenylcyklopentan (Kuhn) 923.
Dibenzoylmannit (Einhorn u. Hollandt) 425.
Dibenzoylphenyläthylen (Lehmann) 921.
Dibenzoylpropan (Kuhn) 923.
Dibenzoylpropandioxim (Kuhn) 923. — tautomeres (Kuhn) 923.
Dibenzoylpyrogallol (Einhorn u. Hollandt) 425.
Dibenzoylstyrol, Einw. von Essigsäureanhydrid (Thiele) 31.
Dibenzyläthylendiamin (Chem. Fabr. auf Aktien) 743*.
Dibenzylaminocaffeïn (Einhorn und Baumeister) 24.
Dibenzylcyanacetamid, Krystallform (La Valle) 629.
Dibenzylisonitramin (Brühl) 169.
Dibenzylpiperazin (Chem. Fabr. auf Aktien) 743*.
Dibrenzkatechinäthan (Moureu) 426.
Dibromäthandicarbonsäureäthylester (Haworth u. Perkin jr.) 29.
Dibromäthylglutarsäure (Fichter u. Eggert) 757.
Dibromakroleïn, Einw. v. W. (de Bruyn) 964.
Dibromanhydroxymesitylalkohol (Auwers u. Allendorff) 1022. — Acetat (Auwers u. Allendorff) 1022.
Dibromanhydrooxypseudocumylalkohol, Bromhydrat (Auwers) 710. — neue Umwandlungsprodd. (Auwers und Sheldon) 782.
Dibromanhydrosaligenin (Auwers u. Büttner) 1093.
Dibrombenzidin (Levinstein Lim. etc.) 522*.
Dibrombenzoylhydrazin (Curtius u. Portner) 1126.
Dibrombisdiketohydrinden (Gabriel u. Leupold) 97.
Dibromcarbanil (Curtius u. Portner) 1127.
Dibromchlorcampher (Lowry) 209. — stereoisomere (Lowry) 483.
Dibromcykloheptencarbonsäure (Buchner u. Lingg) 753.
Dibromcykloheptanmethylsäure (Buchner u. Jacobi) 752.
Dibromdiäthoxychinon (Bentley) 292.
Dibromdiäthoxyphenylsuccinamid (Campanaro) 976.
Dibromdiäthylpyridinzinn (Werner und Pfeiffer) 282.
Dibromdichloräthan (Mouneyrat) 272.
Dibromdimethyläthylen (Ipatiew) 472.
Dibromdioxypyridin (Errera) 415.
Dibromdiphenylharnstoff (Curtius u. Portner) 1126.
Dibromfluoracetamid (Swarts) 703.
Dibromfluoressigsäure (Swarts) 702.
Dibromformaltetrazylhydrazon (Thiele) 1260.
Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$, Einw. v. Natriummalonester (Ipatiew) 660; Zinkstaub (Ipatiew) 472.
Dibromisopropyläthylen (Ipatiew) 472.
Dibromkresylanilin (Auwers und Büttner) 1093.
Dibromkresylmethyläther (Auwers und Büttner) 1093.
Dibromkresylpiperidin (Auwers u. Büttner) 1093.
Dibrommalonyldiäthylharnstoff, Krystallform (Tietze) 1081.
Dibrommesitol (Auwers u. Rapp) 1198.
Dibrommethylenmalonsäureester (Komppa) 1169.
Dibrommethylphloroglucin (Boehm) 919.
Dibromnitrolepidin (Koenigs) 1136.
Dibromoxymesitylätheläther (Auwers und u. Allendorff) 1022.
Dibromoxymesitylalkohol (Auwers und Allendorff) 1022. — isomere (Auwers) 711.
Dibromoxymesitylanilin (Auwers u. Allendorff) 1022.
Dibromoxymesitylbromid (Auwers u. Allendorff) 1022. 1023.
Dibromoxymesitylpiperidin (Auwers und Allendorff) 1022.
Dibromoxypseudocumylalkohol, Äthyläther (Auwers u. Sheldon) 782. — Derivv. (Auwers u. Sheldon) 783.
Dibromoxypseudocumylanilin, Acetylverb. (Auwers u. Sheldon) 782.
Dibromoxypseudocumylbromid, Acetylverb. (Auwers u. Sheldon) 782.
Dibrompropionaldehydacetal (Wohl) 420.
Dibrompropyltriäthylammoniumbromid (Tafel) 34.
Dibrompropyltriäthylammoniumtribromid (Tafel) 34.
Dibrompseudocumenol (Auwers u. Rapp) 1198.
Dibromsaligenin (Auwers u. Büttner) 1093. — Acetylverb. (Auwers) 710.
Dibromtetraäthylbenzol (Jannasch und Bartels) 423.
Dibromtoluoldiazoniumrhodanid (Hirsch) 23.
Dibromtrimethyläthylen (Ipatiew) 472.
Dibromtriphenylcyklopentadiën (Newmann) 925.
Dibromxylenol (Auwers u. Ercklentz) 1025.
Dibromxylochinon (Auwers u. Rapp) 1198.
Dibutylxylyldinitrosacyl (Baur-Thurgau) 184.
Dibutyryl (Basse u. Klinger) 13.
Dibutyrylosazon (Basse u. Klinger) 13.
Dicaperin (Hesse) 492.

Dicaperinhydrat (Hesse) 492.
Dicarbonsäuren, aliphatische, Anhydridbildg. (Auwers) 758.
Dicarboxylglutakonsäureester (Errera) 110.
Dicarboxylglutakonsäureester, Tautomerieformen (Guthzeit) 1245.
Dichloracetanilid (Lambling) 480.
Dichloräthoxychinondibenzoyläthylacetat (Jackson u. Torrey) 187.
Dichloräthyldichlorpropionsäureester (Troeger u. Ewers) 801.
Dichloräthylidendiphenamin (Eibner) 1101.
Dichloräthylsuccinat (Henry u. Aschmann) 663.
Dichloralmethylenglykolat (Pinner) 760.
Dichlorbenzalaceton (Petrenko-Kritschenko) 278.
Dichlorbisdiketohydrinden (Gabriel u. Leupold) 97.
Dichlorchinonoxim (Kehrmann und Grab) 1263.
Dichlordiacettolidin (Levinstein Lim. etc.) 522*.
Dichlordiäthoxychinondiäthyldiacetylacetal (Jackson u. Torrey) 188.
Dichlordiisoamylamidochinon (Jackson und Torrey) 187.
Dichlordiisoamylamidoxychinon (Jackson u. Torrey) 187.
Dichlordimethoxychinondimethyldiacetylacetal (Jackson u. Torrey) 188.
Dichloressigsaures Natrium, Elektrolyse (Troeger u. Ewers) 801.
Dichlorhexachlorbenzol (Offret) 9.
Dichlorhexanaphtene (Markownikoff) 578.
Dichlorisoamylamidoxychinon (Jackson u. Torrey) 187.
Dichlormethoxychinon (Jackson u. Torrey) 187.
Dichlormethoxychinondibenzoylmethylacetal; Oxyd (Jackson u. Torrey) 186.
Dichlormethylformanidin, salzsaures (Gattermann u. Schnitzspahn) 427.
Dichlornaphtacenchinon (Gabriel u. Leupold) 190.
Dichlornaphtalin (Kehrmann u. Matis) 1020.
Dichlornaphtochinon (Zincke u. Petermann) 1122.
Dichlorodiäthyldiaminzinn (Werner und Pfeiffer) 282.
Dichlorodiäthyldipyridinzinn (Werner und Pfeiffer) 281.
Dichloroxypurine, alkylierte, Darst. (Boehringer & Söhne) 159*.
Dichlorphenoxylsulfophosphoramid (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Dichlorphenoxylsulfophosphorchlorid (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Dichlorpropionsaures Natrium, Elektrolyse (Troeger u. Ewers) 801.
Dichlorthymolglykuronsäure (Katsuyama u. Hata) 1199.
Dichlortolidin (Levinstein Lim. etc.) 522*.
Dichte v. pulverförmigen Substanzen, App. zum Messen (Bremer) 1002.
Dicyanbenzylsulfid (Gabriel und Leupold) 1200.
Dicyandiamid (Thiele u. Uhlfelder) 1248.
Dicyandiamidin (Thiele u. Uhlfelder) 1248.
Dicyanglutakonsäureester (Errera) 110.
Dicyanmethylglutakonimid (Guareschi und Grande) 544.
Dicyanstilben (Gabriel u. Eschenbach) 283.
Didinitrotolylmethylnitramin (Pinnow und Matcovich) 1121.
Didymium chloratum 824.
Didymium sulfuricum 824.
Differentialarsometer (Müller) 242.
Diffuseur, Mannlocherverschluſs (Kröger) 1040*.
Diffusion von Gasen durch Wasser und Agar (Hüfner) 1236.
Diffusionsbatterie (Cerný u. Hýros) 910*.
Diffusionsgefäſse, Entfernen v. Rückständen (Pfeiffer) 1040*.
Difluorchlortoluol (Swarts) 26.
Digitaligenin (Kiliani) 1133.
Digitalin (Kiliani) 1133.
Digitalose (Kiliani) 1133.
Digitonin, Nachweis (Lavermann) 1284.
Digitoxigenin (Kiliani) 1133.
Digitoxin (Kiliani) 1133.
Digitoxose (Kiliani) 1133.
Digitoxosecarbonsäure (Kiliani) 1133.
Dihydrobenzaldehyd (Willstätter) 355.
Dihydrocarvon (Wallach u. Smythe) 206; (Baeyer u. Villiger) 299.
Dihydrochinonamidoguanidin (Thiele und Barlow) 1090.
Dihydrodioxymethyltriasin (Thiele u. Bailey) 1260.
Dihydroeucarvon (Baeyer u. Villiger) 925. 926.
Dihydromethylindol, Verh. bei d. Reduktion mit HJ (Piccinini u. Camozzi) 714.
Dihydronaphtacen (Gabriel u. Leupold) 189.
Dihydronaphtochinonamidoguanidin (Thiele u. Barlow) 1091.
Dihydronaphtoësäure (Rabe) 484.
Dihydronicotyrin (Pictet u. Crépieux) 767.
Dihydropiperylendicarbonsäure (Willstätter) 356.
Dihydrostrychnolin (Tafel) 718.
Dihydroxyaceton (Fenton u. Jackson) 1012.
Dihydroxyfumarsäure, Affinitätskonstanten (Skinner) 17. 277.
Dihydroxymaleïnsäure, Affinitätskonstanten (Skinner) 17. 277.
Dihydroxypyridin, Bildg. (Rubemann) 110.
Dihydroxysäure, Überführung in d. entsprechende Ketons. (Erlenmeyer jr. und Lux) 804.
Dihydroxystearinsäure (Edmed) 176. 629.
Dihydroxyweinsäure, Affinitätskonstanten (Skinner) 17. 277.
Dihydroxyweinsäuren (Fenton) 17. 276.

Diindon, $C_{20}H_{16}N_4O_2$ (Kehrmann u. Duret) 1021.
Diisatinsäure (Marchlewski und Radcliffe) 203. 815.
Diisobutylacetylenglykoldiisovalerlat (Basse u. Klinger) 14.
Diisobutylacetylenmonoureïd (Basse und Klinger) 14.
Diisobutylglykolsäure (Basse u. Klinger) 14.
Diisobutylsulfhydrat (Basse u. Klinger) 14.
Diisobutylxylylendiamin (Scholtz) 336.
Diisonitraminester, Krystallform (Traube) 178.
Diisonitrosoresorcin (Henrich) 772.
Diisopropyl, Nachw. im Petroleumäther aus Baku (Aschan) 412.
Diisopropylacetylenmonoureïd (Basse und Klinger) 14.
Diisopropylglyoxalinsulfhydrat (Basse und Klinger) 14.
Diisopropylketon, Phenylhydrazon (Plancher) 298.
Diisovalerylosazon (Basse u. Klinger) 14.
Dijodacetylen (Mebert) 552.
Dijodanisol (Seidel) 477.
Dijodchinolin (Istrati) 983.
Dijodcumarin (Seidel) 477.
Dijoddiäthyldipyridinzinn (Werner und Pfeiffer) 282.
Dijododiäthyldiaminzinn (Werner und Pfeiffer) 282.
Dijodpurin (Fischer) 1174.
Diketodimethyldihexahydrophenyl, Hydrazon (Harries u. Kaiser) 428.
Diketohydrinden (Gabriel u. Leupold) 95.
Diketohyrindencarbonsäure (Ephraim) 777.
Diketohydrindendicarbonsäure (Ephraim) 777.
Diketooktohydrophenanthren (Rabe) 484.
Diketooktohydrophenanthrencarbonsäure (Rabe) 484.
Diketooktohydrophenanthrencarbonsäureester (Rabe) 484.
Dikresoxylsulfophosphoramid (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Dikresoxylsulfophosphoranilid (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Dikresoxylsulfophosphorchlorid (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Dillöl (Schimmel & Co.) 985.
Dimesoxalsäureesterdihydrazondiphenyldicarbonsäurediäthylester (Bülow und v. Reden) 1208.
Dimetaphosphorsäure (Tanatar) 257.
Dimethoxybenzalaceton (Petrenko - Kritschenko) 278.
Dimethoxybenzaldehyd (Gattermann) 82.
Dimethoxybisdiketohydrinden (Gabriel und Leupold) 97.
Dimethoxydiketohydrinden (Landau) 778.
Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylester (Landau) 778.
Dimethoxyphenyltetrahydropyron (Petrenko-Kritschenko) 278.
Dimethoxyphtalidcarbonsäure (Fritsch) 713.
Dimethoxyphtalsäure (Fritsch) 713.
Dimethoxyphtalsäureester (Landau) 778.
Dimethoxytrichlormethylphtalid (Fritsch) 712.
Dimethylacetessigester, Einw. v. Natrium (Conrad u. Gast) 177.
Dimethylacetisindazol (Bamberger und Weiler) 1265.
Dimethylacetoncyanhydrin (Henry) 661.
Dimethylacetoncyanhydrinacetat (Henry) 661.
Dimethylacetophenylammoniumbromid (Schmidt) 631.
Dimethyladipin (Tiemann u. Schmidt) 108.
Dimethyladipinsäure (Tiemann) 105; (Tiemann und Schmidt) 108; (Baeyer und Villiger) 926.
Dimethyläthylcarbinol (Ipatiew) 472.
Dimethyläthylisorosindulin (Schaposchnikoff) 920.
Dimethyläthylrosindulin (Schaposchnikoff) 920.
Dimethyläthylsulfin (Strömholm) 970.
Dimethylakrylsäurenitril (Henry) 661. 662.
Dimethylallen (Ipatiew) 472.
Dimethylallylmalonsäureester (Ipatiew) 660.
Dimethylamidoanthrachinon (Haller und Guyot) 210.
Dimethylamidoanthranol (Haller u. Guyot) 210.
Dimethylamidoantipyrin, Nachweis (Jolles) 643.
Dimethylamidobenzaldehyd (Bamberger u. Weiler) 1266.
Dimethylamidobenzolazobenzoësäure (Loeb) 811.
Dimethylamidobenzylbenzoësäure (Haller u. Guyot) 210.
Dimethylamidobenzylidenamidodimethylanilin (Möhlau) 807.
Dimethylamidooxanthranol (Haller und Guyot) 210.
Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon, Darst. (Farbwerke) 237*.
Dimethylamin, Phenolat (Menschutkin) 478.
Dimethylaminooxychlorpurin (Boehringer u. Söhne) 528*.
Dimethylaminooxypurin (Boehringer und Söhne) 528*.
Dimethylaminophenylisonaphtophenazoniumsulfosäureanhydrid (Kehrmann und Locher) 1048.
Dimethylaminophenylthionaminsäure (Francke) 808.
Dimethylaminsalze, selenhaltige (Norris) 280.
Dimethylanilidobenzaldoxim (Bamberger u. Weiler) 1267.
Dimethylanilin, Bildg. (Menschutkin) 478. — Dampfspannung (Kahlbaum) 620. —

Farbenrkk. (Tafel) 719. — haloidwasserstoffsaure Salze (Menschutkin) 479.
Dimethylanilinchlorjodid (Samtleben) 83.
Dimethylanilinphtalid (Soc. chim. des usines etc.) 1111*.
Dimethylanilinphtalin (Soc. chim. des usines etc.) 1111*.
Dimethylbenzaldehyd (Bamberger und Weiler) 1268.
Dimethylbernsteinsäure (Tiemann) 104. 105; (Tiemann u. Schmidt) 108; (Baeyer und Villiger) 926.
Dimethylbisdiketohydrinden (Gabriel und Leupold) 96.
Dimethylbutandisäure (Tiemann) 105.
Dimethylbutanonols., Lakton (Conrad und Gast) 1244.
Dimethylcarbazol (Ullmann) 346.
Dimethylchinolin (Engelhard) 485.
Dimethylchinolindicarbonsäure (Engelhard) 485.
Dimethylcrotonsäurenitril (Henry) 662.
Dimethylcyanacetamid, Krystallform (La Valle) 629.
Dimethyldiacetophenylammoniumbromid (Schmidt) 631.
Dimethyldioxychlorpurin (Fischer und Clemm) 1177; (Boehringer und Söhne) 1191*.
Dimethyldiphenylhydropyron, symmetrisches (Vorländer u. Wilcke) 477.
Dimethylglutakonsäure (Reformatsky) 886.
Dimethylglutarsäure (Tiemann) 104; (Tiemann und Schmidt) 108; (Blanc) 597; (Auwers) 758; (Reformatsky) 886; (Montemartini) 963.
Dimethylglykolnitril (Henry) 661. 662.
Dimethylglykolnitrilacetat (Henry) 661.
Dimethylharnsäure (Fischer u. Ach) 770; (Fischer u. Clemm) 1177.
Dimethylharnstoff (Torrey) 803.
Dimethylheptanonsäure (Tiemann und Schmidt) 108.
Dimethylheptenol (Barbier) 11.
Dimethylheptenolacetat (Barbier) 11.
Dimethylheptenoxyd (Barbier) 11.
Dimethylhexandisäure (Tiemann) 105; (Tiemann u. Schmidt) 108.
Dimethylhexanoncarbonsäure (Blanc) 597.
Dimethylhexanonsäure (Blanc) 300.
Dimethylhomophtalsäure (Tiemann) 98. 99.
Dimethylimidazolnaphtophenazin (Kehrmann u. Zimmerli) 1018.
Dimethylindiazon, Oxim (Bamberger und Weiler) 1266.
Dimethylindiazonoxim (Bamberger u. Weiler) 1268.
Dimethylisopropylindolamin (Plancher) 298.
Dimethyllävulinsäure (Tiemann u. Semmler) 856.
Dimethyllävulinsäureoxim (Tiemann und Semmler) 856.
Dimethylmethylcyklopentenmethylsäure (Blanc) 300.
Dimethylmethylindolinon (Piccinini) 542.
Dimethylnaphtol (Wedekind) 347.
Dimethylnaphtoltrinitrophenyläther (Wedekind) 348.
Dimethylnitramid (Heinke) 197.
Dimethyloktenolsäure (Tiemann) 100.
Dimethyloktenolsäureäthylester (Tiemann) 100.
Dimethyloktodien (Tiemann) 100.
Dimethyloktodienol (Tiemann) 101.
Dimethyloktodiensäure (Tiemann) 100.
Dimethyloxydichlorpurin (Böhringer & Söhne) 694*.
Dimethyloxydiphenyl, Darst. (Jannasch u. Kölitz) 346.
Dimethyloxyglutarsäure (Reformatsky) 885.
Dimethylpentandisäure (Tiemann) 105. — Synthese (Blaise) 414.
Dimethylphenol (Barbier) 11.
Dimethylphloroglucin (Weidel u. Wenzel) 538; (Boehm) 919.
Dimethylpipekolylalkinjodür (Ladenburg 717.
Dimethylpiperazin (Cazeneuve u. Moreau) 216. — Einw. auf Phenolcarbonate (Cazeneuve u. Moreau) 476.
Dimethylpiperazindiguajakolat (Cazeneuve u. Moreau) 216.
Dimethylpiperazindinaphtolat (Cazeneuve u. Moreau) 216.
Dimethylpiperazindiphenolat (Cazeneuve u. Moreau) 216.
Dimethylpyrazol (Thiele u. Dralle) 1087.
Dimethylpyrazolcarbonamidin (Thiele und Dralle) 1086. 1087.
Dimethylsalicylaldehyd (Bamberger und Weiler) 1268.
Dimethyltetrahydrochinolin (Piccinini) 715. 542.
Dimethylthetin (Strömholm) 971.
Dimethyltoluidin. Dampfspannung (Kahlbaum) 621. — organ. Quecksilberverbb. (Pesci) 546. 928.
Dimethyltriacetsäuremethylester (Conrad u. Gast) 177.
Dimethyltriamidobenzol (Weidel u. Wenzel) 538.
Dimethylundekatrienon (Tiemann) 103.
Dinaphtol (Fosse) 483. — Einw. v. Äthylenbromid (Fosse) 483. — Einw. von Methylenchlorid (Fosse) 483.
Dinaphtolacetat (Fosse) 483.
Dinaphtolaposafranine (Fischer u. Hepp) 1057.
Dinaphtophenylaposafranin (Fischer und Hepp) 1057.
Dinaphtoxylsulfophosphoramid (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Dinaphtylaminonaphtyltoluphenazoniumchlorid (Hewitt u. Stevenson) 839.
Dinaphtylquecksilber (Kuns) 292.

Dinaphtylsulfonhydrazin (Curtius und Lorenzen) 1125.
Dinaphtylsulfonhydrazinnatrium (Curtius u. Lorenzen) 1125.
Dinitroacetobutylxylol (Baur-Thurgau) 183.
Dinitroäthan (Fileti u. Ponzio) 965.
Dinitroäthylanilin (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Dinitroanisol (Jannasch u. Hinterskirch) 424.
Dinitroazoimidobutyltoluol (Fabriques de Prod. Chim.) 1232*.
Dinitroazoimidobutylxylol (Fabriques de Prod. Chim.) 1232*.
Dinitrobenzalaceton (Petrenko-Kritschenko) 278.
Dinitrobutan (Fileti u. Ponzio) 965.
Dinitrobutyltoluidin (Fabriques de Prod. Chim.) 1232*.
Dinitrobutyltolylazoimid (Fabriques de Prod. Chim.) 1232*.
Dinitrobutylxylidin (Fabriques de Prod. Chim.) 1232*.
Dinitrobutylxylylazoimid (Fabriques de Prod. Chim.) 1232*.
Dinitrobutylxylylcarbonsäure (Baur-Thurgau) 184.
Dinitrobutylxylylglyoxylsäure (Baur-Thurgau) 184.
Dinitrocarvacrol (Oliveri-Tortorici) 202.
Dinitrochlormethylanilin (Stoermer u. Hoffmann) 1096.
Dinitrochlornitrosomethylanilin (Stoermer u. Hoffmann) 1096.
Dinitrochrysazin, Darst. (Farbenfabriken) 949*.
Dinitrodibenzyldisulfosäure (Green und Wahl) 26. — Darst. (Geigy & Co.) 952*.
Dinitrodibutylxylyldinitrosacyl (Baur-Thurgau) 184.
Dinitrodimethyltoluidin (Pinnow u. Matcovich) 1121.
Dinitrodiphenylamin (Stoermer und Hoffmann) 1096.
Dinitroguajakol (Komppa) 1169.
Dinitroisostrychninsäure (Tafel) 721.
Dinitrokresol (Oliveri-Tortorici) 202.
Dinitromesitylen (Bamberger und Weiler) 1265.
Dinitromethylanilin (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Dinitromethyltoluidin (Stoermer und Hoffmann) 1096.
Dinitronaphtalin (Kehrmann u. Matis) 1020.
Dinitronaphtol (Turner & Co.) 836*.
Dinitronaphtylamin (Kehrmann u. Matis) 1020.
Dinitronaphtylanilin (Muttelet) 342.
Dinitronitrosomethylanilin (Stoermer und Hoffmann) 1095.
Dinitronitrosomethyltoluidin (Stoermer u. Hoffmann) 1096.
Dinitropentan (Fileti u. Ponzio) 965.
Dinitrophenol (Oliveri-Tortorici) 202.
Dinitrophenylanilin (Muttelet) 342.
Dinitrophenyltoluoxazol (Henrich) 975.
Dinitrosodiisopropylaceton (Harries u. Jablonski) 180.
Dinitrostilbendisulfonsäure (Herz u. Bentley) 94.
Dinitrostilbendisulfosäure (Green u. Wahl) 26.
Dinitrostrychninhydrat (Tafel) 719.
Dinitrostrychol (Tafel) 719.
Dinitrostrycholcarbonsäure (Tafel) 719. 721.
Dinitrostrycholmethyläther (Tafel) 721.
Dinitrotetraäthylbenzol (Jannasch u. Bartels) 423.
Dinitrothymol (Oliveri-Tortorici) 202.
Dinitrotolylanilin (Muttelet) 342.
Diopsid (Brauns) 1064.
Dioxäthylamin (Knorr) 523*.
Dioxäthyläthylamin (Knorr u. Schmidt) 21.
Dioxäthyltetrachlordimethyltetroxan (Pinner) 760.
Dioxyaceton, biochem. Darst. (Bertrand) 279.
Dioxyäthylmethylamin (Knorr u. Matthes) 20.
Dioxyaminoxylol (Weidel u. Wenzel) 539.
Dioxyanthrachinon (Farbwerke) 696*.
Dioxybenzylsulfosäure (Marckwald und Frahne) 490.
Dioxybisdiketohydrinden (Gabriel u. Leupold) 96.
Dioxychinon (Kehrmann u. Bahatrian) 1016.
Dioxychlorpurin (Böhringer & Söhne) 694*.
Dioxydihydrocyklogeraniumsäure (Tiemann) 105.
Dioxydinikotinsäurediäthylester (Errera) 110.
Dioxydiphenyldicarbonsäure (Bülow und v. Reden) 1208.
Dioxyfluoran (Meyer u. Friedland) 335.
Dioxykorksäure (Baeyer u. v. Liebig) 761.
Dioxymethyltriazin (Thiele u. Bailey) 1260.
Dioxynaphtacenchinon (Gabriel u. Leupold) 189.
Dioxynaphtalindisulfosäure (Hantower und Täuber) 815.
Dioxynikotinsäure (Errera) 414.
Dioxynikotinsäureester (Errera) 414.
Dioxphenylacetamiddicarbonsäure (v. Pechmann u. Wolman) 772.
Dioxyphenylessigdicarbonestersäure (von Pechmann u. Wolman) 772.
Dioxyphenylessigdicarbonsäureester (von Pechmann u. Wolman) 772.
Dioxyphenylessigsäure (v. Pechmann und Wolman) 772.
Dioxypurin, Darst. (Böhringer u. Söhne) 693*.
Dioxypyridin (Errera) 414.
Dioxypyridincarbonester (Errera) 110.
Dioxypyridincarbonsäure (Errera) 414.
Dioxypyridincarbonsäureester (Errera) 414.
Dioxyweinsäurebisamidoguanidin (Thiele u. Dralle) 1087.

Diphenoxylsulfophosphoramid (Autenrieth u. Hildebrand) 27.
Diphenoxylsulfophosphoranilid (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Diphenoxylsulfophosphorchlorid (Autenrieth u. Hildebrand) 27.
Diphenoxylsulfophosphordiäthylamid (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Diphenoxypropylmalonsäureester (Günther) 816.
Diphenoxysulfophosphorsäure (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Diphenylamidotriazin (Thiele u. Bihan) 1089.
Diphenylamin (Stoermer u. Hoffmann) 1096. — organ. Quecksilberverbb. (Prussia) 928.
Diphenylaminkalium (Häussermann) 1252.
Diphenylaminoazonaphtol (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 289.
Diphenylbenzolsulfosäureanhydrid (List u. Stein) 333.
Diphenylcarbamid (Young u. Clark) 182.
Diphenylchinoxam, Darst. (Wolff) 635.
Diphenylcinnamyloxypyrrolon (Schiff und Gigli) 192.
Diphenylcrotonlakton (Erlenmeyer jr. und Lux) 805.
Diphenylcyklopentan (Kuhn) 923.
Diphenylcyklopentandiol (Kuhn) 923.
Diphenyldicarbonsäure (Bülow u. v. Reden) 1207.
Diphenyldihydrazindicarbonsäure (Bülow u. v. Reden) 1208.
Diphenyldihydrazoncyanessigsäuremethylester (Favrel) 480.
Diphenyldihydrazoncyanessigsäureäthylester (Favrel) 480.
Diphenyldiketodihydropyrrol (Schiff u. Gigli) 192.
Diphenyldiketotetrahydrotriazin (Rupe u. Heberlein) 429.
Diphenyldioxybuttersäuren (Erlenmeyer jr. u. Lux) 804.
Diphenylfluorindin, isomeres (Kehrmann u. Duret) 1052.
Diphenylhydrazon (Seidel) 1203.
Diphenylimidopyrazolin (Seidel) 1201.
Diphenyllävulinsäurecyanid (Goldschmiedt u. Knoepfer) 979.
Diphenylmethan, Sulfonierung (Lapworth) 95. 346.
Diphenylmethandisulfochlorid (Lapworth) 347.
Diphenylmethansulfon (Lapworth) 347.
Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe, alkaliechte grüne, Darst. (Geigy u. Co.) 838*.
Diphenylnaphtylmethanreihe, Leukoverbb., Darst. (Farbenfabriken) 836*. — Sulfosa., Darst. (Farbenfarbriken) 567*.
Diphenyloxäthylaminbasen, stereoisomere, Krystallform (Bruhns) 751.
Diphenyloxytetrazoliumhydrat, Betaïn (Bamberger) 1050.
Diphenyloxytriazin (Thiele u. Bihan) 1089.
Diphenyloxytrimethylencarbonsäure (Erlenmeyer jr. u. Lux) 805.
Diphenylrhodamin (Piutti u. Piccoli) 194.
Diphenylsulfobenzoëšäureanhydrid (List u. Stein) 332.
Diphenylxylylendiamin (Scholtz) 338.
Diphtaliddimethylketon (Hamburger) 980.
Diphtaliddimethylketonoxim (Hamburger) 980.
Diphtalimidodimethyläther (Sachs) 36.
Diphtalyläthan (Gabriel u. Leupold) 95.
Diphtalyläthen (Gabriel u. Leupold) 95.
Diphtalylsäure (Gabriel u. Leupold) 1200.
Diphtheriegift, Konst. (Ehrlich) 930.
Dipiperideïn (Delépine) 351.
Dipiperidyl, Derivv. (Ahrens) 819*.
Dipropionyl, Dioxim (Ponzio u. de Gaspari) 966.
Dipropylacetylenglykoldibutyrat (Basse u. Klinger) 13.
Dipropylacetylenmonoureïd (Basse und Klinger) 14.
Dipropylaminocaffeïn (Einhorn und Bammeister) 24.
Dipropyldinitrooxamid (Umbgrove u. Franchimont) 968.
Dipropylglykolsäure (Basse u. Klinger) 13.
Dipropylglyoxalinsulfhydrat (Basse und Klinger) 14.
Dipropyloxamid (Umbgrove u. Franchimont) 968.
Dipulvinsäure (Hesse) 492.
Dipyridyl (Huth) 820.
Dipyridylharnstoff (Curtius u. Mohr) 1132.
Dipyridyltetracarbonsäure (Huth) 820.
Disacetondiphenyldihydrazondicarbonsäure (Bülow u. v. Reden) 1208.
Disäthylamidomethylbenzylidenphenylendiamin (Möhlau) 808.
Disalicylaldehyd (Cebrian) 345.
Disalicylsäure (Bülow u. v. Reden) 1206.
Disamidobenzylidenphenylendiamin (Möhlau) 807.
Disazobenzolchrysin (Perkin) 637.
Disazobenzoleuxanthon (Perkin) 637.
Disazobenzolgentisin (Perkin) 637.
Disazobenzolmorin (Perkin) 637.
Disazofarbstoffe aus Äthenyltriamidonaphtalin, sekundäre, Darst. (Farbwerk Friedrichsfeld) 839*. — mit m-Amidophenylglycin als Komponente, Darst. (Farbw.) 320*. — basische, Darst. (Farbwerke) 589*. — Darst. mittels Acidyl-m-diamine (Farbwerk Friedrichsfeld) 319*. — direkt färbende sekundäre, Darst. mit Nitro-m-toluylendiamin (Farbenfabriken) 1111*. — gemischte substantive) Darst. aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. (Aktiengesell. f. Anilinfabr.) 1112*. — mit Nitro-m-phenylendiamin, Baumwolle direkt färb. sekundäre, Darst. (Farbenfabriken) 692*. — sekundäre, Darst. mittels β_1-Äthylamido-α_2-naphtol-β_4-sulfos. (Farbwerke

Mühlheim) 1111*; basische, aus Amidoammoniumbasen, Darst. (Farbwerke) 949*.
Disdiäthylamidobenzylidenphenylendiamin (Möhlau) 807.
Disdiazoimidodiphenyldicarbonsäure (Bülow u. v. Reden) 1208.
Disdimethylamidobenzylidenphenylendiamin (Möhlau) 807.
Dissociation, elektrolytische, Theorien (Bödtker) 624. — hydrolytische u. elektrolytische (Platner) 5. — des Wassers (Lehfeldt) 849.
Dissociationsspektren geschmolzener Salze (de Gramont) 322.
Dissociationswerte, mittels d. elektrischen Leitfähigkeit bestimmt (Noyes) 628.
Dithioacetylaceton, Einwirkg. des Anilins (Vaillant) 597.
Dithiobenzoylaceton (Vaillant) 1252.
Dithiocyanhydrin (Engle) 857.
Dithiodiglykolsäureanilid (Rizzo) 296.
Dithiodiphtalyl (Gabriel u. Leupold) 1200.
Dithiodisulfide, elektrolytische B. (Schall) 1014.
Dithionsäure, Trennung v. d. anderen SS. d. Schwefels (Longi u. Bonaria) 310.
Dithiophtalid (Gabriel u. Leupold) 1200.
Dithiosalicylsäure (List u. Stein) 333.
Dithiosalicylsäurechlorid (List u. Stein) 333.
Ditolyldichinon (Nietzki u. Bernard) 186.
Ditolyldihydrazoncyanessigsäureester (Favrel) 480.
Ditolylqueckailber (Kunz) 292.
Diurethane, neue aromatische, d. Piperazins (Cazeneuve u. Moreau) 336. 859.
Divaricatinsäure (Zopf) 39.
Divaricatsäure (Zopf) 39.
Donauwasser, bakteriolog. Eigenschaften (v. Rigler) 445.
Doppelthiosulfate v. Cu u. Na (Muthmann u. Stützel) 410.
Dopplerit (Claessen) 450.
Drainwässer, bakteriolog. Unters. (Korn) 444.
Drehungsvermögen, opt., v. Fll. (Tschugaeff) 1160; v. Körpern im krystallisierten u. amorphen Zustande (Traube) 246.
Dreifuſs, verstellbarer (Junghahn) 1154.
Dreiherdflammofen (Peters) 79*.
Drogenpulver (Dieterich) 1029.
Druckerei, Fortschritte (Gassmann) 154. 735.
Druckluftregler für Farben (v. Döhn) 590*.
Dünger, Ammoniakverluste bei d. Verarbeitung (Dehérain) 122. — Anw. in d. Gartenkultur (Hébert u. Truffaut) 502. — besondere Verwendung durch Diffusion (Hébert u. Truffaut) 501. — Konservierungsversuch (Schneidewind) 122.
Düngungsversuche zu Gerste (Hanamann) 502. — mit Phosphorit u. Thomasphosphatmehl (Sempolowski) 502.
Ecgonin (Willstätter) 354. — Abbau zum Suberon (Willstätter) 1137.
Echtrol B. (Ehrmann u. Suais) 519.
Edelmetalle, Extraktion od. Amalgamation (The Mudros Syndicate Lim.) 909*. — gleichzeitige Auslaugung u. Amalgamation (Becker) 76*.
Edelmetallhaltige Erze, Röstverf. (Campell u. Kerry) 79*.
Eier, Konservieren (Utescher) 878*.
Eieralbumin (Hopkins u. Pinkus) 436. — Spaltung durch Pepsinverdauung (Umber) 495.
Eigelb (Dieterich) 1283.
Eigone (Dieterich) 375. 1060. 1269; (Harnack) 1269; (Vaubel) 1269; (Aufrecht) 1029.
Eigonpräparate (Beddies) 826.
Eindampfen v. Salzlsgg. (Kumpfmiller u. Schultgen) 737*.
Einspritzkondensator (Balcke & Co.) 737*.
Eis, dielektrisches Verh. (Abegg) 3.
Eisen, Assimilation, aus d. Ceralien (von Bunge) 47. — Best. d. Mn (Ford u. Bregowsky) 508. — jodometrische Bestimm. (Breustedt) 583. — kolorimetrische Best. (Ewers) 605. — Lösungstheorie (von Jüptner) 854. 961. — physiol. Funktion, im Organismus d. Pflanze (Stoklasa) 670. — titrimetrische Best. (Meineke) 558. — Trennung v. Aluminium (Engels) 557; von Kobalt (Engels) 558; von Mangan (Engels) 557; von Zink (Engels) 558. — Verdampfung bei gewöhnlicher Temperatur (Pellat) 88. — Volum. Bestimm. (Ruoss) 606. — Wirkg. v. W. u. Salzlsgg. (Meldrum) 1119.
Eisenbromid, Hydrat (Bolschakoff) 660.
Eisencäsiumalaun (Howe u. O'Neal) 1118.
Eisenchlorid, chlorierende Einw. (Thomas) 182.
Eisenchromcarbid (Williams) 961.
Eisencyankalium, Wirkg. von CO_2 (Gigli) 961.
Eiseneiweifspräparate, Darst. (Wülfing) 800*.
Eisenerze, Gehaltsbest. (Lehnkering) 507.
Eisenhüttenprodukte, Best. d. C (Rozycki) 828.
Eisenkohlenstoffsilicid (Moissan) 988.
Eisenkonstruktionen (Chem. Fabr. Zimmer u. Gottstein) 837*.
Eisenmennige, Prüfung (Bancke) 1220.
Eisenmolybdäncarbid (Williams) 962.
Eisennickellegierungen, Mikrostruktur (Osmond) 93.
Eisenoxydtetrahydrat (Spring) 263.
Eisenrubidiumalaun (Howe u. O'Neal) 1118.
Eisensilicid (Moissan) 988.
Eisensulfate, Konst. u. Genese (Scharizer) 899.
Eisenwolframcarbid (Williams) 855.
Eisenwolframdoppelcarbid (Williams) 961.

Eisessigbrombenzoldiazoniumbromid (Hantzsch) 780.
Eisessigbrombenzoldiazoniumchlorid (Hantzsch) 779.
Eiweiß, Abspaltbarkeit von Kohlehydrat (Weiß) 1210. — Bindungweise d. Schwefels (Schulz) 116. — Fällung (Halphen) 651. — Halogenderivv. (Blum u. Vaubel) 358. — Trocknen, Analyse (Bonnema) 386.
Eiweißartige Körper, Bindungsvermögen f. HCl, NaOH und NaCl (Bugarszky und Liebermann) 216.
Eiweißkörper, Klassifikation (Kossel) 862. — Noël-Paton'scher (Huppert) 358. — phosphorhaltige u. phosphorfreie, Stoffwechselversuche (Röhmann) 892. — phosphorhaltige, Verh. im Stoffwechsel (Steinitz) 221. — Spaltungsprodd. (Folin) 117.
Eiweißpräparate, Unters. (Posner) 795. — wasserlösliche (Bauer u. Co.) 1039*.
Eiweißstoffe (Kossel) 862. — Bildg. in den Pflanzen (Schulze) 667. — Konst. (Kossel) 436.
Eiweißübernährung beim Säugling (Keller) 369.
Eklampsie, wahrscheinliches Vork. v. Carbamins. (Hofmann) 550.
Elaïdinsäure (Edmed) 176.
Elastin, Spaltungsprodd. (Bergh; Hedin) 497.
Elektrisch leitender Körper aus Teer, Asphalt u. dergl. Stoffen (Lessing) 742*.
Elektrische Entladungen, App. zur Erzeugung (Otto) 77*. — Schmelzung (Horry) 833. — Schwingungen (Kauffmann) 617; (Wiedemann u. Schmidt) 1158.
Elektrischer Lichtbogen im Dienste der chem. Industrie (Lorenz) 832.
Elektrizität in den Lebenserscheinungen (Solvay; Slosse) 421.
Elektrochemische Industrie in Foyers (Wallace) 68.
Elektrode für elektrische Sammler (Vaughan-Sherrin) 77*.
Elektroden dritter Art (Luther) 1160.
Elektrodenkörper, Darst. (Krebs) 77*.
Elektrodenplatten, Herst. (Siedentopf) 1228*.
Elektrodenträger für tragbare galvanische Batterien (Hubbell u. Bogland) 616*.
Elektrolyse d. Chloralkalien, Anodenplatten u. Diaphragmen (Winteler) 609. — Natriumsalze halogensubstituierter Fettss. (Troeger u. Ewers) 801. — Thermisches Gleichgew. (Tommasi) 168. — Verd. wss. Salzlsgg., Best. der Überführung (Bein) 845.
Elektrolytische App., Diaphragma (Darling & Harrison) 615*. — Best. (Smith und Wallace) 1216. — Darst. leitender Niederschläge von Kohlenstoff (Coehn) 738*. — Niederschläge, Dichten und Glätten (Krüger) 909*. — Wrkgg. des Stromes (Chem.-elektr. Fabr. Prometheus) 738*.
Elektromotorische Kraft (Knüpffer) 325. — der Bestandteile eines Salzes (Luther) 244. — und chem. Gleichgew. (Bredig) 249.
Elektrostenolyse (Coehn) 65.
Elektrosynthese (Mixter) 844.
Element, galvanisches (Heil) 78*; (Industriewerke Kaiserslautern) 616*. — mit Brompentachlorid (Théryc) 615*. — Energieumwandlung (Schaum) 913. — mit Flüssigkeitsvorrat (Krayn u. König) 78*. — normales (Mac Intosh) 162. — Umkehrbares (Moffatt) 78*. — von Weston (Kohnstamm u. Cohen) 244.
Elementaranalyse (Guareschi u. Grande) 61.
Elemente, chem., in Beziehung zur Wärme (Tilden) 406. — periodisches System (Salomon) 164. — galvanische, Theorie u. Konstruktion (Platner) 1041.
Email, Färbung im Scharffeuer d. Porzellanofens (Le Chatelier u. Chapuy) 1145. — der Kochgefäße (Barthe) 864.
Email-Etiketten auf Flaschen, Darst. (Busset u. Henry) 463*.
Emetin, Abscheidung aus d. Ipecacuanhawurzel (Whiffen) 1190*.
Emodin (Tschirch und Pedersen) 118; (Tschirch) 211.
Emulsin, Anwesenheit in den Flechten (Hérissey) 863. — Emulsion, lichtempfindliche (Wandrowski) 460*.
Enantiomorphie (Kipping u. Pope) 618.
Energien, chem., Beziehungen zu d. Lichtenergien (Berthelot) 465.
Enstatit v. Nordcarolina (Pratt) 227.
Entflammbarkeit brennbarer Dämpfe. Grenzen (Le Chatelier u. Boudouard) 6. 250.
Entstäubungsvorrichtung (Hofer & Güntzel) 998*.
Entwässern nasser Materialien (Wessel) 461*.
Entwässerung krystallisierter Salze, Geschwindigkeit (Richards) 250.
Entwickler, photographischer (Hauff) 687*.
Enzianpektin, Hydrolyse (Bourquelot und Hérissey) 587.
Enzianwurzel, Pektose (Bourquelot und Hérissey) 728.
Enzym, celluloselösendes, im Leberekret d. Schnecke (Biedermann u. Moritz) 1214. — Der Glyceride (Lumia) 1028. — Glykolytisches, in d. Muskeln (Brunton u. Rhodes) 669.
Enzyme, proteolytische im Hefepreßsaft (Geret u. Hahn) 1272. — In d. Samen (Lumia) 1028.
Eosium (Berthelot) 81.
Eosot (Woodbury) 58.
Epicyanhydrin (Engle) 857.

Epidot der Camba di Compare Robert (Boeris) 555.
Epihydrinaldehydacetal (Wohl) 420.
Epihydrindimethylsulfinjodid (Engle) 857.
Erbse, Proteïde (Osborne u. Campell) 864.
Erdalkalimetalle, elektrolytische Gewinnung Rathenau u. Suter) 76*.
Erdalkalisalze, geschmacklose (Helmers) 1192*.
Erdalkaliverbindungen, Abscheidung aus W. (Schroeder) 78*.
Erdböden, sedimentäre (Spring) 224.
Erden, Trennung (Villiers) 604.
Erdnufsöl, Nachw. im Olivenöl (Tortelli u. Ruggeri) 642.
Erdöl, Bildung (Lehmann) 1071. — Von Kleczanys (Syniewski) 450.
Erdpech v. Trinidad (Peckham u. Linton) 1187.
Erionit (Eakle) 554.
Erythrit (Einhorn u. Hollandt) 425.
Erz, Best. d. Mn. (Ford und Bregowsky) 508.
Erze, Behandlung (Armstrong) 909*.
Erzlager v. Schwarzenberg (Dalmer) 1070.
Esdragol (Mouren) 664.
Essenzen, Unters. (Polenske) 1150.
Essigsäure, Dampfspannung (Kahlbaum) 620. — Elektrolytische Abscheidung (Plater-Syberg) 1231*. — Vork. in den grünen Pflanzen (Lieben) 891.
Essiguntersuchung (Erckmann) 651.
Ester mehrbasischer Säuren, Verseifungsgeschwindigkeit (Knoblauch) 167. — Der normalen Säuren d. Oxalsäurereihe, Verseifungsgeschwindigkeit (Hjelt) 467.
Esterharze (Zucker) 834.
Esterlacke (Zucker) 834.
Eucaïn (Chem. Fabr. auf Aktien) 824.
Eucalyptusöl (Parry) 1139.
Eucalyptusöle (Schimmel & Co.) 985.
Eucarvon (Baeyer u. Villiger) 925.
Euchronsäure (Mathews) 858.
Eudermol (Hefelmann) 563. 826.
Eugallol 553.
Eugenol (Einhorn u. Hollandt) 425; (Mouren) 664.
Eugenolphosphorsäure (Böhringer und Söhne) 950*.
Eunole 553.
Euresol 553.
Eurhodol (Zincke u. Petermann) 1122.
Eurobin 553.
Euterpen (Baeyer u. Villiger) 926.
Euxanthon (Perkin) 686.
Exhaustor für Hackspäne (Dietrich) 655*.
Explosivkörper, Vervollkommnung (Street) 520.
Exsikkator (Müller) 242.
Exsikkatoreneinsatz aus Metall (Wolff) 841.
Extraktion v. Fll. (Förster) 244. — gröfserer Flüssigkeitsmengen mit Äther (Malfatti) 402.
Extraktionsapparat (Lutze & Heimann) 460*.

Fadenspannungsregulator (Scharmann) 590*.
Fälschungen in Belgien (Petermann) 1062. — in Deutschland (Fischer) 1061. — in Holland (Lam) 1062. — in d. Schweiz (Kreis) 602; (Ambühl) 1062.
Färbebottich (Bündgens) 590*.
Färben v. Cops (Linkmeyer) 590*. — Gespinnstfasern (Homberg) 837*. — mittels der Salze der Ceriumgruppe (Kosmann) 688*.
Färberei, Fortschritte (Gassmann) 154. 735.
Färbungen auf gemischten Chromeisenbeizungen (Rolffs & Co.) 688*. — echte braune bis braunschwarze, Erzeugung mittels Naphtol u. Tetrazocarbasol (Farbwerke) 1110*. — Darst. auf der Faser (Farbwerke) 590*.
Färbungsprozefs, Theorie (Gnehm u. Rötheli) 152. 153.
Farbe, Beziehung zur Konst. (Meyer) 847. 913. 914.
Farben, eisenhaltige (Spring) 224. — Unters. (Grünhut) 943.
Farbenindustrie, Fortschritte in d. Jahren 1896 und 1897 (Ehrmann u. Susis) 518.
Farbentube (Palmié) 912*.
Farbmuster auf Geweben (Thies) 837*.
Farbsiebmaschine (Schmidt) 837*.
Farbstoff aus Gossypol, brauner, beizenfärbender, Darst. (Marchlewski, Wilson u. Steward) 838*.
Farbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_3-β_3-disulfos., Darst. (Kalle & Co.) 1230*. — Alkaliechte grüne bis blaue, d. Trialphylmethanreihe, Darst. (Farbwerke) 838*. — aus der Gruppe d. m-Amidophenolphtaleïns, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 1112*. 1151*. — Analyse der natürl. u. künstl. organ. (Rota) 884. — basische rosindulinartige, Darst. (Kehrmann u. Walty) 691*. — beizenfärbende, aus Dinitrodibromanthrachryson, Darst. Farbwerke) 689*. — aus substituierten Fluoresceïnen, Darst. (Farbwerke) 691*. — welche ohne Beizen färben, Darst. (Vidal) 1151*. — blaue stickstoffhaltige, d. Anthracenreihe, Darst. (Farbenfabb.) 837*. — blauviolette, d. Rosanilinreihe, Darst. (Chem. Fabr. vorm. Sandoz) 240*. — braune beizenfärbende, aus Gossypol u. Nitrosoverbb., Darst. (Marchlewski, Wilson und Steward) 949*. — aus Dichloranthrachrysondisulfos. u. primären aromatischen Aminen, Darst. (Farbwerke) 1152*. — gelbe, in Gerbstoffen (Perkin u. Wood) 865. — wasch- u. lichtechte, aus β-Diketonen, Darst. (Farbwerke) 949*. — indulinartige, lösliche, Darst. (Gafsmann u. Soc. française etc.) 568*.

— der Malachitgrünreihe, Darst. mittels Benzaldehyddisulfos. (Geigy & Co.) 839*. — methylenblauartige, Darst. (Kehrmann u. Schaposchnikoff) 565*. — Nachw. in Fetten (Grünhut) 943. — natürliche gelbe, Azobenzolderivv. (Perkin) 636. — neuere, hinsichtlich ihrer Anw. in der Färberei (Reverdin) 232. — neuere (Reverdin) 1227. — neue Klasse (Noelting u. Kuntz) 1049. — schwefelhaltige aus Naphtalinpolysulfos. (Kalle & Co.) 912*. — substantive, Darst. durch Kondensation von Nitroazo- mit Amidoazofarbstoffen (Soc. anonyme etc.) 1152*. — der Trialphylmethanreihe, alkaliechte grüne bis blaue, Darst. (Farbwerke) 690*. — blaugrüne, Darst. aus o-Phtalaldehyds. (Soc. chim. des usines etc.) 1111*. — mit zwei kombinationsfähigen Diazogruppen (Lange) 521*.

Fasern, pflanzliche, Verseidung (Ungnad) 1110*.

Feinkrystalle, Verhinderung d. Bildg. im Vakuum (Abraham) 879*. 1040*.

Feldspate, Best. (Duparc u. Pearce) 1066. — Best. u. Isomorphismus (Viola) 900. — Zonenstruktur (Becke) 1066.

Feldspatstudien (v. Fedorow) 225.

Felle, Bearbeiten (Turner) 1000*. — Enthaaren (Murgatroyd) 1000*.

Fenchen (Wallach) 1053. — Oxydation (Wallach) 207.

Fenchocamphorol (Wallach) 208.

Fenchocamphoron (Wallach) 207. 1054.

Fenchocamphoronitril (Wallach) 208.

Fenchocamphoronoxim (Wallach) 208. 1054.

Fenchocamphoronsemicarbazon (Wallach) 1054.

Fenchocarbonsäure (Wallach) 206.

Fencholen (Wallach) 207.

Fencholenalkohol (Wallach) 207.

Fencholensäure (Wallach) 207.

Fencholensäuremethylester (Wallach) 207.

Fenchon (Wallach) 206. 1053.

Fenchylalkohol (Wallach) 1054.

Fenchylchlorid (Wallach) 1053.

Ferment, emulsinartiges (Behrens) 1027. — neues protolytisches in den Pilzen (Bourquelot und Hérissey) 1274. — auf Pektin einwirkendes, in gekeimter Gerste (Bourquelot u. Hérissey) 547.

Fermente, amylolytische (Wróblewski) 49. — d. Weinkrankheiten (Laborde) 58.

Ferratin kein Geheimmittel (Böhringer u. Söhne) 554.

Ferrimetastannat (Antony u. Mondolfo) 942.

Ferriphosphorstannat (Antony u. Mondolfo) 942.

Ferrocyan, Best. (de Koningh) 64.

Ferrocyankalium, Einw. schwacher SS. (Autenrieth) 1004. — volum. Best. (Ruoss) 606. — Wrkg. v. CO_2 (Gigli) 961.

Ferrum reductum (Peck) 1139.

Fett, aräometrisches u. Gottlieb'sches Bestimmungsverfahren (Klein) 907. — Best. im Butyrometer (Gerber u. Crasandijk) 561. — Best. in Futtermitteln, Fleisch, Kot etc. (Liebermann u. Székely) 645. — Best. in kondensierter Milch vermittels d. Acidobutyrometrie (Gerber u. Crasandijk) 906. — Best. in Sahne, Butter u. Käse (Lézzé) 391. — Best. in tierischen Geweben u. Fll. (Nerking) 947. — Best. nach d. Liebermann'schen Verseifungsmethode (Tangl u. Weiser) 646. — Umwandlung in Glykogen (Bouchard) 1214; (Berthelot; Hanriot) 1215. — unverdautes, in Kinderfäces, Best. (Poole) 1213. — Siehe auch Fette.

Fette, Analyse (Fahrion) 138; (Bömer) 646. — Aschenbest. (Jean) 608; (Simand) 830. — Best. d. Jodzahl (Farnsteiner) 646. — Best. d. Verseifungszahl (Barthe) 391. — partielle Verseifung (Henriques) 612. — Prüfung auf Ranzidität (Schmid) 384. — Unters. 390. — Wärmewert u. Nährwert (Zuntz) 369.

Fettketone, Verbb. mit Quecksilbersulfat (Denigès) 421. 857.

Fettproben, Unters. (Spaeth) 391.

Fettresorption (Frank) 221.

Fettsäure, $C_{14}H_{28}O_2$ (Schimmel & Co.) 985.

Fettsäuren, flüchtige, Best. (Bordas und v. Raczkowski) 134. — ungesättigte v. d. gesättigten, Trennung (Farnsteiner) 392. — zweibasische, Trennung (Bouveault) 415.

Fettsäurereihe, Trennung u. Best. d. Glieder (Holzmann) 754.

Feuerwerkssätze (Schwartz u. Ver. Zündwarenfab.) 592*.

Fichte, Resistenz gg. saure Rauchgase (Wislicenus) 502.

Fichtenharz, in W. löslicher Körper mit Borax (Chem. Fabr. Nördlinger) 912.

Filter (Philippe) 739*. — für Rübensäfte (May) 457*. — mit Prellkörper (May) 1228*.

Filtermassen, Auswaschen (Dervaux) 616*.

Filterpresse (Rümpler) 75*; (Williamson) 614*. 739*; (Braun) 880*.

Filterschieber für Entwässerungsvorrichtungen (Maschinenbau-Anstalt Humboldt) 76*.

Filtrierapparat (Linke) 1228*.

Filtriereinrichtung (Grandjean) 880*; (Hoch) 998*.

Filtrierpapier (Gawalowski) 401.

Filtrierpapiere des Handels (Gawalowski) 162.

Fische, Räuchern (Waldemann) 1039*. — Zus. (Balland) 868.

Flammpunktsbestimmung (Martens u. Holde) 652.

Flavon, Synthese (Feuerstein u. Kostanecki) 349.

Flavongruppe, synthetische Verss. (Kostanecki) 1060.
Flechten, Bestandteile (Hesse) 491.
Flechtenstoffe (Zopf) 39.
Fleisch, Fälschung (Fischer) 1061. — Konservierung (Wacker) 910*. — Vergiftung (Wesenberg) 930.
Fleischkonservierung, Verwendbarkeit v. Öl (Hieroclès) 934.
Fleischkonservierungsmittel (Polenske) 933.
Fleischvergiftungen, Geschichte (Basenau) 445.
Flemingia congesta (Perkin) 636.
Flemingin (Perkin) 636.
Flüssige Körper, Molekularassociation (Vaubel) 252.
Flüssigkeit, Regelung d. Ein- u. Ausflusses (Fuchs) 460*.
Flüssigkeiten, flüchtige, Aufbewahrung (Grandjean, Zimmermann & Co.) 460.* — krystallinische (Schenck) 850. — Reinigen (Bennett und Beresford) 739*. — thermische Eigenschaften (Young) 1073.
Flüssigkeitskondensator (Pollak) 999*.
Flüssigkeitsmengen, gemessene, Entnahme (Rheinberg) 460*.
Fluoran (Meyer u. Friedland) 835.
Fluorammonium, Einw. auf die Mikroorganismen des Weines (Seifert) 1275.
Fluorenonderivate (Ullmann und Mallet) 848.
Fluorescein als Indikator (Waddell) 165.
Fluoride, Rkk. (Paternò u. Alvisi) 468. 749.
Fluorit (Wallerant) 124.
Fluoroxysalze, Rkk. (Paternò und Alvisi) 468. 749.
Fluorsalze, Rkk. (Paternò u. Alvisi) 468. 749.
Flußverunreinigung, Gutachten (Ohlmüller) 931.
Forensische Chemie, Beiträge (Melzer) 886.
Formaldehyd (Goldschmidt) 17; (Sachs) 35. — als Desinfektionsmittel (Hess) 1275. — Desinfektionswrkg. (Peerenboom) 931. — Einwrkg. auf Blutflecke (Todeschini) 1289. — Einw. auf d. Mikroorganismen d. Weines (Seifert) 1275. — Einw. v. Semicarbazid (Thiele und Bailey) 1262. — Kondensation m. Malonsäureäthylester (Haworth u. Perkin jr.) 29. — Nachw. in d. Butter (Mayrhofer) 644. — Prüfung (Kebler) 944. — volum. Best. (Smith) 944.
Formaldehydgase, Desinfektion (Symanski) 863.
Formaldoxim (Dunstan u. Bossi) 18.
Formalinlösung, alkalische, Anw. in der quantitativen Analyse (Vanino) 877.
Formazylbenzoldicarbonsäuren (Wedekind u. Stauwe) 341.
Formhydroxamsäure (Schroeter) 811; (Nef) 1264.
Formiat d. Ba (Holzmann) 755.
Formiate d. Calciums, Strontiums, Bariums u. Bleies (Plathan) 1009.
Formol, Nachw. (Vitali) 135. — Rk. mit Acetaldehyd (Vitali) 419.
Formopyrin, Identität mit d. Methylendiantipyrin (Ferro) 633.
Formylamidoguanidin (Thiele u. Manchot) 1257.
Formylamidoorcin (Henrich) 975.
Formylaminoazobenzol (Betti) 196.
Formylbenzhydrylamin (Gattermann und Schnitzspahn) 427.
Formylbornylamin (Forster) 800.
Formyleugenol (Einhorn u. Hollandt) 426.
Formylneobornylamin (Forster) 801.
Formylphenylhydrazin (Leighton) 1051.
Fragilin (Zopf) 39.
Frauenmilch, Bestandteile (Camerer und Söldner) 56.
Früchte, getrocknete (Ambühl) 1063.
Fruchtweine, russische (Wolpjean) 231.
Fructosamin (de Bruyn) 1014.
Fumarsäure (Henry u. Aschmann) 663.
Funkenzünder, elektrischer (Vobach) 1230*.
Furalmalonester (Sandelin) 24.
Furan (Metzner u. Vorländer) 475.
Furbernsteinsäure (Sandelin) 24.
Furfuralmalonsäure (Knoevenagel) 1167.
Furfuroide (Tollens) 967. — Bedeutung im Boden (Stoklasa) 501.
Furfuroidzuckerlösung (Bailey und Ford) 590*.
Furfurol (Winterstein) 279. — Bildg. aus d. Cellulose (Vignon) 24. 972. — Bildg. aus Stärke (Sestini) 182. — Darst. eines Kondensationsprod. mit Phenetidin (Chem. Fabr. Pfersee—Augsburg) 157*. — Vork. in Mais, Würze u. Bier (Brand) 146. — Vork. u. Nachw. im Bier (Heim) 146.
Furfurylakrylsäure (Knoevenagel) 1167.
Furfurylidenanilin (Knoevenagel) 1167.
Furpropionsäure (Sandelin) 24.
Furylaminoazobenzol (Betti) 196.
Fußbodenbelag aus Nadelholznadeln (v. Gerkau u. Zietz) 590*.
Fuselöl, Best. (Windisch) 517.
Futtermittel aus Musafrüchten (Zürcher) 878*.

Gärung, alkoholische, Geschwindigkeit (O'Sullivan) 454. — alkoholische, ohne Hefezellen (Buchner und Rapp) 47. 48. 438; (Will) 439; (Lange) 548; (Abeles) 894. — Einfl. d. Sauerstoffs (Korff) 441. 547. 727. — reine, Anw. d. Schwefels (Müller) 147.
Gärungschemie, Fortschritte in d. letzten Dezennien (Delbrück) 893.
Gärungssaccharometer (Lohnstein) 991.
Galaktonsäure (Bertrand) 1246.
Galaktophenetidid (Claus u. Rée) 695*.
Galaktose (Bertrand) 1246,

Galaktoxylon (Tollens) 967.
Galipen (Beckurts u. Tröger) 666. 786.
Galipenalkohol (Beckurts u. Tröger) 666.
Galipol (Beckurts u. Tröger) 786.
Gallenfarbstoffe, Nachweis im Harn (Munk) 1284.
Gallensäuren (Bulnheim) 494. — Nachw. im Harn (Vitali) 1035. — Rkk. (Vitali) 1035.
Gallertartige Massen, Best. d. Konsistenz (Kissling) 1001.
Galloformin 553.
Gallussäure, Titration (Jean) 140. 644.
Galvanische Batterie (Jeanty) 77*.
Galvanisierung sperriger Gegenstände (Langbein & Co.) 908*.
Garnfärbevorrichtungen (Kölsig) 590*.
Gas, verdichtetes, Behälter (Barbier) 592*.
Gasanalyse, exakte (Bleier) 843.
Gasanalytische Unterss. (Pfeiffer u. Lemmermann) 62.
Gasbrenner, Zündkörper für Selbstzünder (Deutsche Gasselbstzünder Ges.) 399*.
Gasdruckregulator (Murrill) 569.
Gase, Anzeige der Einströmungsmenge (Johnson) 460*. — Best. d. Molekulargew. (Berthelot) 247. — Diffusion durch Wasser u. Agar (Hüfner) 1286. — thermische Eigenschaften (Young) 1073.
Gasentwickelungsapparat, kontinuierlicher (Sellier) 1. — neuer (Jäger) 843.
Gasentwickler (Dickerson) 399*. — mit Materialzuführung unter Luftabschluſs (Kühnlenz) 595.
Gasgemenge, explosive, Entzündlichkeit in dünnen Schichten (Emich) 746.
Gasglühlicht, Theorie (Drossbach) 163.
Gasmaschine (Le soc. les fils de A. Deutsch) 997*.
Gasmessung, absolute (Bleier) 1113.
Gasöl, pyrogene Zers. (Müller) 885.
Gasöle, Vergasung (Eisenlohr) 284.
Gasometer (Kaless) 595.
Gasometrie, Kompensationsmethode (v. Than) 306.
Gasströme, synchronistische (Marboutin u. Péconl) 1113.
Gaswaschapparat (Müller) 242.
Gaswaschflasche (Kaless) 595.
Gebläsetrommel, neue (Bourcet u. Berlement) 241.
Gefrierzelle (Blum) 78*.
Gegenstromtrockenanlage (Schwager) 880*.
Gel, Bildg. u. Struktur (Van Bemmelen) 956.
Gelatine, Nachw. in Albumen ovi siccum (Bonnema) 386. 510. — Nachweis und Best. (Trillat) 1288. — Nachw. in Schokolade (Onfroy) 509.
Gelseminsäure (Schmidt) 635.
Gentianawurzel, Pektin (Bourquelot und Hérissey) 20.
Gentisin (Perkin) 636.
Genuſsmittel, Zubereitung mit Stärkesirup (Fresenius u. Mayrhofer) 1061.
Geoform 553.
Geologie d. Sierra Nevada (Turner) 1063.
Geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges (Hibsch) 1071.
Geosot (Woodbury) 58.
Geranial (Tiemann) 100.
Geranialreihe (Tiemann) 347.
Geranialsemicarbazon (Stiehl) 821.
Geraniol (Tiemann) 101. — Derivv. (Flatau u. Labbé) 481. — Trennung v. Citronellol (Flatau u. Labbé) 299. 481.
Geraniumöl (Flatau u. Labbé) 299. 481. — Bourbon, Menthon (Flatau u. Labbé) 863.
Geraniumöle (Schimmel u. Co.) 985. — Säure (Flatau u. Labbé) 360.
Geraniumsäure (Tiemann) 100.
Geranylacetat (Umney u. Swinton) 1139.
Geranylidenaceton (Stiehl) 821.
Geranylidenacetonsemicarbazon (Stiehl) 821.
Geranylnaphtocinchoninsäure (Stiehl) 821.
Geranylphtalsäureester (Flatau u. Labbé) 300.
Geranylvalerianat (Flatau u. Labbé) 300.
Gerben von Fellen u. Häuten (de Geyter) 741*. — in Trommeln (Schmidt u. Landini) 1000*.
Gerberei, Darst. einer Bakterienbeize (Noerdlinger) 239*.
Gerbmaterialien, Bewertung (v. Schroeder) 143.
Gerbsäure, Schicksale im tierischen Organismus (Rost) 47.
Gerbstoff, Farben- u. Fällungsrkk. (Kunz-Krause) 945.
Gerbstoffe, Klassifikation (Kunz-Krause) 1043.
Gerbtrommel (Brookes) 239*.
Gerbtrommeln (Michel) 1000*.
Gerbverfahren (Burlingame) 1229*.
Gerbung, beschleunigte (Diehl) 741*.
Gerbwalkfässer (Soc. anonyme des matières etc.) 741*.
Geronsäure (Tiemann) 104. 105.
Gerste, Waschen u. Lüften (Haisiacher) 687*.
Gerstenmalzdiastase (Seyffert) 73. 1224. 1291.
Gerstenstärke, Einw. v. Diastase (Ling) 72.
Gerstenweichen (Bergmüller) 590*.
Geschmackssinn, Einw. v. Legg. (Kahlenberg) 892.
Gesetz d. multiplen Proportionen (Jones) 8.
Gespinnstfasern, Veredelung (Buntrock) 1293.
Gesteine, granitische (Duparc u. Mrazec) 129. — kalifornische (Turner) 226.
Gesteinsanalysen (Clarke u. Hillebrand) 556.
Getreide, Dämpfen (Müller) 1040*. — Vermahlen zu Mehl (Rosiny) 400*.
Getreidetrockenvorrichtung (Ellis) 998*.
Gewebe, Absorption d. Fll. (Vignon) 455. — oxydierende u. reduzierende Eigen-

schaften (Spitzer) 371. — tierische, oxydative Leistungen (Spitzer) 220.
Gewebssäfte, oxydierende u. reduzierende Eigenschaften (Spitzer) 371.
Gewicht, mögliche Änderung, bei Änderungen der Temperatur (Heyl) 8. — spez., v. Fll. (Fuchs) 161. — spez., poröser Körper (Gawalowski) 161. — spez., v. pulverförmigen Körpern, Best. (Fuchs) 401.
Gewichtsprozent, Unterscheidung v. Volumprozenten (Bleier) 1281.
Gewürzbrot (Lam) 1062.
Gewürze, Fälschung (Lam) 1062.
Gifte, pflanzliche, gerichtlich-chem. Ausmittelung (v. Senkowski) 397.
Gilsonitlager v. Utah (Elridge) 1067.
Gips, Pariser (Lacroix) 123.
Gipsformstücke, steinharte (Hafslacher) 1229*.
Glasabfälle (Soc. anonyme belge etc.) 999*.
Glasglocken mit innerer Riffelung (Ballon u. Scaver) 654*.
Glashähne, Einschmieren (Phillips) 842.
Glasröhren, Ausschleifen (Van Hoesen u. Wilson) 654*.
Glassorten, alkalische (Liebermann) 402.
Glaukonit (Glinka) 1186.
Gleichgewicht zwischen Amalgamen und Lösungen (Ogg) 1077. — Bedingungsgleichung (Ponsot) 406. — chemisches (Knüpffer) 325. — in Gemischen isomorpher Stoffe (Bruni) 955. — in d. Systemen aus drei Bestandteilen (Schreinemakers) 745. — in Systemen v. zwei u. drei Komponenten (Bruni) 1162.
Gleichgewichte, chem., zwischen d. Oxyden d. Kohlenstoffes u. d. Wasserstoff (Berthelot) 257. — im System: Wasser, Benzoës. und Bernsteinsäurenitril (Schreinemakers) 325. — im System: Wasser, Alkohol u. Bernsteinsäurenitril (Schreinemakers) 849.
Gleichgewichtslehre, Anww. auf d. Bildg. ozeanischer Salzablagerungen (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 915.
Gleichgewichtsstudien zwischen W., Salmiak, Eisenchlorid (Mohr) 1079.
Gleichgewichtszustände des ternären Systems Blei-Zinn-Wismut (Charpy) 265.
Glimmer d. Three Rock Mountain (O'Reilly) 1066.
Globulin des Hühnereiweifses (Panormoff) 358.
Gluconsäure (Bertrand) 1246. — Verwandlung in Arabinose (Ruff) 279.
Glucophenetidid (Claus u. Rée) 695*.
Glucosamin (Seemann) 1271.
Glucose, Nachweis mittels Lackmustinktur (Julhiard) 67.
Glucosen aus Chagualgummi (Winterstein) 279.
Glucoside, enzymatische Spaltung (Fischer) 1178.
Glucoson (de Bruyn) 1014.
Glühkörper, Darst. (Sterling Comp. Lim.) 655*; (Chem. Fabr. M. Jasper) 656*. — Unters. (Hintz) 875.
Glühlampen, elektrische (Couriot u. Meunier) 1227.
Glühlichtbirnen, Überspinnen (Dunlap) 999*.
Glutakonsäure, Derivv. (Errera) 110. 117.
Glutakonsäureester (Henrich) 771.
Glutamin (Piutti) 763.
Glutaminsäure (Piutti) 763.
Glutarsäure (Massol) 15; (Bouveault) 415.
Glutinpeptonsalze (Paal) 117.
Glutolin (Faust) 1105.
Glyceraldehyd (Fenton u. Jackson) 1012.
Glycerate d. Kupfers (Bullnheimer) 272.
Glycerin, Best. (Richardson u. Jaffé) 135. — Nitrierung (Auzenat) 835. — Oxydation (Fenton u. Jackson) 1011.
Glycerinaldehyd (de Bruyn) 964. — Acetale (Wohl) 419. — Synthese (Wohl) 1008.
Glycerinphosphorsäure (Adrian u. Trillat) 596.
Glycerosason (Fenton u. Jackson) 1012.
Glycerosazon (Wohl) 420.
Glycinblau (Ehrmann u. Suais) 519.
Glycinimidoätherdichlorhydrat (Curtius) 1085.
Glycinin (Osborne u. Campbell) 365.
Glycinrot (Ehrmann u. Suais) 519.
Glykocholsäure (Bulnheim) 494.
Glykoformal (Walther u. Schlossmann) 728. — zur Raumdesinfektion (Kausch) 896.
Glykogen, Best. (Lebbin) 513. — Bildg. in d. Hefe (Kayser u. Boullanger) 440.
Glykol aus Isobutyr- u. Isovaleraldehyd (Lilienfeld u. Tauss) 417. 418.
Glykolsäure (Pinner) 760.
Glykolsäureäthylester (Thiele u. Dent) 1206.
Glykolsäureäthylesterphenylurethan (Lambling) 431.
Glykolsäurenitrilphenylurethan (Lambling) 432.
Glykolsäurephenylurethan (Lambling) 432. — Diketonderivv. (Lambling) 480.
Glykolyse in d. Geweben (Kövesy) 1271.
Glykoside, caffeïn- u. theobrominhaltige, in d. Pflanzen (Schweitzer) 217.
Glykosidgerbstoff (Grüttner) 374.
Glyoxalbisamidoguanidin (Thiele u. Dralle) 1085.
Glyoxalbisamidoguanidinnitrat (Thiele und Dralle) 1087.
Glyoxalmonobrenzkatechualdehyd(Moureu) 634.
Gold, Auflsg. in Elektrolyten (Margules) 411. — lösliches (Zsigmondi) 270. — Trennung von Kupfer auf trockenem Wege (Carpenter) 560. — wss. Lsgg. (Zsigmondy) 471.

Goldbronze (Maitre) 1109*.
Goldcyanid, Lsg. u. Fällung (Christy) 230. 453.
Goldlack, wirksamer Bestandteil (Reeb) 1102.
Goldlagerstätten v. Coolgardie (Gmehling) 1067.
Goldpurpur, Cassius'scher, chem. Natur (Zsigmondy u. Robitschek) 750.
Goldscheidung auf elektrolytischem Wege (Wohlwill) 883.
Gomenol 826.
Gonorol (Heine u. Co.) 119.
Granatäpfel, Analysen (Borntträger u. Paris) 218.
Granitische Gesteine des Riesengebirges (Milch) 1143.
Graphit aus Acetylen (Erdmann u. Köthner) 1006.
Graphitsäure, Darst. (Staudenmaier) 258.
Grobgoniometer (Goldschmidt) 225.
Grubengerbung (Martin) 741*.
Grubenhölzer, Konservieren (Aradi) 1000*.
Gründüngungspflanzen, Stickstoffwirkung (Steffeck u. Maercker) 987.
Grundwasser, Enteisenung (Dunbar und Kryck) 863.
Guacamphol 553.
Guäthol, Darst. (Kalle u. Co.) 521*.
Guajakharz. Bestandteile (Herzig u. Schiff) 361.
Guajakharzsäure (Herzig u. Schiff) 361.
Guajakol (Herzig u. Schiff) 361. — Nitrierung (Komppa) 1169. — Synthese (Smith) 31. — Unterscheidung von Kreosot (Vitali) 419. — Verb. mit Piperidin (Turner u. Co.) 836*.
Guajakolcarbonat (Chem. Fabr. v. Heyden) 1190*.
Guajakolcarbonsäure (Fritsch) 712.
Guajakolsulfosäure 58.
Guajakolsulfosäuren (Barell) 477.
Guajakolreaktion (Grüss) 866.
Gujaktinktur, Wert als Reagens auf Oxydationsmittel (Breteau) 382.
Guajen (Herzig u. Schiff) 361.
Guanidincarbonsäureazid (Thiele u. Uhlfelder) 1249.
Guanidincarbonsäureester (Thiele u. Uhlfelder) 1248.
Guanidinsalze, Darst. (Goldberg, Siepermann u. Flemming) 695*.
Guanidinsilber (Thiele) 1092.
Guanojuato, Datolith (Harrington) 127.
Guanylsäure d. Pankreasdrüse (Bang) 1210.
Gummi, Nachw. in Albumen ovi siccum (Bonnema) 886. 510.
Gummigegenstände, hohle, Vulkanisieren (Brunessaux) 654*.
Gummi-Gutti, Nachw. (Grünhut) 943.
Gummiwaren, Vulkanisieren (Giraud) 238*.
Gufseisen, Einfl. d. Siliciums auf d. Lösungswärme (Campell u. Hartman) 874.
Gufsform, metallene (Gerhardi u. Co.) 462*.
Gufsstücke, Vorrichtung zum Giefsen im luftleeren Raum (Ellis May Vacuum Steel Syndicate Lim.) 462*.
Guttapercha, Verhinderung des Hart- und Brüchigwerdens (Hornung u. Hansel) 239*.
Gyrophorsäure (Zopf) 39.

Haare, Färben mittels Diamidodiphenylamin (Erdmann) 1110*.
Hämatin, Spaltungsprodd. (Küster) 218. — Zus. (Bialobrzeski) 218.
Hämatineisen, Schicksale im tierischen Organismus (Morishima) 1214.
Hämatoporphyrin, Oxydationsprodukte (Küster) 218.
Hämin, Zus. (Küster; Bialobrzeski) 218.
Hämochromogen (v. Zeynek) 722.
Hämoferrogen 58.
Hämoglobin, Best. im Katzenblute (Krüger) 494.
Häute, Bearbeiten (Turner) 1000*. — Behandlung (Diehl) 741*.
Hafer, Stoffaufnahme (Karpinski) 1270.
Halogene, Austausch untereinander (Thomas) 476. — Trennung (Specketer) 309.
Halogeneiweifskörper (Dieterich) 1060.
Halogenhaltige organische Verbb., Analyse (Longi) 1217.
Haloiddoppelsalze, Beziehungen zwischen der Farbe und der Konst. (Kurnakow) 247.
Halter für d. Schmelzpunktröhrchen bei F.-Best. (Wolff) 841.
Hamamelitannin, benzoyliertes (Grüttner) 375.
Handelsdextrine, stärkereiche, Unters. (Hefelmann u. Schmitz-Dumont) 561.
Handstreichmaschine (Lüdicke) 463*.
Hanf (Samoggia) 1106.
Hanfkuchen, Wert (v. Knieriem) 672.
Haptophor (Ehrlich) 930.
Harn, Anilinfarbenproben bei Diabetes (Bremer) 120. — Ausscheidung des organisch gebundenen Phosphors (Oertel) 1214. — Best. d. Säuregehaltes (Denigès) 992; (Lépinois) 993. — Diazork. (Krokiewicz; Umikoff) 866. — Giftwirkung (Beck) 219. — grüner oder blauer, nach Aufnahme v. Methylenblau (Brunner u. Strzyzowski) 302. — Nachweis v. Brom (Jolles) 378. 604; von Chinin (Christomanos) 1284; v. Gallenfarbstoffen (Munk) 1284; von Gallens. (Vitali) 1035; von Histonen (Jolles) 497; d. Traubenzuckers (Fröhlich) 66. — Säuregehalt (Lepierre) 219. 499. — Stickstoffverhältnis (Moreigne) 1212. 1213. — Toxizität bei Carcinom (Meyer) 119. — Unters. (Alpers) 685. — Verhinderung der Fermentation (Leoni) 671.
Harnanalyse, Fortschritte (Buchner) 395.

Harnbestandteile, Retention im Körper (Rosemann) 669.
Harnindican, Best. (Wang) 796.
Harnphosphor (Jolly) 498.
Harnsäure, Hopkin'sche Best. (Folin) 135. — Vork. im Blute (Petren) 1105.
Harnsäurebildung, Bedingungen (Weifs) 725.
Harnsäuren, methylierte, Xanthinderivate (Fischer u. Ach) 769.
Harnstickstoff, Best. (Moreigne) 827.
Harnstoff (Konowaloff) 362. — Best. (Moreigne) 793. 827; (de Böthlingk) 1287. — Bildg. in d. Leber (Salaskin) 47. — Vorstufen (Halsey) 498.
Harnstoffbildendes Ferment der Leber (Loewi) 725.
Harnstoffe, allylsubstituierte (Rundqvist) 766.
Haruntersuchungen (Buchner) 395.
Hartglas (Houvink) 1222.
Harze (Williams) 986. — Analyse (Fahrion) 138. — Unters. (Gregor) 831. — Untersuchungsmethoden (Dieterich) 994.
Harzseifen, Darst. (Arledter) 656*.
Hefe, Veredelung (Joergensen) 549.
Hefearten, Gärungsenergie u. Vermehrungsvermögen (Korff) 727.
Hefen, Gärwirkung verschieden ernährter (Heinzelmann) 146.
Hefepreſssaft, getrockneter, Darst. (Buchner u. Rapp) 438. — proteolytische Enzyme (Geret u. Hahn) 1272.
Hefeprotoplasma, lebendes (Abebs) 895.
Heidelbeermoste, Vergärung (Otto) 734.
Heizgas, Erzeugung (Piotti & Co.) 1000*.
Heizvorrichtung (Bettche) 458*.
Heizwertverlust (Haber) 456.
Hektographenmasse, dünne Überzüge (Burmester) 460*.
Helium in der Atmosphäre (Crookes) 1115. — Homogenität (Ramsay und Travers) 170. — Stellung im Schema d. Elemente (Crookes) 407. 1004. — Verflüssigung (Dewar) 83. 171. 329.
Hemicellulosen (Tollens) 967.
Hemimellithsäureester (Ephraim) 777.
Hemipinsäureester (Landau) 778.
Hemitoxin (Ehrlich) 930.
Heptamethylentropen (Willstätter) 355.
Heptylchlorid (Solonina) 888.
Heptylphenylhydrazid (Leighton) 1051.
Heptylsulfonsäure (Worstall) 1006.
Hessonit (v. Karnojitzky) 901.
Heteroxanthin, (Boehringer u. Sne.) 1192*. — Darst. (Boehringer u. Sne.) 286*. 951*.
Heu, Wertschätzung (v. Knieriem) 671.
Hexaäthylbenzol (Jannasch u. Bartels) 423.
Hexachloräthan, Darst. (Mouneyrat) 175. — Einw. v. Benzol (Mouneyrat) 422.
Hexachlorbenzol (Brunner u. Eiermann) 200.
Hexachlordimethyltetroxan (Pinner) 759.
Hexachlordimethyltrioxin (Pinner) 760.
Hexachlorphenol (Offret) 9.
Hexachlorphenoldichlorid, Krytallform (Offret) 9.
Hexadecylsäure (Kromer) 486.
Hexamethylen (Markownikoff) 576. 578.
Hexamethylenamin (Menschutkin) 182; (Delépine) 1171.
Hexamethylentetramin (Grützner) 663.
Hexamethylenverbindungen (Delépine) 1171.
Hexylmethylhexylpyrazolin (Curtius und Zinkeisen) 1250.
Hexamethyltriamidotriphenylmethan (Gattermann u. Schnitzspahn) 427.
Hexan, Zers. (Friedel u. Gorgeu) 1084.
Hexanaphten (Markownikoff) 578. — Verbrennungswärme (Markownikoff u. Suboff) 580.
Hexanaphtenketon (Markownikoff) 578.
Hexanaphtylen (Markownikoff) 579.
Hexaoxyanthrachinon (Farbenfabriken) 694*.
Hexaterpene (Markownikoff) 579.
Hexensäure (Fichter u. Eggert) 757.
Hexonbasen (Kossel) 437. 862.
Hexone (Kossel) 437.
Hexosane (Tollens) 967.
Hexyldisulfonsäure (Worstall) 1008.
Hippursäure, Synthese (Pohl) 552.
Histidin (Kossel) 437; (Kutscher) 438.
Histone (Kossel) 862.
Hohlkörper, metallische (Kaempf) 654*.
Holz, Farbenrk. (Piutti) 990. — Imprägnierung oder Färbung (Nodon und Bretonneau) 239*. — Imprägnieren u. Färben (Lebioda) 655*. 1229*.
Holzgummi aus faulem Birkenholz (Storer) 801. — Best. (Storer) 801.
Holzhorde für Gasreiniger (Zschocke) 592*.
Holzkohle, Wirkungsweise bei der Reinigung d. Spiritus (Glasenapp) 258. 515.
Holzleisten, Vergoldung (Liepmann) 837*.
Holzöl, chinesisches u. japanisches (Zucker) 834. — japanisches (Jenkins) 151; (Williams) 152.
Holzsäuren, Best. (Storer) 801.
Holzzellstoff (Dietrich) 464*.
Holzzucker (Bertrand) 444.
Homochelidonin (Hopfgartner) 435.
Homoflemingin (Perkin) 636.
Homooxybenzaldehyd (Gattermann u. Berchelmann) 427.
Homophtalsäure, Einwrkg. auf Acetonitril (Mathews) 858.
Homopiperonal (Moureu) 30.
Honig (Fälschung) Ambühl) 1063. — künstl. (Gühler) 864. — Polarisation (Frühling) 305.
Hopfen, Best. d. Bitterstoffe (Lintner) 684.
Hopfenbittersäure (Barth u. Lintner) 783.
Hühnereiweifs III incl. Eigelb (Dieterich) 1283. — reduzierende Substanzen (Seemann) 1271. — Unters. (Dieterich) 896.
Humate (Snyder) 935.
Huminsäure (Sestini) 181.

Huminsubstanzen, Einw. v. Kalk u. Calciumcarbonat (André) 918. — Konst. (André) 802.
Humusbildung durch Düngung (Snyder) 934.
Hydramine, Abscheidung (Knorr) 522*.
Hydrastinin (Bandow u. Wolffenstein) 357.
Hydrazide aromatischer Sulfoss. (Curtius u. Lorenzen) 1123. — Bildung (Leighton) 1050. — der m- u. p-Brombenzoës. (Curtius u. Portner) 1126. — organ. Säuren (Curtius) 1123. 1126. 1127.
Hydrazidicarbonanild (Curtius und Burkhardt) 1128. 1130.
Hydrazin, Derivv., Giftwirkung (Loew) 119. — Salze (Sabanejeff) 765.
Hydrazinphosphat (Sabanejeff) 881.
Hydrazinphosphit (Sabanejeff) 881.
Hydrazinpropionsäure (Thiele und Bailey) 1261.
Hydrazinsubphosphat (Sabanejeff) 881.
Hydrazobenzol (Elbs u. Kopp) 775.
Hydrazodicarbonimid (Thiele u. Uhlfelder) 1247.
Hydrazophenin (Hewitt u. Stevenson) 340.
Hydrazopropionitril (Thiele und Bailey) 1261.
Hydrazopropionsäure, Dinitril (Thiele und Bailey) 1261.
Hydrazotetrazol (Thiele) 1260.
Hydrazotoluol (Elbs u. Kopp) 775.
Hydrazotriazol (Thiele u. Manchot) 1258.
Hydroäthyldicyanmethyldioxypyridin (Guareschi u. Grande) 544.
Hydrocellulose (Vignon) 422; (Tollens) 967. — Nitrierung (Vignon) 1246.
Hydrochinen (Causse) 599.
Hydrochinon (Turner & Co.) 836*. — Rkk. (Denigès) 1282.
Hydrochinonphtaleïn (Meyer u. Friedland) 335.
Hydrochlorfencholensäuremethylester (Wallach) 207.
Hydrocotarnin, elektrolytische Darst. (Bandow u. Wolffenstein) 357. — Kondensationen mit Aldehyden (Kersten) 785.
Hydroecgonidin (Willstätter) 1137.
Hydroecgonin (Willstätter) 1137.
Hydrohydrastinin (Bandow u. Wolffenstein) 357; (Kersten) 785.
Hydromethylketol (Stoermer und Dragendorff) 1098.
Hydrophenylindol (Stoermer und Dragendorff) 1098.
Hydrotropidin (Willstätter) 355.
Hydrotropilidencarbonsäure (Willstätter) 1137.
Hydrotropiliden (Willstätter) 355.
Hydrotropilidencarbonsäure (Willstätter) 356.
Hydroxamoxime (Schroeter) 812.
Hydroxyantimonylbrenzkatechin (Causse) 598.
Hydroxyantimonylgallussäure (Causse) 599.
Hydroxyantimonylgallussäuremethylester (Causse) 599.
Hydroxyantimonylpyrogallol (Causse) 599.
Hydroxycaffeïn (Fischer) 1175.
Hydroxylakton, Krystallform (Bruhns) 732.
Hydroxylaktone $C_{16}H_{14}O_3$ (Erlenmeyer jr. u. Lux) 805.
Hydroxylamin, Alkylierung (Hantzsch und Hilland) 762. — Salze (Sabanejeff) 765.
Hydroxylaminamidophosphat (Sabanejeff) 881.
Hydroxylaminamidosulfonat (Sabanejeff) 881.
Hydroxylaminderivate, aromatische, Kondensation mit Aldehyden (Farbenfabriken) 80*. — neue Klasse (Ley) 811.
Hydroxylamindithionat (Sabanejeff) 881.
Hydroxylaminhypophosphit (Sabanejeff) 881.
Hydrozimmtaldehyd (Fischer u. Hoffa) 774.
Hydrozimmtaldehyddimethylacetal (Fischer u. Hoffa) 774.
Hydurinphosphorsäure (Fischer) 1172.
Hyoscin (Hesse) 215.
Hyoscyamin (Thoms u. Wentzel) 788.
Hyperoxyde (Melikoff u. Pissarjewsky) 1193.
Hypochlorit, Ausbeute (Wohlwill) 611.
Hypochlorite, Bildung (Winteler) 610. — technische Darst. durch Elektrolyse (Engelhardt) 68.
Hypochloritlösung, alkalische, Zersetzungsspannung (Wohlwill) 610.
Hypophosphite, Prüfungsmethoden (Jowett) 1140.
Hypoxanthin, Darst. (Boehringer u. Söhne) 743*.
Hypoxanthine, methylierte, Darst. (Boehringer & Söhne) 236*.

Imidodiazolderivate, Bildung aus aromatischen Aximiden und Acetylencarbonsäureestern (Michael, Luehn u. Higbee) 197.
Imidodiazoldicarbonsäure (Michael, Luehn u. Higbee) 198.
Imidodihydrotriazine (Thiele u. Bihan) 1068.
Imidohydrine, Darst. aus d. entsprechenden Imidoäthern (Eschweiler) 527*.
Imidophenolthiosulfosäuren, Überführung in Thiazinfarbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 317*.
Iminoamine (Muttelet) 342. 580.
Iminokohlensäure, Dioxim (Bamberger) 1015.
Iminomethanpropylalkoholchlorhydrat (Engle) 857.
Impfung von Feldern mit Ellenbacher Bacillus Alpha (Caron) 740*.
Indenigo (Gabriel u. Leupold) 188.
Indiazen (Bamberger u. Weiler) 1266.
Indican, Best. im Harn (Wang) 796.
Indigo, Ausnutzung in der Küpenfärberei (Binz u. Rung) 1226.

Indigoblau, Bildg. durch d. oxydierenden Einfl. der Luft (Kissling) 889.
Indigofarbstoffe, neue Synthese (Blank) 412.
Indigoimid (Thiele u. Pickard) 98.
Indigoküpe, elektrolytische (Binz) 517.
Indigooxim (Thiele u. Pickard) 98.
Indigotin (Marchewski und Radcliffe) 814. — Best. auf d. Faser (Binz und Rung) 946. — Derivv. (Marchlewski und Radcliffe) 203.
Indikan, Konst. (Marchlewski u. Radcliffe) 203.
Indikatoren (Waddell) 165. — der Alkalimetrie (Glaser) 1033.
Indischer Archipel, petrographische Studien (Wichmann) 1069.
Indium in Wolframmineralien (Atkinson) 1219.
Indole, Basen durch Einw. v. Jodalkylen (Plancher u. Bettinelli) 543; durch Methylierung derselben (Piccinini) 542; welche durch Methylierung entstehen (Piccinini) 714. — Hydrochinoline, Konst. (Piccinini) 715. — Methylierung (Plancher) 297. 581. 713.
Indoxylsäureäthylester (Blank) 413.
Indoxylsäureester, Darst. (Vorländer und v. Schilling) 714.
Ingestol 58.
Inkompatibilität in einem ärztlichen Rezept (Vitali) 373.
Instrument zum Messen d. Zugstärke von Luft (Ostermann) 997*.
Invertin (Wróblewski) 50.
Invertzucker, kolorimetrische Best. (Sidersky) 648.
Ionen, komplexe, Einfluſs auf ihre elektromotorische Kraft (Peters) 821.
Ionirigentricarbonsäure (Tiemann) 98.
Iridin (Tiemann) 98.
Irigenodicarbonsäure (Tiemann) 98.
Irigenotricarbonsäure (Tiemann) 98.
Ironirigentricarbonsäure (Tiemann) 99.
Isakonitsäureester, Tautomerieformen (Guthzeit) 1245.
Isafrol (Moureu) 664.
Isatinsäure, Kondensationen zu Derivv. d. Cinchonins. (Engelhard) 485.
Isoäthindiphtalid (Gabriel u. Leupold) 96. 188.
Isoäthylmethylnitramin (Umbgrove und Franchimont) 969.
Isoamylbenzoxazin (Wheeler u. Barnes) 540.
Isoamylchlorid (Solonina) 888.
Isoamylessigsäurechlorid (Ponzio und de Gaspari) 966.
Isoamylidenbismalonester (Knoevenagel) 1165.
Isoamylmalonsäure, thermische Daten (Massol) 957.
Isoamylphenylcarbonat (Cazeneuve und Morel) 476.
Isoapiol, Krystallform (Boeris) 629.
Isobarbaloin (Léger) 582.
Isobuttersäure, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Isobuttersäuremethylester (Conrad und Gast) 177.
Isobutylaminobenzoxazin (Wheeler und Barnes) 541.
Isobutylchlorid (Solonina) 888.
Isobutylessigsäure, Einw. v. Chlor (Montemartini) 963.
Isobutylglutarsäure (Knoevenagel) 1165.
Isobutylidenbismalonester (Knoevenagel) 1165.
Isobutylidencyanhydrin (Henry) 661. 662.
Isobutyloxybenzoxazin (Wheeler u. Barnes) 540.
Isobutylphenol, Einw. v. Brom (Bodroux) 477.
Isobutylphenylcarbonat (Cazeneuve und Morel) 476.
Isobutyraldehyd (Baeyer u. v. Liebig) 761. — Kondensationsprodd. (Franke und Kohn) 758.
Isobutyrat d. Ba (Holzmann) 755.
Isobutyroïn (Basse u. Klinger) 14.
Isobutyrylphenylhydrazid (Leighton) 1051.
Isocamphersäure (Auwers) 758.
Isocapronsäure, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Isochinolin (Delépine) 111.
Isochinolylacetonylchlorid (Schmidt) 631.
Isocholesterin (Darmstädter u. Lifschütz) 12.
Isocumarinbenzoësäure (Gabriel und Leupold) 1201.
Isocyan (Thiele) 1260.
Isocyantetrabromid (Thiele) 1260.
Isodiäthylnitramin (Umbgrove u. Franchimont) 969.
Isodiphenylfluorindin (Kehrmann u. Duret) 1053.
Isoeugenol (Moureu) 664. — Darst. (Boehringer u. Söhne) 950*.
Isoeugenolcarbonat (Chem. Fabr. v. Heyden) 1190*.
Isoeugenolphosphorsäure (Boehringer und Söhne) 950*.
Isofencholenalkohol (Wallach) 207.
Isogeraniumsäure, Konst. (Tiemann und Schmidt) 107.
Isogeraniumsäurenitril (Tiemann u. Schmidt) 107. 108.
Isogeronsäure (Tiemann u. Schmidt) 108.
Isohexylphenylhydrazid (Leighton) 1051.
Isojonon (Tiemann) 106.
Isokrotonsäure, Konst. (Fichter u. Krafft) 1011.
Isolatoren (Sembach) 463*.
Isolauronolsäure, Konst. (Blanc) 300. 597.
Isomere, optische, Trennung (Kipping und Pope) 4.
Isomerie, optische (Walden) 917.
Isonaphtazarin (Zincke u. Petermann) 1122.
Isonitramine, primäre (Brühl) 169.

Isonitrosoäthylisoamylketon (Ponzio u. de Gaspari) 966.
Isonitrosoäthylisohexylketon (Ponzio u. de Gaspari) 966.
Isonitrosoxylylaceton (Ryan) 814.
Isonitrosoxylylessigsäure (Ryan) 813.
Isooxydimethylharnsäure (Clemm) 280.
Isopernitrosofenkon (Boeris) 629.
Isophenylessigsäure (Willstätter) 356. 1137. (Buchner u. Lingg) 753.
Isophtalsäure (Swarts) 26.
Isopropyläthylen (Ipatiew) 472.
Isopropyläthylnitramin (Umbgrove und Franchimont) 969.
Isopropylakrylsäurenitril (Henry) 662.
Isopropylchlorid (Solonina) 888.
Isopropylglutarsäure (Knoevenagel) 1165.
Isopropylglutarsäureanilderivat, Krystallform (Boeris) 629.
Isopropylidentrimethylindolin (Plancher) 298.
Isopropylisopropoxysuccinat (Purdie und Lander) 14.
Isopropylmethylnitramin (Umbgrove und Franchimont) 969.
Isopropyloxybenzoxasin (Wheeler u. Barnes) 540.
Isopropylphenylcarbonat (Cazeneuve und Morel) 476.
Isopropylphtalimid (Sachs) 35.
Isopropylpropoxysuccinat (Purdie und Lander) 14.
Isorosindone (Fischer u. Hepp) 1055. 1057.
Isorosindonjodäthylat (Fischer und Hepp) 1057.
Isostrychninsäure, Reduktionsverss. (Tafel) 721.
Isovaleroïn (Basse u. Klinger) 13.
Isovaleroïnoxim (Basse u. Klinger) 14.
Isovalerylcyanhydrin (Henry) 661.
Isozimmtsäure, künstl. (Liebermann) 779.
Isutan 58.
Itamals. (Reitter) 1246.

Jalapinolsäure (Kromer) 486.
Jalapinolsäureester (Kromer) 486.
Japanisolsäure (Kromer) 486.
Jecorin (Bing) 370.
Jeromemeteorit (Washington) 228.
Jod, Best. (Longi u. Bonavia) 310; in d. Wismutjodiden (Spindler) 941. — Löslichkeit in gemischten Lösungsmitteln (Bruner) 255. — Löslichkeit in verdd. KJ-Lsgg. (Noyes u. Seidensticker) 1164. — Stellungen in d. periodischen System (Wilde) 1194. — Trennung v. Chlor u. Brom (Specketer) 309; (Küster) 311. — SS., Einw. v. Kaliumpermanganat und Natriumsuperoxyd (Longi und Bonavia) 255.
Jodadditionsmethode, Hübl'sche (Wijs) 894.
Jodate, Einw. v. SS. (Chrétien) 1194.
Jodäthyläthyldisulfid, Jodoformverbindung (Farbenfabriken) 524*.
Jodäthylallylsulfid, Jodoformverb. (Farbenfabriken) 524*.
Jodäthyldiäthylsulfidmethan, Jodoformverb. (Farbenfabriken) 524*.
Jodanisaldehyd (Seidel) 477.
Jodanisol (Jannasch u. Hinterskirch) 424.
Jodanissäure (Seidel) 477.
Jodate, Entstehung (Kassner) 87.
Jodboracite (Allaire) 1116.
Jodchinolin (Istrati) 983.
Jodchloranisol (Jannasch u. Hinterskirch) 424.
Jodcumarin (Seidel) 477.
Joddiäthylanilin (Samtleben) 33.
Joddimethylanilin (Samtleben) 33.
Jodeiweißpräparate (Beddies) 826.
Jodeiweißverbindungen (Dieterich) 375.
Jodhexanaphten (Markownikoff) 578.
Jodidchloride, aromatische, Zers. (Jannasch u. Hinterskirch; Jannasch u. Naphtali) 424.
Jodipin 824.
Jodmethylperbrommethyltrisulfid, Jodoformverb. (Farbenfabriken) 524*.
Jodnicotyrin (Pictet u. Crépieux) 787.
Jodoanisol (Jannasch u. Hinterskirch) 424.
Jodoform, Additionsprodd. mit quaternären Schwefelbasen od. deren Salzen (Farbenfabriken) 524*. — Titration (Meillère) 140. — Verb. u. Nachweis (v. Stuberauch) 1285. — Zers. im Licht (Kremers u. Koske) 1280; in Lsg. (Bougault) 759.
Jodoformdimethyläthylsulfoniumjodid (Farbenfabriken) 524*.
Jodoformtriäthylsulfoniumchlorid (Farbenfabriken) 524*.
Jodoformtriäthylsulfoniumhydroxyd (Farbenfabriken) 524*.
Jodoformtriäthylsulfoniumjodid (Farbenfabriken) 524*.
Jodoformtrimethylsulfoniumjodid (Farbenfabriken) 524*.
Jodolmenthol 826.
Jodosoanisol (Jannasch u. Hinterskirch) 424.
Jodothymoform 558.
Jodothyrin (Roos) 46. 499.
Jodpeptonat (Dieterich) 375.
Jodphenol (Dimroth) 812.
Jodpropionsaures Natrium, Elektrolyse (Troeger u. Ewers) 801.
Jodpseudoallylharnstoff (Rundqvist) 767.
Jodsäure, Einw. v. Säuren (Chrétien) 1194. — Entstehung (Kassner) 87.
Jodsalze, Best. im Speichel u. im Harn (Bourget) 870.
Jodsilber, kolloidales (Lottermoser u. v. Meyer) 627.
Jodwasserstoffgas, Zers. durch hohe Temperatur u. Sauerstoff (Klages) 258.
Jodzahlfrage (Wijs) 563.
Jonegenalid (Tiemann) 99.

Jonegendicarbonsäure (Tiemann) 99.
Jonegondicarbonsäure (Tiemann) 99.
Jonen (Tiemann) 99.
Jongenogonsäure (Tiemann) 99.
Jonon (Tiemann) 99. 103. — aus Lemongrasöl (Tiemann) 860. — Bromphenylhydrazon (Tiemann) 107. — Semicarbazon (Tiemann) 106. — Semicarbazone (Tiemann) 433. — Zerlegung in zwei Spielarten (Tiemann) 106.
Jononbromphenylhydrazon (Tiemann) 102. 107.
Jononhydrazon (Tiemann) 107.
Jononon (Tiemann) 106.
Jononoximessigsäure (Tiemann) 107.
Jononsemicarbazon (Ziegler) 481.

Kadeöl (Cathelineau u. Hausser; Adam) 376.
Kadmium, Atomgew. (Morse u. Arbuckle) 535. — elektrolytische Best. (Rimbach) 382; (Smith u. Wallace) 1216.
Kadmiumamalgam, elektromotorisches Verh. (Jaeger) 3.
Kadmiumsulfid (Stanek) 260.
Kälteerzeugung (Hampson) 614*.
Käse, Best. v. Fett (Lézé) 391. — Emmenthaler, Bakterienkolonien (Burri) 729. — Fettbest. (Gerber u. Craandijk) 561. — Reifen (Schirokich) 443. — Unters. 390.
Käsereifung, Beteiligung d. Milchsäurebakterien (Weigmann) 729. 897. 1274. — Veränderung d. Milchfettes (Kirsten) 1277.
Kaffee, erschöpfter und gefärbter (Petermann) 1062. — ptomaïnhaltiger (Bein) 601.
Kaffeearoma (Jaeckle) 447.
Kaffeefälschung, neue (Hanausek) 448.
Kaffeeröstung, Prodd. (Jaeckle) 447.
Kaffeesurrogate (Lehmann u. Wilhelm) 372.
Kairolin, Farbenrkk. (Tafel) 719.
Kakao, Fälschung (Lam) 1062.
Kakaoglykosid (Schweitzer) 217.
Kakostrychnin (Tafel) 721.
Kakteenalkaloide (Heffter) 111.
Kali, Best. nach d. Lindo-Gladding-Methode (Winton u. Wheeler) 315. — Best. ohne vorherige Entfernung v. Eisen, Calcium etc. (Moore) 64. — Bestimmungsmethoden (Atterberg) 316. 604.
Kaliumamalgam (Kerp) 584.
Kaliumbromid, Überführung in Chloride (Küster) 1031.
Kaliumcarbonylferrocyanid, synthetische Bildungsweise (Müller) 88.
Kaliumchlorat, elektrolytische Oxydation, zu Perchlorat (Winteler) 1221.
Kaliumchlorid, Extrahieren aus natürl. Mineralien (Meyerhoffer) 739*.
Kaliumcuprithiosulfat (Muthmann und Stützel) 410.
Kaliumcuprothiosulfat (Muthmann und Stützel) 410.
Kaliumdisulfoxyantimoniat (Weinland und Gutmann) 882.
Kaliumhyperoxyd, übermolybdänsaures (Melikoff u. Pissarjewsky) 1006.
Kaliumjodid, Überführung in Chloride (Küster) 1031.
Kaliumkadmiumchlorid, Krystallform (Traube) 174.
Kaliumkobalticyanid (Rosenheim und Koppel) 265.
Kaliummagnesiumparawolframat (Hallopeau) 1119.
Kaliummangancyanid, Krystallform (Tietze) 1082.
Kaliummanganparawolframat (Hallopeau) 1119.
Kaliumnitrat, elektrische Leitfähigkeit (Kramers) 5.
Kaliumozotrimolybdat (Muthmann u. Nagel) 536.
Kaliumparawolframat (Hallopeau) 1119. — Einw. v. Wasserstoff (Hallopeau) 410.
Kaliumpermanganatlösungen, elektrische Leitfähigkeit (Bredig) 4.
Kaliumrhodiumnitrit (Joly u. Leidié) 410.
Kaliumsalze, Vertretbarkeit durch Rubidiumsalze bei niederen Pilzen (Loew) 41.
Kaliumsulfat, Extrahieren aus natürlichen Mineralien (Meyerhoffer) 739*. — Leitfähigkeit wss. Lsgg. (Archibald) 244. 529.
Kaliumtellurdoppelsulfat (Metzner) 960.
Kaliumtrinitrid (Dennis, Benedict u. Gill) 256.
Kaliumvanadicyanid (Locke und Edwards) 628.
Kaliumvanadirhodamid (Locke u. Edwards) 628.
Kaliumwolframwolframat (Hallopeau) 856.
Kalk, Best. (Passon) 679. — hydraulischer, Erhärtungstheorie (Zulkowski u. Löster) 229. — kaustischer, in altem Mauerwerk (Arth) 625.
Kalkspat aus d. Radauthale (Fromme) 1065.
Kanalflüssigkeit, bakteriolog. Unters. (Korn) 444.
Kaolinitablagerungen in Südrufsland (Zemiattschensky) 1185.
Kartoffeln, Dämpfen (Müller) 1040*.
Kathode für d. Herst. v. Hohlspiegeln (The Reflector etc.) 1228*.
Kathoden, Vorbereitung (Dessollo) 998*.
Kautschuk, Verhinderung d. Hart- und Brüchigwerdens (Hornung u. Hansel) 289*.
Kautschukleim, Unters. (Thal) 832.
Kautschukmilchsaft (Lindet) 986.
Kautschukstoff, Analyse (Thal) 1293.
Keimungsprozefs, Einw. der freien Humussäuren (Tolf) 1104.
Kerne, kondensierte, mit Paraverkettung, Bildg. (Stoermer) 1138.

Kesselplatte, Ausscheidung v. Kohlenstoff (Fay u. Talbot) 733.
Ketazine der Fettreihe, Umlagerung in Pyrazolinderivv. (Curtius u. Zinkeisen) 1249.
Ketobenzmorpholin (Wheeler u. Barnes) 540.
Ketohexamethylen (Markownikoff) 578.
Ketolaktone (Erlenmeyer jr. u. Lux) 803.
Keton $C_{11}H_{16}O_2$ (Wallach) 207; (Goldschmiedt u. Knoepfer) 979.
Ketonbasen (Schmidt) 629.
Ketone, aliphatische (Fileti u. Ponzio) 965. — aromatische, Doppelverbb. mit Orthophosphors. (Klages u. Allendorff) 202. — fette, Einw. v. salpetriger S. (Ponzio u. de Gaspari) 965. — d. Tropingruppe (Willstätter u. Müller) 112. — Umwandlung in Diketone (Fileti u. Ponzio) 965. 1246. — ungesättigte, Darst. aus den Holzteerölen (Kestner u. Cie.) 1232*.
Ketonmoschus (Baur-Thurgau) 188.
Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (Baeyer u. Villiger) 926. — Umwandlung in d. zugehörige Amidos. (Erlenmeyer jr.) 806.
Ketonsäureester, Einw. v. Ferrichlorid (Morrell u. Crofts) 14. — tautomere Formen (Schiff) 190.
Ketopentamethylen, Vork. im Holzöl (Metzner u. Vorländer) 475.
Ketophenylparakonsäureester (Erlenmeyer jr. u. Lux) 804.
Ketoxime, aliphatische, stereoisomere (Harries u. Jablonski) 179.
Kieselsäure, Best. (Lehnkering) 508.
Kinderernährung (Strauss) 302.
Klinohedrit (Penfield u. Foote) 127.
Knallsäure, Äther (Nef) 1265.
Knochenasche, Schwefels. (Bielfeld) 497.
Knochenöl (Ambühl) 1063.
Knochensuperphosphate, Analyse (Poquillon) 312.
Knüppel, Wärmen (Laughlin u. Reuleaux) 909*.
Kobalt, Atomgew. (Winkler) 265. — charakteristische Rkk. (Papasogli) 991. — Fällung durch Zink (Grosse-Bohle) 462*. — Trennung von Eisen und Mangan (Engels) 558. — Trennung von Nickel (Coehn) 65.
Kobaltammoniaksalze, Darst. (Joergensen) 884.
Kobalticäsiumalaun (Howe u. O'Neal) 1119.
Kobaltirubidiumalaun (Howe u. O'Neal) 1119.
Kobaltjodür, Hydrate (Bolschakoff) 660.
Kobaltmineralien d. Provinz Messina (La Valla) 790.
Kobaltnitrocyanverbindungen (Rosenheim und Koppel) 263. 265.
Kobaltokobaltinitrite (Rosenheim u. Koppel 265.
Kobaltoxydnitrite (Rosenheim und Koppel 268.
Kobaltsalze, Oxydationsformel (Job) 409.
Kochsalz, physiol. Bedeutung (Frederiq) 726.
Körnerfrüchte, Teig (Propfe & Co.) 407.
Kohle, Best. d. S (Heath) 676. — Entwässerung (Maschinenfabr. Baum) 905. — Wirkungsweise bei d. Reinigung d. Spiritus (Glasenapp) 258. 515.
Kohlefäden, Darst. (Douglas-Willan und Bowen) 737*.
Kohlehydrate, Einw. von Bromwasserstoff (Fenton u. Gostling) 181. 421. — Einw. v. H_2O_2 (Cross, Bevan und Smith) 19. 279. — Fällung mittels neutraler Salze (Young) 887. — d. Gerstenstrohs (Cross, Bevan und Smith) 279. — in d. Leber (Seegen) 1183. — d. Malzes u. d. Gerste (Tollens) 967. 1012. — Wärmewert u. Nährwert (Zuntz) 369.
Kohlenoxyd, Best. durch Explosion (Noyes u. Shepherd) 61. — Best. kleiner Mengen in d. Luft (Nicloux) 583. — Best. in d. Luft (Gautier) 62. — Erkennung in d. Luft (Jean) 641. — Grenzen der Entflammbarkeit (Le Chatelier u. Boudouard) 83. — krystallisiertes (Liversidge) 83.
Kohlenoxyddiabetes (v. Vamossy) 1279.
Kohlenoxysulfid, Rk. (Berthelot) 171.
Kohlensäure, Absorption durch Magnesia (Paul u. Cownley) 961. — d. Atmosphäre (Lévy u. Henriet) 254. — Best. (Troili-Petersson) 942. — Best. in Ausziehwetterströmen von Kohlengruben (Jeller) 905. — aus Bierfiltern, Nutzbarmachung (Doerries) 590*. — Einw. auf lösliche Borate (Jones) 314. 1032. — fl., Umfüllstutzen (Mellinghoff) 739*. — genaue Best. (Gautier) 63. — Gewinnung aus kohlensäurehaltig. Gasgemischen (Raydt) 1228*. — Reduktion, Elektrolyse u. Photolyse (Bach) 473.
Kohlensäureester, gemischte, d. Fettreihe u. d. aromatischen Reihe (Caseneuve u. Morel) 423. 596.
Kohlensäuresaturation (Weisberg) 1147. 1223.
Kohlenstoff, Best. (Dobbie u. Lauder) 63; im Roheisen (Matuschek) 313; durch Verbrennung in Eisenhüttenprodd. (Rózycki) 828. — biochem. Umwandlung (Bach) 42. 366. — Irrtum durch Best. beim Gebrauch eines gewogenen Kaliapp. (Auchy) 508. — Rk. mit Schwefels. bei niederer Temperatur (Berthelot) 171. — Spektrum (de Gramont) 822. — Ungenauigkeiten bei d. Best. durch Verbrennung (Mabery) 503.
Kohlenstofftetrachlorid (Mouneyrat) 174.
Kohlenstoffverbindungen, aromat., Überführung d. C_6H_5-Gruppe in d. Aldehydgruppe mittels Ozons (Otto u. Verley) 693*. — einfachste, Vork. im Pflanzenreich (Lieben) 891.
Kohlenwasserstoff C_6H_{14} (Blanc) 597. —

gesättigter, linearer, durch Aluminiumchlorid (Friedel und Gorgeu) 1084. — zwei neue (Cohn) 284.
Kokoskuchen, Wert (v. Knieriem) 672.
Kokskohle, Ebnen in Koksöfen (Otto & Co.) 909*.
Koksofenthür (Neinhaus) 740*.
Kolanufs (Bimbi) 373.
Kolapräparate, Bernegau'sche (Thoms) 59.
Kolloidale Lsgg., Koagulierungsgeschwindigkeit (Linebarger) 6.
Kolophonium, Beurteilung (Dieterich) 993. — in W. löslicher Körper mit Borax (Chem. Fabr. Nördlinger) 912*.
Kolostrum (Tiemann) 724.
Kolostrumglobulin (Tiemann) 724.
Kommifsbrotfrage (Poda u. Prausnitz) 448.
Kompost, Absterben v. Krankheitserregern (Gaertner) 671.
Kondensation eines Gemisches zweier Gase (Kuenen) 6.
Konditionieren v. Geweben (Fettweis) 614*.
Konditionierung v. Textilstoffen (Losseau) 614.
Konserven, Fälschung (Lam) 1062. — Verschlufs (Wright) 686*.
Konservenbüchsen (Asche) 656*.
Konservieren v. Nahrungsmitteln mittels Schwefels (Wohl u. Heinzerling) 686*.
Konstitution, Beziehung zur Farbe (Meyer) 847. 913. 914.
Kork, chemische Bestandteile (Thoms) 1102. — Vork. v. Vanillin (Bräutigam; Büttner) 858. 889.
Korkkleinplatte (Thiébaut) 688*.
Korksäure (Derlon) 758.
Korksäureamid (Aschau u. Björkmann) 1014.
Korkwachs (Thoms) 1102.
Korund, Darst. (Goldschmidt) 853. — künstl. (Döllner) 654*. — d. Peridotite v. Nordcarolina, Ursprung (Pratt) 554.
Kot, Trocknung (Poda) 499.
Kraftfuttermittel, Wert (v. Knieriem) 671.
Kraftmaschine, Treibmittel (Aktienges. Xylolyse) 464*.
Kreatin im Muskel u. Harn (Wörner) 368.
Kreatine verschiedenen Ursprungs (Schmidt) 1211.
Kreatinin im Muskel u. Harn (Woerner) 368.
Krennerit (Chester) 128.
Kreoform 553.
Kresolcarbonat (Einhorn u. Hollandt) 426.
Kreosot, pyrogene Zers. (Müller) 835. — Unterscheidung v. Guajakol (Vitali) 419.
Kreosote d. Handels (Thal) 1279.
Kreosotnatron, Wiedergewinnung d. Natrons (Heinrici) 150.
Kresamin 58. — Desinfektionswert (Eckstein) 802.
Kresol, Dampfspannung (Kahlbaum) 621. — Synthese (Erdmann u. Köthner) 1007.
Kryoskopische Best. mit Zinnbromid als Lösungsmittel (Garelli) 617. 955.
Kryoskopisches Verh. d. Pikrate (Bruni u. Carpenè) 699.
Krypton (Ramsay u. Travers) 81. 852. — Stellung im Schema d. Elements (Crookes) 407. 1004.
Krystall, Beziehungen zu seinem chem. Bestande (Eppler) 730.
Krystallbestimmung, mikroskop. (Schroeder van der Kolk) 902.
Krystalle, Translationen (Mügge) 128. — Wachstums- u. Auflösungsgeschwindigkeit (Wulff) 899.
Krystallisation (Barlow) 224. — Einfl. d. Schwellenwertes u. Höhenwertes (Vater) 898.
Krystallisationsgeschwindigkeit (Tammann) 826; (Küster) 1077.
Krystallographische und optische Unters. organ. Verbb. (Offret) 9. — Unters. einiger organ. Substanzen (Bruhns) 751.
Kubeït (Darapsky) 125.
Kühlerform, neue (Cribb) 1.
Kühlpipette (Friedrichs) 595.
Kühlschrank (Hilger) 1228*.
Kühlsieb für Kaffee u. dgl. (Van Dreveldt) 656*.
Küpenbildung durch galvanisch abgeschiedenes Zink (Binz) 834.
Kürbiskernöl, Unters. (Poda) 686.
Kuhmilch, Bestandteile (Camerer u. Söldner) 56.
Kulturpflanzen, Produktionsvermögen (Wollny) 1107.
Kunstdüngemittel, Unters. (v. Grueber) 397.
Kunststeinmassen (Bohm) 654*.
Kupfer, Alkalithiosulfate (Rosenheim und Steinhäuser) 564. — Best. d. Sauerstoffs (Lucas) 868; im Schmiedeeisen (Murmann) 1282. — cyanometrische Best. (Brearley u. Jervis) 1033. — Doppelthiosulfate (Bhaduri) 268. — aus dem Kaukasus (v. Jeremejeff) 1185. — kolorimetrische Best. (Lucas) 989. — neue volum. Methode (Meade) 794. — Schlamm, bei d. elektrolytischen Affinage (Hollard) 229. — Trennung (Lucas) 990; v. Gold auf trockenem Wege (Carpenter) 560. — volum. Best. (Ruoss) 606.
Kupferalkaliglycerinverbindungen (Bullnheimer) 272.
Kupfercyanürcyanid, Ammoniakverbb. (Schmidt; Malmberg) 330.
Kupferlagerstätte v. Inguaran (Cumenge) 789.
Kupferoxyd, Reduktion (Bruhns) 396.
Kupferselenat (Metzner) 328.
Kupfersilicid, Einw. v. Zink (de Chalmot) 268.
Kupfersulfat, Einw. v. reinem Phosphorwasserstoff (Rubénovitch) 627.
Kupfersulfid (Stanek) 260.

Laboratoriumsapparate, neue (Müller) 242; (Kaehler u. Martini) 954. 1154.

Laboratoriumsnotizen (Storer) 801.
Lactate d. Alkalien, Erdalkalien u. Erdmetalle (Boehringer Sohn) 1231*.
Lävosin (Tollens) 967.
Lävulinsäure, Bildg. aus Nucleïnss. (Noll) 728.
Lakmoid als Indikator (Waddell) 165.
Lakritzensaft (Lam) 1062.
Lakton $C_6H_8O_3$ (Moureu) 597.
Laktonsäure (Willstätter) 356.
Lampencylinder, Darst. (Aktienges. für Glasind.) 740*.
Lanacylblau (Gassmann) 736.
Lanacylviolett (Gassmann) 736.
Lanoform 1141.
Lanolinfette, Best. d. spez. Gew. (Ullmann) 875.
Lanolinum anhydricum, Best. d. spez Gew. (Rossner) 875.
Laurinat d. Ba (Holzmann) 755.
Lavaströme v. Westhang d. Sierra Nevada (Ransome) 128.
Lavendelöl (Schimmel & Co.) 985.
Leber, harnstoffbildendes Ferment (Loewi) 725. — Kohlehydrat (Seegen) 1183. — Rolle im Stoffwechsel (Salaskin) 724.
Leberthran, Nachw. v. Robbenöl (Dowzard) 386. — Unters. (Garcano) 383.
Lecithin, Entstehung u. Umwandlung in d. Pflanze (Stoklasa) 722.
Legierung, antike (Berthelot) 1120.
Legierungen, Darst. (Goldschmidt) 858; mittels Aluminiums (Goldschmidt) 470. — ternäre, Konst. (Charpy) 266.
Legumelin (Osborne u. Campbell) 40. 363. 365.
Legumin (Osborne u. Campbell) 40. 363.
Leichenalkaloid, strychninähnliches (Mecke u. Wimmer) 111.
Leim, Unters. (Woy) 1289.
Leimsorten, Wertbest. (Kissling) 397.
Leinöl, Best. v. Harz u. Harzöl (de Koningh) 398. — gekochtes, Gehalt an unverseifbarer Substanz (Williams) 152.
Leinkuchen, Wert (v. Knieriem) 672.
Leinsamenmehl, Verfälschung (Griggi) 386.
Leitfähigkeit, elektrische, v. Salzlsgg. (Goldschmidt u. Reychler) 617. — gegenseitige, v. Fll. (Rothmund) 573.
Leitungsfähigkeit wss. Lsgg., welche zwei Elektrolyte ohne gemeinschaftliches Ion enthalten (Mac Gregor u. Archibald) 745.
Leitungswasser, Bekämpfungsmethoden d. Bleiangriffes (Liebrich) 600. — Salpetersäure-Rk. (Bömer) 444.
Lemigallol 553.
Lemongrassaldehyde (Stiehl) 820.
Lemongrasöl (Stiehl) 820; (Schimmel & Co.) 985.
Lemongrasölaldehyde, Beziehungen zu d. Veilchenketonen (Stiehl) 821.
Lepidin (Byvanck) 818. — Derivv. (Koenigs) 1136.
Lepidinalkin (Koenigs) 1136.
Leptomin (Raciborski) 365.
Lessive Phenix (Bömer) 232.
Leuchtgas, Best. d. Schwefels (Longi) 311. — Erzeugung (Piotti u. Co.) 1000.*
Leuchtgasflamme, Spektralanalyse (Eder u. Valenta) 1082.
Leuchtsätze (Schwarz u. Ver. Zündwarenfabr.) 592*.
Leucin in d. grünen Hülse d. Bohne (Bourquelot u. Hérissey) 1180.
Leucit (Klein) 450.
Licareol (Tiemann) 101.
Licarhodol (Tiemann) 101.
Lichesterinsäure (Sinnhold) 963.
Lichtbrechung, siehe: Refraktion.
Lichtbrechungsverhältnisse v. Fll., Best. (Tornoë) 592*.
Lichtenergien, Beziehungen zu d. chem. Energien (Berthelot) 465. 1165.
Lichtpolarisierende Fähigkeit chem. Verbb. (Kannonikoff) 697.
Lichtwirkungen (Roloff) 321.
Lignite, Mikroorganismen (Renault) 451.
Limonade (Ambühl) 1063.
Linalool (Tiemann) 101. — Umwandlung in Terpineol (Stephan) 822.
Linaloolen (Tiemann) 101.
Linaloylacetat (Tiemann) 101.
Linaloylphtalestersäure (Tiemann) 101.
Linoleum ähnliche Masse (Rheingauer Dünger-Farbwerke) 837*.
Linse, Proteïde (Osborne u. Campbell) 364.
Lithium, Funkenspektrum (Eder u. Valenta) 1118.
Lithiumamid (Moissan) 1241.
Lithiumammonium (Moissan) 1241.
Lithiumcarbid, Bildungswärme (Guntz) 329.
Lithiumchloriddimethylamin (Bonnefoi) 970.
Lithiumchloride, ammoniakalische (Bonnefoi) 749.
Lithiumchloridmethylamin (Bonnefoi) 970.
Lithiumchloridtrimethylamin (Bonnefoi) 970.
Lithiumtrinitrid (Dennis, Benedict u. Gill) 256.
Löslichkeit, Beeinflussung zweiioniger Elektrolyten mit lauter verschiedenen Ionen (Noyes) 1075. — Beziehung zur Bildungswärme (Bodländer) 848. — isomerer Substanzen (Walker u. Wood) 619. — v. Säuren in Salzen (Noyes u. Chapin) 1074. — v. Salzen in Säuren (Noyes u. Schwartz) 1074. — mit W. schwer mischbarer Fll. (Herz) 1164. — v. zweiionigen Salzen schwacher Säuren in stärkeren Säuren (Noyes u. Schwartz) 1075.
Löslichkeitsbeeinflussung bei dreiionigen Salzen, Theorie (Noyes u. Woodworth) 247.
Löslichkeitsformel (Van Laar) 1163.
Lösungen, chem. Theorie (Jakowkin) 252. — feste (Bodländer) 746; von Benzol im

Phenol (Bruni) 251; v. Pyridin u. Piperidin in Benzol (Bruni) 251; v. Verbb. mit offener Kette (Bruni) 252. — wässerige, v. zwei Salzen mit einem gleichnamigen Ion (Hoitsema) 1075
Lösungsmittel, dissociierende Kraft (Brühl) 1165.
Lösungspunkt, kritischer (Rothmund) 573.
Lösungswärmen (v. Stackelberg) 575.
Lötrohrperlen mit mikroskopischen Krystallen (Florence) 1063.
Lonchidit v. Olkusch (Antipow) 1185.
Lophophorin (Heffter) 112.
Borandit v. Allchar (Goldschmidt) 900.
Luft, atmosphärische, ein neuer elementarer Bestandteil (Ramsay u. Travers) 81; neue Gase (Ramsay u. Travers) 81; spektralanalytische Unterss. (Moissan u. Deslandres) 82; Verh. bei 350—500° (Teudt) 167; Vork. v. freiem H (Gautier) 1238. — flüssige (d'Arsonval) 254; Vorlesungsverss. (Ladenburg) 748. — Temperieren u. Befeuchten (Brunner) 592*.
Luftmanometer für hohe Drucke (Heele) 737*.
Lumineszenz d. Gase, Wrkg. d. X-Strahlen (v. Hemptinne) 245.
Lupulin (Lintner) 684.
Lupulinsäure (Barth u. Lintner) 783.
Lutidylhydrazin (Marckwald) 1183.
Lysidin (Candussio) 880.
Lysin (Kossel) 437.
Lysol, Analyse (Ditz u. Clauser) 831.
Lysursäure (Wildenow) 723.

Macleyin (Hopfgartner) 484.
Magnesia, Absorption von CO_2 (Paul und Cownley) 961. — Trennung (Villiers) 604. — Verbb. mit Phosphors. (Struve) 854.
Magnesium, mikrochem. Auffindung (Romijn) 506.
Magnesiumcalciumlegierung (Moissan) 1117.
Magnesiumchlorid, Absorptionsfähigkeit (Busnikoff) 746. — Hydrate (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 915.
Magnesiumdicarbonat, Löslichkeit (Treadwell u. Reuter) 261.
Magnesiumsulfid, krystallisiertes (Mourlot) 469.
Magnetradiometer (Teclu) 1156.
Maischprozeſs (Tollens) 1012.
Maismehl, chem. und mikrochem. Nachw. (Griggi) 886.
Malachitgrünreihe, Disulfoss., Darst. (Farbenfabriken) 567*.
Maleïnsäuredianilid (Giustiniani) 978.
Maleïnsäurephenylamidmethylester (Hoogewerff u. Van Dorp) 195.
Malgrund v. Ölgemälden, Sicherung (Kreitmayr) 590*.
Malonester, Kondensationen mit Aldehyden (Knoevenagel) 1165.
Malonimid (Mathews) 858.
Malonsäure, Einw. auf Äthylencyanid (Mathews) 858. — Kondensation mit aromatischen Aldehyden (Knoevenagel) 695*. 1166.
Malonsäureäthylester, Kondensation mit Formaldehyd (Haworth u. Perkin jr.) 29.
Malonsäuremethylanilid (Vorländer u. Herrmann) 479.
Maltol, ein schwaches Hefegift (Will) 440.
Malz, Acidität (Prior) 1148. — Darren mittels Dampfes (Lutz u. Pschorr) 687*. — Einfl. des Darrens auf die Ausbeute (Schulte im Hofe) 74. — Fleckigwerden (Frew) 73. — Trommel zum Keimen u. Darren (Fesca & Co.) 687*. — Unterss. (Ling) 72. — Wendevorrichtung (Brunner) 687*.
Malzanalyse (Bleisch) 1035.
Malzbereitung (Tollens) 1012.
Malzdarrböden, Kipptafeln (Toepfer) 1040*.
Malzwürze, Acidität (Prior) 1148.
Mandragorin (Thoms u. Wentzel) 787.
Mangan, Best. (Austin) 65. 508; (Murmann) 1282; in Eisen u. Erzen (Ford u. Bregowsky) 508; als Sulfat und als Oxyd (Gooch u. Austin) 508; als Sulfid (Murmann) 1035. — Nachweis (Vitali) 942; in Mineralien, Pflanzen und Tieren (Pichard) 881. — Oxydationszustand beim Ausfällen nach dem Chloratverfahren (Gooch u. Austin) 508. — Trennung v. Eisen (Engels) 557; v. Kobalt (Engels) 558.
Manganalaune (Piccini) 537.
Manganandalusit v. Vestanä (Bäckström) 555.
Manganerze, Gehaltsbest. (Lehnkering) 507.
Manganosulfat, Krystallwassergehalt (Schieber) 532.
Manganoxyd, Trennung (Villiers) 604.
Mannitgärung d. Weine (Peglion) 442.
Margarine, Darst. (Bernegau) 590*. — latente Färbung mit Sesamöl (Siegfeld) 55. — Unters. 390. — Wasserbest. (Gerber u. Craandijk) 905.
Margarinefrage, gegenwärtiger Stand (Partheil) 601.
Margarinekäse (Windisch) 932.
Marmelade, Analyse (Boseley) 142.
Maſsanalyse in alkalischer Lsg. mit einem Ferroreduktor (Job) 504.
Massenwirkung (Judson u. Walker) 255.
Masut, Unters. (Kromer) 148.
Maticoöl (Schimmel & Co.) 985.
Mazun, armenisches (Emmerling) 441.
Mehl, altes, Einw. v. frischer Kleie (Balland) 600. — Fälschung (Fischer; Lam) 1062. — Nachw. v. Sägespänen (Le Roy) 397.
Mehlpräparate, Unters. (Posner) 795.

Mekonggelb G. (Ehrmann u. Suais) 519.
Mekonin, Synthese (Fritsch) 712.
Melanotekit (Warren) 732.
Melasse, Entzuckern durch Bariumhydroxysulfid (Langen) 458*. — Vergärung (Andrlik) 1273.
Melassen, Polarisation 138; (Diamant; Stift) 586.
Meldolāthan (Möhlau) 1015.
Melissenöl (Flatau u. Labbé) 299. 482.
Melitriose, Vergärbarkeit (Bau) 682.
Mellithsäure, Einw. auf Acetonitril (Mathews) 858.
Mellithsaures Natrium, Gefrierpunkt wss. Lsgg. (Taylor) 1164.
Meniskuseinstellungsblende (Bergmann) 826.
Mentholcarbonat (Chem. Fabr. v. Heyden) 1190*.
Mentholreihe, Isomerie (Wallach u. Werner) 205. — Stickstoffverbb. (Konowalow u. Ischewsky) 801.
Menthon d. Bourbon-Geraniumöls (Flatau u. Labbé) 863.
Mercerisieren von Baumwollgarnen (Farbwerke) 1110*. — vegetabilischer Fasern (Thomas u. Prevost) 1110*.
Mercerisierung der Baumwolle (Lefèvre) 1293.
Merkaptide, Einw. v. Halogenalkyl (Hofmann u. Rabe) 266.
Merkaptoquecksilberbromid (Hofmann und Rabe) 267.
Merkaptoquecksilberjodid (Hofmann und Rabe) 266.
Merkurioacetonaphtalid (Prussia) 928.
Merkuriodiphenylamin (Prussia) 928.
Merkuriodiphenylendiphenyldimethylmerkuriodiammoniumacetat (Garbarini) 928.
Merkuriodiphenylendiphenylmerkuriodiammoniumhydrat (Prussia) 928.
Merkuriomethacetin (Prussia) 928.
Merkuriomethyldiphenylamin (Garbarini) 929.
Merkurisulfat, Verb. mit organ. Funktionen (Denigès) 420. 857.
Merkurocarbidnitrat (Erdmann u. Köthner) 1007.
Merkuronitrat, Formel (Ogg) 1077.
Mesityloxim (Harries u. Jablonski) 180. — Umlagerung (Harries u. Gley) 341.
Mesityloxyd (Harries u. Jablonski) 180.
Mesoxalsäure (Torrey) 803.
Mesoxalsäuremonomethylamid (Torrey) 803.
Metaarsenigsaures Natrium, Einw. auf Metallsalze (Reichard) 883.
Metafurfurol (Fenton u. Gostling) 181.
Metallammoniaksalze, Konst. (Reitzenstein) 1196.
Metallarsenide (Granger) 1004.
Metalle, äquivalente Ersetzung (Clowes) 851. — Darst. (Goldschmidt) 853; mittels Aluminiums (Goldschmidt) 470. — Einw. von Schwefels. (Berthelot) 260. — der Schwefelwasserstoffgruppe, elektrolytische Trennung (Engels) 557. — schwer schmelzbare kohlefreie, Darst. (Goldschmidt) 84. — Verbrennung zu Demonstrationen (Ohmann) 851.
Metallfluoride, Rkk. (Paternò und Alvisi 468. 749.
Metallgemenge, Trennung (Sohn) 739*.
Metallegierungen (Herschkowitsch) 849.
Metallpapier, Darst. in Bahnen (Endruweit) 655*.
Metallphosphide (Granger) 1004.
Metallsalze, geschmacklose (Helmers) 1192*.
Metallsulfide, Behandlung (Armstrong) 909*. — titrimetrische Best. (Hanus) 381.
Metalltannatlacke basischer Farbstoffe, Bildg. auf Baumwollgewebe (Flintoff) 154.
Metalltrennung durch Bromwasserstoffgas (Atkinson) 1219.
Metalltrennungen, quantitative, durch Hydroxylamin u. durch Hydrazin (Jannasch) 1033.
Metallurgische Notizen (Kern) 72.
Metallurgische Produkte, schnelle Analyse (Campredon) 1219.
Metaphosphorsäuren (Tanatar) 257.
Metargon (Ramsay u. Travers) 624. 852; (Dewar) 625.
Meteoreisen v. Beaconsfield (Cohen) 130. — v. Cincinnati (Cohen) 557. — neues v. San Cristoball (Cohen) 1188.
Meteoreisenstudien (Cohen) 130.
Meteorit v. Bendegó (Derby) 791. — von Forsyth (de Schweinitz) 1188. — v. San Angelo (Preston) 130.
Methan, Best. durch Explosion (Noyes u. Shepherd) 61. — Zers. (Friedel u. Gorgeu) 1084.
Methandisulfosäure, B. (Muthmann) 472.
Methenyldianisidin, Darst. (Goldschmidt) 523*.
Methenyldiphenetidin, Darst. (Goldschmidt) 523*.
Methionsäure (Muthmann) 472; (Schroeter) 806. 1242.
Methotolusafranin (Jaubert) 37.
Methoxybenzolazophenyltoluoxazol (Henrich) 975.
Methoxybenzolsulfamid (Franklin) 294.
Methoxybenzoxazin (Wheeler u. Barnes) 540.
Methoxybisdiketohydrinden (Gabriel und Leupold) 97.
Methoxydichlorpurin (Boehringer u. Söhne) 694*.
Methoxydiphenylphtalaminsäure (Piutti u. Piccoli) 193.
Methoxyl, Best. (Gregor) 510. 831.
Methoxymethylphtalimid (Sachs) 35.
Methoxyoxybenzaldehyd (Gattermann und Berchelmann) 427.
Methoxyphenylsuccinimid (Benevento) 978.

Methoxytoluylaldehyd (Gattermann) 32.
Methoxyzimmtsäure (Knoevenagel) 1167.
Methylacetophenonphtalaminsäure (Ryan) 814.
Methylacetophenylammoniumbromid (Schmidt) 631.
Methyladipinsäureanilid, Krystallform (Offret) 9.
Methyläpfelsäure (Piutti) 763.
Methyläsculetin (Schmidt) 635.
Methyläthylamylsulfin (Strömholm) 971.
Methyläthylchinolin (Byvanck) 818.
Methyläthyldioxychlorpurin (Boehringer u. Sne.) 1192*.
Methyläthyldioxypurin (Boehringer u. Sne.) 1192*.
Methyläthylendipiperidin (André) 353.
Methyläthylhexylsulfin (Strömholm) 971.
Methyläthylisobutylsulfin (Strömholm) 971.
Methyläthylisopropylsulfin (Strömholm) 971.
Methyläthylmethylenindolin (Plancher und Bettinelli) 543.
Methyläthylnormalpropylsulfin(Strömholm) 971.
Methyläthylpiperidin (Ladenburg) 718.
Methyläthylthetin (Strömholm) 971.
Methylakrylnitril (Henry) 661.
Methylakrylsäurenitril (Henry) 661. 662.
Methylalkohol, Nachw. u. Best. im Athylalkohol (Trillat) 585.
Methylamidoacetophenon (Ryan) 814.
Methylamidobenzylalkohol (Kalle u. Co.) 694*.
Methylamin, Verbb. mit Lithiumchlorid (Bonnefoi) 970.
Methylaminoacetaminonaphtochinon(Kehrmann u. Zimmerli) 1018.
Methylaminoeurhodin (Jaubert) 37.
Methylaminophenol(Wheeler u. Barnes)540.
Methylaminophenylacetamid, Benzalverbb. (Kollegorsky) 1255.
Methylaminophenylthioacetamid (Kollegorsky) 1255.
Methylaminopurin (Fischer) 1173.
Methylanhalonin (Heffter) 112.
Methylanhaloninjodhydrat (Heffter) 112.
Methylanhaloninjodmethylat (Heffter) 112.
Methylanilin, Dampfspannung (Kahlbaum) 620. — haloidwasserstoffsaure Salze(Menschutkin) 479.
Methylasparagin (Piutti) 762.
Methylasparaginsäure (Piutti) 763.
Methylbenzaldehyd (Farbenfabriken) 952*.
Methylbenzamidinchlorhydrat (Wheeler) 293.
Methylbenzoat, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Methylbenzokreosol (Bartolotti) 978.
Methylbenzyldihydroisoindol (Scholtz) 35.
Methylbenzyloxycumarazin (Cebrian) 345.
Methylbernsteinsäure (Massol) 15.
Methylbisurethin (Nef) 1265.
Methylbutallylcarbinamin (Solonina) 888.
Methylbutylphtalid (Baur-Thurgau) 184.
Methylbutylphtalsäuren (Baur-Thurgau) 184.
Methylcarbazol (Ullmann) 346.
Methylchinolin (Claus) 744*.
Methylchloracetophenon (Ryan) 814.
Methylchlorpurin (Fischer) 1174.
Methylchlorxanthin (Fischer u. Ach) 769.
Methylcyklohexenon (Harries u. Jablonski) 180. — Reduktion (Harries u. Kaiser) 428.
Methyldesoxycinchonidin (Koenigs und Hoeppner) 1135.
Methyldesoxycinchonidinjodmethylat (Koenigs u. Hoeppner) 1135.
Methyldiacetophenylammoniumbromid (Schmidt) 631.
Methyldiäthyldioxychlorpurin (Boehringer u. Sne.) 1192*.
Methyldiäthyldioxypurin (Boehringer und Sne.) 1192*.
Methyldiäthylsulfin (Strömholm) 970. 971.
Methyldiamylsulfin (Strömholm) 971.
Methyldihydroindolchlorhydrat (Piccinini) 715.
Methyldiisobutylsulfin (Strömholm) 971.
Methyldiisopropylsulfin (Strömholm) 971.
Methyldiketohydrinden (Gabriel u. Leupold) 96.
Methyldimethylpyrazolin (Curtius u. Zinkeisen) 1249.
Methyldinitrodiphenylamin (Nietzki u. Raillard) 294.
Methyldioxäthylamin (Knorr) 523*.
Methyldioxycrotonsäure, Lakton (Conrad u. Gast) 1244.
Methyldioxypurin (Boehringer u. Sne.)1192*.
Methyldiphenylamin, organ. Quecksilberverbb. (Garbarini) 928.
Methyldiphenyltetrazoliumchlorid (Wedekind u. Stauwe) 341.
Methylenaminoacetonitril (Curtius) 1085.
Methylenbismalonester (Knoevenagel) 1165.
Methylenbispiperidin (Knoevenagel) 1165.
Methylenblau (Francke) 809.
Methylendiantipyrin, Identität mit d. Formopyrin (Ferro) 633.
Methylendihydrobenzoësäuren (Willstätter) 356; 1137; (Buchner) 753.
Methylendiisonitraminmethylester, Krystallform (Traube) 173.
Methylendimethylphenylindolin (Brunner) 781.
Methylendiphenyldiimid (Eibner) 1100.
Methylendiphenylhydroxylamin (Bamberger) 1013.
Methylendisulfosäure (Schroeter) 1242.
Methylenditoluidin (Eibner) 1100.
Methylenglykol (Pinner) 759.
Methylenmalonsäureäthylester (Haworth u. Perkin jr.) 29.
Methylenmalonsäureester (Kompa) 1169.
Methylentrimethylindolin (Brunner) 781.

Methyleugenol (Schimmel u. Co.) 985.
Methylfluorenon (Ullmann u. Mallet) 348.
Methyl-gem-dimethylcykloheptadiën (Bayer u. Villiger) 926.
Methyl-gem-dimethylcykloheptanon (Bayer u. Villiger) 926.
Methyl-gem-dimethylcykloheptenon (Baeyer u. Villiger) 926.
Methylglucosid, Krystallform (Tietze) 1080.
Methylglutarsäure (Knoevenagel) 1165.
Methylharnsäure (Fischer u. Ach) 769.
Methylharnstoff (Clemm) 280.
Methylheptenon (Tiemann) 99.
Methylhexanonsäure (Tiemann u. Semmler) 856.
Methylhexylketazin (Curtius u. Zinkeisen) 1250.
Methylhydrotropidin (Willstätter) 355.
Methylindol, Einw. einiger Alkyljodide (Piccinini) 718.
Methylisopropylketon, Phenylhydrazon (Plancher) 297.
Methylisorosindon (Fischer u. Hepp) 1056.
Methyljodpurin (Fischer) 1173.
Methylketobenzmorpholin (Wheeler und Barnes) 540.
Methylmaleïnsäureanhydrid (Piutti) 762.
Methylmannosid, Krystallform (Tietze) 1081.
Methylmethoxybisdiketohydrinden (Gabriel u. Leupold) 97.
Methylmilchsäurenitril (Henry) 661.
Methylmorpholin (Knorr) 487.
Methylmorpholinjodmethylat (Knorr) 487.
Methyloläthylendipiperidin (André) 353.
Methylorange als Indikator (Waddell) 165.
Methyloxäthylamin (Knorr) 523*.
Methyloxyanthrachinone (Tschirch u. Pedersen) 118.
Methyloxycumarazin (Cebrian) 344.
Methyloxypurin (Fischer) 1173.
Methyloxytoluoxazol (Henrich) 975.
Methylpentamethylen, Vork. im kaukasischen Petroleumäther (Aschan) 412.
Methylphenmorpholin (Farbwerke) 525* — Darst. (Farbwerke) 525*.
Methylphenotoluaposafranin (Jaubert) 38.
Methylpenylcarbinol (Klages u. Allendorff) 202.
Methylphenylcarbonat (Cazeneuve u. Morel) 476.
Methylphenylcyklohexenonoxim (Knoevenagel u. Goldsmith) 1051.
Methylphenylglutarsäure (Avery u. Fossler) 274.
Methylphenylmethylpyrimidon (Wheeler) 293.
Methylphloroglucin (Weidel) 537. 538; (Boehm) 919. — Methyläther (Böhm) 919.
Methylphtalimid, Derivv. (Sachs) 35.
Methylphtalimidoacetophenon (Ryan) 814.
Methylphyscion (Hesse) 492.
Methylpipekolylmethylalkin (Ladenburg) 718.
Methylpiperidinoxyd (Wernick u. Wolffenstein) 357.
Methylpropylketoxim (Kursanoff) 473.
Methylpurin (Fischer) 1172.
Methylpyrazol (Curtius u. Zinkeisen) 125.
Methylpyrazolin, maleïns. (Curtius u. Zinkeisen) 1250.
Methylpyridylpyrrolin (Pictet u. Crépieux 787.
Methylrosindulin (Kehrmann u. Locher) 1047.
Methylsalicylidenmalonester (Knoevenagel) 1166.
Methyltartrat, optische Drehung (Rodger u. Brame) 17.
Methyltetramethyloxypiperidincarbonsäure Krystallform (Tietze) 1081.
Methyltetrahydropikolin, Anlagerung von Formaldehyd (Ladenburg) 715.
Methylthioglykolsäureanilid (Rizzo) 296.
Methylthiopurin (Fischer) 1173.
Methyltriazolazodimethylanilin (Thiele und Manchot) 1258.
Methyltriazolazonaphtylamin (Thiele und Manchot) 1258.
Methyltriazolhydrazin (Thiele u. Manchot) 1258.
Methyltriazylhydrazin (Tiele u. Manchot 1258.
Methyl trichlorpurin (Fischer) 1174.
Methyltriphenylketohexen (Goldschmiedt u. Knoepfer) 979.
Methyltropinsäuredimethylesterjodmethylat (Willstätter) 354.
Methyltropinsäureester (Willstätter) 354.
Methyluracil (Thiele u. Bihan) 1089.
Methylvanillin (Gattermann) 32.
Methylvinylpiperidin (Ladenburg) 718.
Methylxanthin (Fischer u. Ach) 769; (Böhringer u. Söhne) 1192*.
Methylxylylimidazolon (Ryan) 814.
Methylxylylimidazolylmerkaptan (Ryan) 814.
Mezcalin (Heffter) 111.
Mezcalinjodmethylat (Heffter) 112.
Mikadofarbstoffe, gelbe bis braune (Liebmann) 1110*.
Mikrochemische Rkk. (Saint-Hilaire) 1217.
Mikroorganismen, App. zur Darst. v. Reinkulturen (Mereschkowsky) 76*.
Milch, schnelle Analyse (Steinmann) 651. — Aufbewahren (Helm) 1039*. — Bacillus (Mac Clure) 549. — Best. d. Fettgehaltes (Stange) 878*. — Best. d. Schmutzgehaltes (Bersch) 138; (Eichloff) 947. — Best. d. Trockensubstanz (Steinmann) 651. — Beurteilung (Fritzmann) 944. — Einschließen in Flaschen (Nash) 1039*. — erhitzte (Storch) 933. — kondensierte. Best. des Fettes (Gerber u. Craandijk) 906. — Volumkonzentration (Mac Gill) 56. — Nachw. v. Rohrzucker (Cayaux) 510. — physikalisch-chem. Zustand des Caseïnogens (Harris) 891. — Prüfung

auf Nitrate (Ackermann) 504. — Sterilisation (Wróblewski) 57. — ungewässerte (Fritzmann) 945. — Unterscheidung von pasteurisierter und nicht pasteurisierter (Storch) 383. — verfälschte, Berechnung des Wasserzusatzes (Richmond) 601. — Wasserbest. (Wróblewski) 1037.
Milchfett, Zers. (Weigmann u. Backe) 864.
Milchpulver (Lam) 1062.
Milchsäure, Darst. (Dreher) 875.
Milchsäureäthylester (Thiele u. Dent) 1207.
Milchsäureäthylesterphenylurethan (Lambling) 431.
Milchsäurebakterien, Beteiligung an der Käsereifung (Weigmann) 729. 897. 1274.
Milchsäurephenylurethan (Lambling) 431. — Diketonderiv. (Lambling) 480.
Milchzucker (La Wall u. Pursel) 537. — titrimetrische Best. (Lehmann) 394.
Milzextrakt, Toxicität bei Carcinom (Meyer) 119.
Mineralgemische, eine zur Trennung geeignete schwere Fl. (Muthmann) 449.
Mineralgruben, Eugenie-Maximilianow'sche, im mittleren Uralgebirge (v. Karnojitzky) 901.
Mineralien, alkalische Bk. (Clarke) 1142. — der basaltischen Fumarolen v. Royat (Lacroix u. Gautier) 227. — californische (Turner) 226. — natürl. Färbungen (Wöhler und v. Kraatz-Koschlau) 67. — Leitungsvermögen, Elektrizität (Beijerinck) 448. — nicht leitende, Spektralanalyse (de Gramont) 788.
Mineralöle, Prüfung des Flammpunktes (Wolff) 560.
Mineralölindustrie, Verwertung d. Abfallschwefels. (Heinrici) 150.
Mineralquellen v. Levico (Ludwig und v. Zeynek) 452.
Mineralspezies, neue v. Sardinien (Lovisato) 128.
Mineralwasser, aqua aureliana v. Recoaro (Spica) 451.
Mineralwässer der Heilquelle zu Aedipsos (Dambergis) 1144.
Mineralwasser, natürl., Abfüllung (Eigel) 656*. — stark manganhaltiges (Lecco) 228. — der K. Thermen von S. Agnese (Purgotti u. Anelli) 451. — der Thermen v. Masino (Bertoni) 1072.
Mischturbine mit Prellplatte (Müller) 879*.
Mist, Absterben von Krankheitserregern (Gaertner) 671.
Molekulargewicht im fl. Zustande (Traube) 824.
Molekulargewichte, Best. (Walker und Lumsden) 8. 406. — von Fll. (Speyers) 466. 467. — einiger Kohlenstoffverbb. (Speyers) 466.
Molekulargewichtsbestimmung fester Stoffe (Traube) 7. — nach der Siedemethode (Landsberger) 915.
Molekularvolum (Guldberg) 1042.
Mollusken, Zus. (Balland) 368.
Molybdän, jodometrische Best. (Gooch u. Norton) 794. — niedrigste Oxydationsstufe (Muthmann u. Nagel) 750. — technisch verwertbares, Best. im Molybdänglanz (Borntträger) 608.
Molybdänhalogenverbindungen, Analyse (Muthmann u. Nagel) 750.
Molybdänit (Turner) 226.
Molybdänmonoxyd (Muthmann und Nagel) 750.
Molybdänrückstände, Aufarbeitung (Gawalowski) 1242.
Molybdänverbindungen, Analyse (Brearley) 1221.
Molybdojodsäure, Darst (Chrétien) 1196.
Monosaccharide, alkoholische Gärung (Fischer) 1178.
Morin (Herzig) 422; (Perkin) 636.
Morphin, Best. (Mjoën) 799. — Best. im Opium (Thoms; Lindenberg u. Ghigliotto) 136; (Dieterich) 389. — Bromderivv. (Causse) 353. 598. — stickstoffwasserstoffsaures (Pommerehne) 1135.
Morphinchinolinäther (Cohn) 351.
Morpholin (Knorr) 486.
Morpholinbasen (Knorr) 486.
Morpholinurethan (Knorr) 487.
Morpholylharnstoff (Knorr) 487.
Mosaikfußbodenbelag (Walton) 1110*.
Moschus, künstl., Darst. (Fabriques de Produits Chim. etc.) 1232*.
Mucin aus einer Ovarialcyste (Lepierre) 368. 668.
Mundstück für Kolben- und Schneckenpressen (Sudenburger Maschinenfab. etc.) 591*.
Muskatwein, afrikanischer (Bömer) 454.
Muskeln, glatte (Velichi) 668.
Muscovit (Friedel) 789.
Myristinsäure aus Geraniumöl (Flatau und Labbé) 360.

Nährpräparate, Unters. (Posner) 794.
Nahrungsfette, Ausnutzung im Darmkanal (Kienzl) 500.
Nahrungsmittel, Best. des Gelatins (Trillat) 1288. — gefärbte, Unters. (Grünhut) 943. — aus Bockshornsamen (Chem. Fabr. auf Aktien) 878*. — aus Magermilch u. mehlartigen Substanzen (Bernstein) 910*. — Zubereitung mit Stärkesirup (Fresenius u. Mayrhofer) 1061.
Naphtacen (Gabriel u. Leupold) 189.
Naphtacenchinon (Gabriel u. Leupold) 189.
Naphtacendichinon (Gabriel und Leupold) 190.
Naphtacridin (Morgan) 209.
Naphtalin (Cady) 209. — Synthese (Erdmann u. Köthner) 1007.
Naphtalindisulfosäure (Kalle & Co.) 1230*.
Naphtalinoazonaphtol (Kunz) 292.

Naphtalinreihe, Einw. v. Formaldehyd auf Amine (Morgan) 209. 433.
Naphtaminblau GB (Gassmann) 736.
Naphtenderivate, Darst. (Markownikoff) 576.
Naphtene (Markownikoff) 576. 578. — Konst. u. Entstehung (Bruhn) 1083. — Reindarst. (Markownikoff) 578. — Synthese (Erdmann u. Köthner) 1007.
Naphtenglykol (Markownikoff) 579.
Naphtenole, Darst. (Markownikoff) 577.
Naphtenreihe, Derivv. (Markownikoff) 972.
Naphtindon BR (Reverdin) 1227.
Naphtinduline, Synthese (Fischer u. Hepp) 1057.
Naphtocarbazol (Ullmann) 346.
Naphtochinonamidoguanidin (Thiele und Barlow) 1090.
Naphtochinonbisamidoguanidin (Thiele u. Barlow) 1090.
Naphtochinondiphenylmethan (Möhlau) 1015.
Naphtochinonmonosemicarbazon (Thiele u. Barlow) 1091.
Naphtochinonsulfosäure, Azoniumverbb. (Kehrmann u. Locher) 1047.
Naphtochinontetramethyldiaminodiphenylmethan (Möhlau) 1015.
Naphtoësäure (Gabriel u. Leupold) 189. — Phenanthrenderivv. (Rabe) 483.
Naphtoflavindulin (Kehrmann und Walty) 691*.
Naphtoformin 553.
Naphtol (Einhorn und Hollandt) 425. — Einw. einiger Kupfersalze (Fosse) 483. — Nitrieren (Kehrmann u. Matis) 1020.
Naphtoläther (Bodroux) 847.
Naphtolcarbonat (Einhorn u. Hollandt) 426.
Naphtolgrün (Wülfing) 800*.
Naphtolnitrososulfosaures Natron (Wülfing) 800*.
Naphtolquecksilberverbindungen (Bamberger) 1208.
Naphtomethylcarbazol (Ullmann) 346.
Naphtonitrilkupferchlorür (Rabaut) 859.
Naphtophenosafranin (Fischer und Hepp) 1057.
Naphtopikrinsäure (Kehrmann und Haberkant) 1059.
Naphtosafranol (Fischer u. Hepp) 1056.
Naphtosafranoläthyläther (Fischer u. Hepp) 1057.
Naphtosafranole (Jaubert) 88.
Naphtosafranolmethyläther (Fischer und Hepp) 1057.
Naphtoxylsulfophosphordiamid (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Naphtylaminobenzoxazin (Wheeler und Barnes) 541.
Naphtylaminonaphtyltoluphenazoniumchloridcarbonsäure (Hewitt und Stevenson) 389.
Naphtylaminschwarz S (Reverdin) 1227.
Naphtylaminsulfosäure (Farbenfabriken) 837*.
Naphtylaminomalonsäureäthylester (Blank) 413.
Naphtylamintrisulfosäure (Kalle & Co.) 1230*.
Naphtyldisulfid (Curtius u. Lorenzen) 1126.
Naphtylen (Markownikoff) 579.
Naphtylene, Darst. (Markownikoff) 577.
Naphtylindigo (Blank) 413.
Naphtylindoxylsäureäthylester (Blank) 413.
Naphtylisorosindon (Fischer u. Hepp) 1056.
Naphtylsulfonazid (Curtius und Lorenzen) 1125.
Naphtylsulfonhydrazid (Curtius u. Lorenzen) 1125.
Naphtylsulfonsäureamid (Curtius und Lorenzen) 1126.
Nascierender Zustand (Berthelot) 407.
Natrium, Doppelthiosulfate (Bhaduri) 268. — Einw. v. Schwefel (Locke u. Austell) 625. — metaarsenigsaures, Einw. auf Metallsalze (Reichard) 883. — Oxyde (de Forcrand) 749.
Natriumamalgam (Kerp) 534.
Natriumarsenit, Rk. mit Natriumthiosulfat (Mac Cay) 1197.
Natriumchlorid, Leitfähigkeit wss. Lsgg. (Archibald) 244. 529. — physiol. Bedeutung (Fredericq) 726.
Natriumchloridlösung, Leitfähigkeit wss. Lsgg. (Mar Kay) 244. 745.
Natriumdicarbonat, Prüfung auf Monocarbonat (Kubli) 641.
Natriumdioxyd (de Forcrand) 749. — thermische Unters. (de Forcrand) 956.
Natriumkobaltinitrit (Rosenheim u. Koppel) 264.
Natriummalonsäureäthylester, Einw. von Bromacetal (Perkin jr. u. Sprankling) 16.
Natriumnitrit, Darst. aus Natriumnitrat (de Bechi u. Thibault) 78*.
Natriumorthosulfostannat (Weinland und Gutmann) 883.
Natriumoxybenzoxazin (Wheeler u. Barnes) 540.
Natriumphosphatlösung (England) 374.
Natriumrhodiumnitrit (Joly u. Leidié) 410.
Natriumsuboxyd (de Forcrand) 749. — thermische Unters. (de Forcrand) 956.
Natriumsulfat, Übergangstemperatur (Richards) 622.
Natriumsulfid, Geschwindigkeit d. Oxydation durch d. Sauerstoff der Luft (Bigelow) 574.
Natriumsuperoxyd als Desinfiziens für Trinkw. (Blatz) 1028.
Natriumthiosulfat, Rk. mit Natriumarsenit (Mac Cay) 1197.
Natriumtrinitrid (Dennis, Benedict u. Gill) 256.
Natronkalk, weifser (Lageman) 69.
Naturweine, salzhaltige (Bonjean) 611.
Neobornylamin (Forster) 301.
Neobornilaminplatinchlorid (Forster) 301.

Neodym, Atomgew. (Jones) 172.
Neodymiumsulfat, Leitfähigkeit wss. Lsgg. (Jones u. Reese) 573.
Neon, Extraktion d. Begleiter (Ramsay u. Travers) 852.
Nephrin, (Hesse) 492.
Nephromin (Hesse) 492.
Neroliöl (Charabot u. Pillet) 1270.
Nesselfasern, Aufbereitung (Warburton) 240*.
Neu-Patentblau B (Reverdin) 1227.
Neurin, Verbb. (Gulewitsch) 1184.
Nickel, Abscheidung durch Elektrolyse (Neumann) 828. — Abscheidung aus Nickelcarbonyl (Mond) 1229*. — Atomgew. (Winkler) 265. — Best. im Nickelstahl (Neumann) 989. — charakteristische Rkk. (Papasogli) 991. — cyanometrische Best. (Brearley u. Jervis) 1032. — Fällung durch Zink (Grosse-Bohle) 462*. — Trennung v. Kobalt (Coehn) 65.
Nickelgeschirre im Haushalte (Ludwig) 57.
Nickelmineralien d. Prozinz Messina (La Valle) 790.
Nikotin, Best. im Tabak (Keller) 388; (Hefelmann) 562. — Nachw. (Melzer) 387. — Nachw. im Tabakrauche (Kissling) 903.
Nikotingehalt v. Cigarren u. Rauchtabaken (Sinnhold) 983.
Nikotinsäure, Überführung in Amidopyridin (Curtius u. Mohr) 1132.
Nikotinsäureazid (Curtius u. Mohr) 1132.
Nikotinsäureester (Curtius u. Mohr) 1132.
Nikotinsäurehydrazid (Curtius und Mohr) 1132.
Nikotinsalicylat (Hefelmann) 563.
Nikotyrin, Hydrierung (Pictet u. Crépieux) 787. — Reduktion (Pictet u. Crépieux) 1060.
Nitragin, Wrkg. d. Impfung auf d. Wachstum verschiedener Leguminosen (Maercker u. Steffeck) 938.
Nitramid (Heinke) 197.
Nitramine, aliphatische, Einw. v. Schwefels. (Franchimont u. Umbgrove) 969. — primäre (Brühl) 169.
Nitrate, Assimilitation in Dunkelheit durch Phanerogamen (Susuki u. Loew) 722. — Nachw., in Milch (Fritzmann) 945.
Nitratstickstoff, Assimilierbarkeit (Pagnoul) 224.
Nitrazol-Diaminbraun (Reverdin) 1227.
Nitrile, Einw. v. Kupferchlorür (Rabaut) 859. — Einw. organ. Säuren (Mathews) 858. — gechlorte, der Reihen C_3 u. C_4 (Henry) 22. — ungesättigte (Henry) 662.
Nitrite, Best. (Smith) 602. — Best. in Wässern (Robin) 312.
Nitroaceton (Henry) 887.
Nitroamidobenzaldehyd (Walther u. Bretschneider) 633.
Nitroamidonaphtylanilin (Muttelet) 343.
Nitroamidophenylanilin (Muttelet) 343.
Nitroamidotolylanilin (Muttelet) 343.
Nitroaminophenol, Konst. (Kehrmann und Gauhe) 1016.
Nitroanisidin, Darst. (Fabr. de Produits chim. de Thann) 950*.
Nitrobenzalamidoguanidin (Thiele u. Bihan) 1088.
Nitrobenzaldehyd, Abscheidung in Form v. Benzylidenverbb. (Farbwerke) 742*.
Nitrobenzaldehyde, Kondensation mit Gallacetophenon (Rupe u. Leontjeff) 1043.
Nitrobenzaldehydsulfonsäure (Herz und Bentley) 95.
Nitrobenzaldoximäthyläther (Hantzsch und Hilland) 762.
Nitrobenzalmalonsäure (Knoevenagel) 1167.
Nitrobenzenylamidophenylanilin (Muttelet) 342.
Nitrobenzenylamidotolylanilin (Muttelet) 343.
Nitrobenzenylnitroamidophenylanilin (Muttelet) 287.
Nitrobenzenylnitroamidophenylanilin (Muttelet) 343.
Nitrobenzenylnitroamidotolylanilin (Muttelet) 287. 343.
Nitrobenzoësäure (Knoevenagel) 1167. — elektrolytische Zers. (Schall) 1043.
Nitrobenzoësäuren, Löslichkeit (Holleman) 976.
Nitrobenzol (Schall) 1043. — Dampfspannung (Kahlbaum) 620. — stufenweise Reduktion (Haber) 25.
Nitrobenzolazophenole (Hewitt, Moore und Pitt) 810.
Nitrobenzoylacetylphenylhydrazin (Rupe und Roesler) 431.
Nitrobenzoylchlorid, Einw. auf monosubstituierte o-Diamine (Muttelet) 287.
Nitrobenzylanilin, Darst. (Farbwerke) 696*.
Nitrobenzylcarbaminsäureester (Thiele u. Dent) 1205.
Nitrobenzylidenamidonaphtol (Möhlau) 808.
Nitrobenzylidenamidosalicylsäure (Möhlau) 808.
Nitrobenzylidenmalonester (Knoevenagel) 1166.
Nitrobenzylmethylisonitramin (Brühl) 169.
Nitrobenzylmethylnitramin (Brühl) 169.
Nitrobenzylnitramin (Brühl) 169.
Nitrobenzylsulfosäure (Marckwald und Frahne) 489.
Nitrobenzylsulton (Marckwald u. Frahne) 489.
Nitrobiuret (Thiele u. Uhlfelder) 1247.
Nitrobutylxylylcarbonsäure(Baur-Thurgau) 184.
Nitrobutyronitril (Henry) 887.
Nitrocarbaminsäuremethylester (Thiele u. Dent) 1206.
Nitrocarbaminsäurenitrobenzylester (Thiele u. Dent) 1206.

Nitrochloräthylanilin (Stoermer und Hoffmann) 1095.
Nitrochlorbenzol, Chem. Fabr. Griesheim) 238*.
Nitrochlorbenzophenon (Ullmann u. Mallet) 348.
Nitrochlormethylanilin (Störmer und Hoffmann) 1095.
Nitrochlormethyltoluidin (Stoermer u. Hoffmann) 1096.
Nitrochlornitrosoäthylanilin (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Nitrochlornitrosomethylanilin (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Nitrochlornitrosomethyltoluidin (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Nitrochinolinaldehyd (Koenigs) 1136.
Nitrocyanbenzylchlorid (Gabriel u. Landsberger) 1256.
Nitrodiazobenzolmethyläther (Brühl) 168.
Nitrodiazobenzolsäure (Brühl) 169.
Nitrodicyandiamidin (Thiele u. Uhlfelder) 1248.
Nitrodimethylnitromethan, Darst. (Bamberger u. Weiler) 1266.
Nitrodimethylphenylnitromethan, Reduktion (Bamberger u. Weiler) 1265.
Nitrodiphenyläthoxytriazol (Young u. Stockwell) 200.
Nitroformazylbenzolcarbonsäuren (Wedekind u. Stauwe) 341.
Nitroformazylbenzole (Wedekind u. Stauwe) 341.
Nitroglycerinsprengstoffe, Darst. (Sprengstoff A.-G. Carbonit) 687*.
Nitroguajakol (Komppa) 1169.
Nitrohydromethylketol (Stoermer u. Dragendorff) 1098.
Nitroisobuttersäurenitril (Piloty) 474.
Nitrokörper, aromatische, elektrolytische Reduktion (Elbs u. Kopp) 775.
Nitromenthon (Konowalow u. Ischewsky) 301.
Nitrometer, neue Form (Jowett u. Carr) 792.
Nitromethoxybenzolsulfosäure (Franklin) 294.
Nitromethoxybenzylsulfonamid (Marckwald u. Frahne) 489.
Nitromethylanilin (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Nitromethyloxycumarazin (Cebrian) 345.
Nitromethyltoluidin (Stoermer u. Hoffmann) 1096.
Nitromethylurethan (Heinke) 197.
Nitronaphtacenchinon (Gabriel u. Leupold) 189.
Nitronaphtochinon (Kehrmann u. Zimmerli) 1017.
Nitronitrosoäthylanilin (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Nitronitrosodiphenylamin (Stoermer u. Hoffmann) 1096.
Nitronitrosohydromethylketol (Stoermer u. Dragendorff) 1098.
Nitronitrosohydrophenylindol (Stoermer u. Dragendorff) 1098.
Nitronitrosomethylanilin (Stoermer u. Hoffmann) 1095.
Nitronitrosomethyltoluidin (Stoermer und Hoffmann) 1096.
Nitronitrosotetrahydrochinaldin (Stoermer u. Dragendorff) 1097.
Nitronitrosotetrahydrochinoline (Stoermer u. Dragendorff) 1097.
Nitronitrosotetrahydrotoluchinolin (Stoermer u. Dragendorff) 1097.
Nitrooxybenzaldehyd (Walther und Bretschneider) 634.
Nitrooxybenzylsulfonamid (Marckwald und Frahne) 489.
Nitrooxybenzylsulfosäure (Marckwald und Frahne) 489.
Nitrophenacetol (Farbwerke) 525*.
Nitrophenol als Indikator (Waddell) 165.
Nitrophenoläthylenäther (Kinzel) 423.
Nitrophenolate, Einw. d. CO_2 (Monnet u. Benda) 596.
Nitrophenylacetaminozimmtsäurenitril (Pschorr) 213.
Nitrophenylanilin (Muttelet) 342.
Nitrophenylazimidobenzol (Zincke u. Petermann) 1122.
Nitrophenylazocarbamid (Young u. Stockwell) 200.
Nitrophenylcarbostyril (Pschorr) 213.
Nitrophenylendiamin (Farbenfabriken) 692*.
Nitrophenylhydrazinoglyoxylylaminoameisensäure (Kühling) 781.
Nitrophenylimidodiazol (Michael, Luehn u. Higbee) 199.
Nitrophenylimidodiazoldicarbonsäure (Michael, Luehn u. Higbee) 198.
Nitrophenylimidodiazoldicarbonsäuremethylester (Michael, Luehn u. Higbee) 198.
Nitrophenylsemicarbazid (Young u. Stockwell) 200.
Nitrophenyltrimethylammoniumnitrat (Tafel) 34.
Nitrophtalid (Gabriel u. Landsberger) 1256.
Nitrophtalsäure (Kehrmann u. Haberkant) 1059.
Nitropseudophtalimidin (Gabriel u. Landsberger) 1257.
Nitrosoacylamine (v. Pechmann) 1171.
Nitrosoäthylurethan (v. Pechmann) 1172.
Nitrosoalphyle, Verh. gg. konz. Schwefels. (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 288.
Nitrosoalphylhydroxylamine (Bamberger) 295.
Nitrosoanhalonin (Heffter) 112.
Nitrosoanilidoacetanilid (Rupe und Heberlein) 429.
Nitrosobenzol (Bamberger und Tschirner) 290.

Nitrosobenzoylbenzylamin (v. Pechmann) 1172.
Nitrosobenzylurethan (v. Pechmann) 1172.
Nitrosobrombenzol (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 290.
Nitrosobromdiphenylhydroxylamin (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 290.
Nitrosobuttersäurenitril (Piloty) 474.
Nitrosocarbaminsäuremethylester (Thiele u. Dent) 1206.
Nitrosodiäthylamin (Solonina) 888.
Nitrosodibromdiphenylhydroxylamin (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 289.
Nitrosodiisoamylamin (Solonina) 888.
Nitrosodiisobutylamin (Solonina) 888.
Nitrosodimethylanilinchlorjodid (Samtleben) 33.
Nitrosodimethylanilintetramethyldiaminodiphenylmethan (Möhlau) 1015.
Nitrosodiphenylhydroxylamin (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 289.
Nitrosodipropylamin (Solonina) 888.
Nitrosoditolylhydroxylamin (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 289.
Nitrosoisopropylaceton (Harries u. Jablonski) 180.
Nitrosomethylurethan, Verseifung (v. Pechmann) 1171.
Nitrosomorpholin (Knorr) 487.
Nitrosonaphtolamidoguanidin (Thiele und Barlow) 1091.
Nitrosonaphtolamidoguanidinnitrat (Thiele u. Barlow) 1090.
Nitrosonaphtolsemicarbazon (Thiele und Barlow) 1091.
Nitrosonaphtolsulfosaures Natron (Wülfing) 800*.
Nitrosophenole, Einw. v. Stickstofftetroxyd (Oliveri-Tortorici) 202.
Nitrosophenoltetramethyldiaminodiphenylmethan (Möhlau) 1015.
Nitrosophenylamidoacetamid (Rupe, Heberlein u. Roesler) 429.
Nitrosophenylglycinacetylphenylhydrazin (Rupe, Heberlein u. Roesler) 430.
Nitrosophenylglycinamidodimethylanilin (Rupe u. Všetečka) 430.
Nitrosopinen (Wallach u. Smythe) 206.
Nitrosopipecolin (Widera) 819.
Nitrosopiperidin (Solonina) 888.
Nitrosostrychnidin (Tafel) 720.
Nitrosotetrahydrochinolin (Widera) 819.
Nitrosotoluidoacetamid (Sieber) 1255.
Nitrosourethan, Spaltung (Thiele u. Dent) 1206.
Nitrosoverbindungen, aliphatische (Piloty) 474. — molekulare Dissociation (Kremers) 201.
Nitrotetrahydrochinaldin (Stoermer u. Dragendorff) 1097.
Nitrotetrahydrochinolin (Stoermer u. Dragendorff) 1097.
Nitrotetrahydrotoluchinolin (Stoermer und Dragendorff) 1097.
Nitrotetronsäure, Krystallform (Eppler) 731.
Nitrotoluidin, elektrolytische Reduktion (Elbs u. Schwarz) 776.
Nitrotoluol, Dampfspannung (Kahlbaum) 621. — elektrolytische Reduktion zu Hydrazotoluol (Elbs) 27.
Nitrotoluolsulfosäure, Darst. (Geigy & Co.) 952*. — Oxydation (Green u. Wahl) 26; (Herz u. Bentley) 94.
Nitrotolylanilin (Muttelet) 342.
Nitrotribromäthylen (Elbs und Newmann) 1083.
Nitrotrifluortoluol (Swarts) 26.
Nitrourethan (Brühl) 168; (Heinke) 197.
Nitroverbindungen, aliphatische, mit multiplen Funktionen (Henry) 887.
Nitroxycellulose (Vignon) 422.
Nitrozimmtsäure (Knoevenagel) 1167.
Nitrozimmtsäureamid (Pschorr) 214.
Nitrozimmtsäurenitril (Pschorr) 214.
Norcaperatsäure (Hesse) 492.
Normalbuttersäure, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Normalcaprinsäure, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Normalcapronsäure, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Normalcaprylsäure, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Normalelemente (Mac Intosh) 162.
Normalgewichte (Monhaupt) 902.
Normalheptylsäure, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Normalpelargonsäure, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Normalsäurelösung, Darst. durch direkte Absorption v. Chlorwasserstoff (Moody) 688.
Normalvaleriansäure, Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Normalvolume (Monhaupt) 902.
Norperlatin (Hesse) 491.
Nostoc, Ggw. v. Chlorophyll (Étard und Builhac) 493.
Nukleïnstoffwechsel, Stellung der Leber (Ascoli) 669.
Nukleïnsubstanzen (Neumann) 1211.
Nukleoproteïde, bakterielle (Galeotti) 54.

Oberflächenwasser, Filtration (Pannwitz) 600.
Obstfäulnis (Behrens) 1027. 1028.
Obstwein, Erkennung (Portele) 149.
Ochsen, Nahrungs- u. Energiebedarf (Kellner u. Köhler) 938.
Oculin 1141.
Öl, ätherisches, d. Angosturarinde (Beckurts u. Tröger) 666. 786. — ätherisches, des Hopfens (Chapman) 360. — d. Bankoulnufs (de Negri) 493. — Best. in Ölemul-

sionen (Schneegans) 391. — der Paradiesnüsse (de Negri) 1291.
Öle, ätherische (Wallach) 204. 205. 206. 1053; (Hänsel) 581. — Best. der Ranzidität (Bianchi) 948. — oxydierte, Analyse (Fahrion) 679. — partielle Verseifung (Henriques) 612. — trocknende, Sauerstoffaufnahme (Weger) 150. 232; (Kissling) 232. — Unters. 390. — Wasserbest. (Wróblewski) 1037.
Ölbleiweiſs (Hamburger) 1292.
Ölfarben (Boettinger) 612.
Ölhaltige Samen, Änderungen d. Zus. im Laufe d. Keimens (Maquenne) 1181.
Ölsäure, Veränderung bei jahrelangem Aufbewahren (v. Seńkowski) 704.
Ölsäuren, Trennung (Bömer) 647.
Önanthylidenbismalonester (Knoevenagel) 1165.
Önanthylidencyanhydrin (Henry) 662.
Ofen (Poetter) 79*. — elektrischer (Bergmann) 615*; (Siemens u. Halske) 615*; (Bradley) 1228*; für den 110-Volt-Strom (Hopkins) 1113. — zum Verbrennen v. Abfällen (Bennet u. Phytian) 998*.
Ofenstein nahe bei Zinal (Bonney) 1069.
Oktoglykolisobutyrat aus Isobutyraldehyd (Brauchbar u. Kohn) 416.
Oktyldisulfonsäure (Worstall) 1008.
Oktylsulfonsäuren (Worstall) 1008.
Oleïnsäure, Konst. (Edmed) 176. 629; (Lubarski) 273.
Oleonaphtene (Chenevier) 1226.
Oleum Cadinum (Cathelineau u. Hausser) 376.
Oleum Sabinae (Fromm) 786.
Olibanoresen (Tschirch u. Halbey) 985.
Olibanum (Tschirch u. Halbey) 985.
Olivenkernöl (Klein) 795.
Olivenöl, Fälschung (Ambühl) 1062. — Nachw. v. Cottonöl (Tortelli u. Ruggeri) 134.
Olivindiabase aus d. Plessurgebirge (Bodmer-Beder) 1142.
Opiansäure, Dimethylcarbinolester, Darst. (Goldschmidt) 527*.
Opium, Best. des Morphins (Thoms; Lindenberg und Ghigliotto) 136; (Dieterich) 389. — volumetrische Best. (Gordin und (Prescott) 512.
Orangenöl, Entdeckung von Verfälschung mit Terpentinöl (Mancuso-Lima) 585.
Orcin (Zopf) 39. — Kondensation mit Chloralhydrat (Hewitt u Dixon) 286.
Orcintricarbonsäureester, Bildungsweise aus Acetondicarbons. (v. Pechmann u. Wolman) 772.
Orcylaldehyd (Gattermann u. Berchelmann) 427.
Organische Substanzen, Zerstörung in der gerichtlich-chem. Analyse (Kippenberger) 948.
Ornithin, Bildung bei d. Spaltung d. Arginins (Schulze u. Winterstein) 1209. — Konst. (Schulze u. Winterstein) 1209.
Oroselon (Popper) 545.
Oroselonmonomethyläther (Popper) 545.
Orthoameisensäureester, Kondensationsprodukte mit Acetondicarbonsäureester (Errera) 414. 575.
Orthoform 1141. — Verh. im Organismus (Mosse) 550.
Orthoklas in Gangspalten (Lindgren) 226.
Orthoklaszwilling (Goldschmidt u. Wright) 901.
Osmiumtetroxyd, maſsanalytische Bestim. (Klobbie) 65.
Osmosewässer, Polarisation 138; (Diamant: Stift) 586.
Osmotischer Druck (Speyers) 698.
Ouabaïn, Einw. v. Salpeters. (Arnaud) 352. — Heptacetin (Arnaud) 352.
Oxäthyläthylamin (Knorr u. Schmidt) 21.
Oxäthylamin (Knorr) 523*.
Oxäthylmethylamin (Knorr u. Matthes) 20.
Oxäthylmorpholin (Knorr) 487.
Oxalsäurelösungen, Haltbarkeit (Jorissen) 1084.
Oxalylamidoguanidin (Thiele u. Manchot) 1257.
Oxyamidotetraphentrithiazin (Vidal) 1151*.
Oxaminblau (Ehrmann u. Suais) 519.
Oxaminocarvoxim, Oxydation (Harries) 342.
Oxaminomethylcyklohexanonoxim (Harries u. Jablonski) 180.
Oxaminophenylnaphtophenazoniumhydrid (Kehrmann u. Locher) 1048.
Oxazinfarbstoffe, grüne, saure, Darst. (Levinstein Lim. etc.) 692*.
Oxim $C_6H_{12}ONOH$ (Thalberg) 419. — $C_{25}H_{21}NO$ (Goldschmiedt und Knoepfer) 979.
Oxime, stereoisomere (Knoevenagel und Goldsmith) 1051.
Oxodiphenylbutyrolakton (Erlenmeyer jr. u. Lux) 804.
Oxolaktone (Erlenmeyer jr. u. Lux) 803.
Oxyphenylbenzylbutyrolakton (Erlenmeyer jr. u. Lux) 804.
Oxyacetaminonaphtochinon (Kehrmann u. Zimmerli) 1017.
Oxyäthyllepidin (Byvanck) 817.
Oxyaldehyde, aromatische, Synthese (Gattermann u. Berchelmann) 427.
Oxyamidodiphenylrot (Ehrmann u. Suais) 519.
Oxyamidothiodiphenylamin (Vidal) 1151*.
Oxyamidoxime (Ley) 811.
Oxyanilinochinon (Kehrmann u. Bahatrian) 1016.
Oxyanthrachinonsulfosäure (Farbwerke) 696*.
Oxybenzalacetophenon (Feuerstein und v. Kostanecki) 349.
Oxybenzalamidoguanidin (Wedekind) 1052; (Thiele u. Bihan) 1088.

Oxybenzalazin (Thiele u. Bihan) 1088.
Oxybenzalbrombenzhydrazin (Curtius und Portner) 1126.
Oxybenzaldehyd (Gattermann u. Berchelmann) 427; (Walther u. Bretschneider) 634.
Oxybenzylidentolhydrylamin (Gattermann u. Schnitzspahn) 427.
Oxybenzylsulfosäure (Marckwald u. Frahne) 489.
Oxybisdiketohydrinden (Gabriel und Leupold) 97.
Oxybuttersäure, optisch-aktive, Wrkg. (Waldvogel) 867.—Wrkg. (Sternberg) 47.
Oxybuttersäureäthylesterphenylurethan (Lambling) 432.
Oxycapronsäure (Thalberg) 419.
Oxycarbofenchonon (Wallach) 207.
Oxycarbofenchononoxim (Wallach) 207.
Oxycellulose (Vignon) 422. 857. — Nitrierung (Vignon) 1246.
Oxychloräthyllepidin (Byvanck) 818.
Oxychlorpropionacetal (Wohl) 420.
Oxycumarazin (Cebrian) 345.
Oxycycloheptancarbonsäure (Willstätter) 1137.
Oxydasen (Grüss) 366. — in d. Tierreihe (Portier) 669.
Oxydationsketten (Peters) 321.
Oxyde, β- und δ-, aromatische, Derivv. (Auwers) 704.
Oxydiäthylendisulfidmethylensulfin (Strömholm) 971.
Oxydiazobenzylsulfosäure (Marckwald und Frahne) 490.
Oxydichlorpurin (Böhringer u. Söhne) 694*.
Oxydihydrogeraniumsäure (Tiemann) 100.
Oxydihydrogeraniumsäureäthylester (Tiemann) 100.
Oxydimethylacetessigsäure, Lakton (Conrad u. Gast) 1244.
Oxydimethylharnsäure (Clemm) 280.
Oxydimethylnaphtol (Brugnatelli) 628.
Oxydiphenylamin, Einw. v. Phtalsäureanhydrid (Piutti u. Piccoli) 193.
Oxydiphenylbutyrolaktone (Erlenmeyer jr. u. Lux) 804.
Oxydiphenylphtalaminsäure (Piutti u. Piccoli) 193.
Oxyfenchensäure (Wallach) 208. 1054.
Oxyfenchensäuren, isomere (Wallach) 1053.
Oxyguanazylbenzyl (Wedekind) 1052.
Oxyhexamerkabid d. Athans (Hofmann) 490.
Oxyhydrochinon (Thiele) 31.
Oxyhydrochinontriacetat (Thiele) 31.
Oxyhydrofencholenamin (Wallach) 207.
Oxyisobuttersäureäthylesterphenylurethan (Lambling) 432. 860.
Oxyisobuttersäureanilid (Lambling) 432.
Oxyisobuttersäurephenylurethan, Diketonderivv. (Lambling) 481. 860.
Oxyisovaleriansäure (Baeyer u. v. Liebig) 761.
Oxyjononlakton (Tiemann) 104.
Oxymerkabid (Hofmann) 813.
Oxymerkabide (Hofmann) 490.
Oxymethylanthrachinone (Tschirch) 211.
Oxymethylbenzolsulfosäure (List u. Stein) 333.
Oxymethylbenzophenon (Auwers u. Czerny) 1251.
Oxymethylphtalimid (Sachs) 36.
Oxynaphtaldehyd (Gattermann u. Berchelmann) 427.
Oxynaphtaldehyddisulfosäure (Geigy u. Co.) 800*.
Oxynaphtaldehydmonosulfosäure (Geigy u. Co.) 800*.
Oxynaphtaldehydsulfosäuren, Darst. (Geigy u. Co.) 799*. — u. -carbonss., Darst. (Geigy u. Co.) 836*.
Oxynaphtaldehydtrisulfosäure (Geigy u. Co.) 800*.
Oxynaphtalinsulfosäure (Hantower und Täuber) 815.
Oxynaphtindophenolthiosulfosäuren, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 691*.
Oxynaphtochinondisulfosäure (Hantower u. Täuber) 815.
Oxynaphtophenazin (Kehrmann und Zimmerli) 1018.
Oxynitrile, aliphatische, Derivv. (Henry) 661.
Oxynitrobenzophenon (Ullmann u. Mallet) 349.
Oxyoxyäthyllepidin (Byvanck) 817.
Oxyphenoxyessigsäure (Moureu) 596.
Oxyphenylaposafrananonchinon (Kehrmann u. Duret) 1020.
Oxyphenyldiquecksilberdiacetat (Dimroth) 812.
Oxyphenylphosphorsäure (Genvresse) 987.
Oxyphenylquecksilberchlorid (Dimroth) 812.
Oxyphenyltolylketon (Ullmann u. Mallet) 848.
Oxyphenylurethan (Ransom) 94.
Oxyphosphazoverbindung d. Salolphosphins. (Michaelis u. Kerkhof) 824.
Oxypimelinsäure (Willstätter) 354. 356.
Oxypropansulfosäure (Marckwald u. Frahne) 490.
Oxyprotosulfosäure (Schrötter) 545.
Oxypseudoallylharnstoff (Rundqvist) 767.
Oxypseudocumylalkohol (Auwers u. Van de Rovaart; Auwers u. Ercklentz) 1024.
Oxypurin, Darst. (Böhringer u. Söhne) 693*. 743*.
Oxypyrralone (Schiff u. Gigli) 191.
Oxyrosindene (Fischer u. Hepp) 1056.
Oxyrosindon (Kehrmann u. Locher) 1047.
Oxysulfonsäuren (Marckwald und Frahne) 488.
Oxytetrahydrocarvon (Baeyer u. Villiger) 299.
Oxytoluoxazol (Henrich) 975.
Oxytoluylsäure, Anilid (Auwers u. Czerny) 1251.
Oxytriazolcarbonsäure (Manchot) 1050.

Oxytriazol (Manchot) 1050.
Oxytriazole, Bildg. aus Semicarbaziden (Young u. Stockwell) 199.
Oxytrimesinsäure (Errera) 414.
Oxytrimethylbernsteinsäure (Komppa) 1168.
Oxyverbindungen, aromatische (Traube) 384.
Ozalazid (Curtius u. Burkhardt) 1130.
Ozomolybdate (Muthmann u. Nagel) 536; (Melikoff u. Pissarjewsky) 1006.
Ozon (Ladenburg) 1114. — in fl. Luft (Ladenburg) 748. — fl., Siedetemperatur (Troost) 254.

Palladium, Okklusion v. Wasserstoff und Sauerstoff (Mond, Ramsay u. Shields) 173.
Palladiummohr, katalytische Wrkg. (de Hemptinne) 884.
Palmitat d. Ba (Holzmann) 755.
Palmitinsäure (Lubarski) 273. — Äthylester (Holzmann) 756. — Erstarrungspunkt (de Visser) 176.
Palmkernkuchen, Wert (v. Knieriem) 672.
Pankreascyste, Punktionsfl. (Lenarčič) 550.
Pankreatin, Aktivität (Choay) 120.
Papier, photographisches (Schwarz) 460*. — Überziehen mit photographischer Emulsion (Thilmany) 1230*.
Papierbahnen, Marmorieren (Hughes) 655*.
Papierkapsel für Apothekerwaren (Gonzenbach) 998*.
Papierstoff (Aberg) 911.
Papierzeug (Cadwgan u. The Kelly Comp.) 464*.
Paraconsäure (Reitter) 1245.
Paradiesnüsse, Öl (de Negri) 1291.
Paraffin, Best. in Destillaten d. Rohpetroleums u. d. Braunkohlenteers (Holde u. Allen) 138. 563.
Paraffine d. Handels, Best. d. Erstarrungspunktes (Singer) 563. — Sulfonierung (Worstall) 1007.
Paraffinöl, Polarisation (Soltsien) 455.
Paraglobulin d. Blutserums (Van de Kerkhof) 494.
Paraldehyd (Hofmann) 490.
Paramid (Mathews) 858.
Paranitranilinrot, Weifs- u. Buntätzen auf d. Faser (Schlaepfer, Werner u. Co.) 911*.
Pararhodamin (Noelting u. Kunz) 1049.
Paraxanthin, Darst. (Böhringer u. Söhne) 236*. — Synthese (Fischer und Clemm) 1177.
Pasteurisieren v. Fll. (Ramstedt) 400*.
Pasteurisiergefäfse (Rockström) 878*.
Pechblende, neue Strahlen aussendende Substanz (P. u. S. Curie) 572.
Pektin d. Gentianawurzel (Bourquelot u. Hérissey) 20.
Pektinstoffe d. Enzianwurzel, Einw. löslicher Fermente (Bourquelot u. Hérissey) 728.
Pelargonsäure (Edmed) 629.
Pellotin (Heffter) 111.
Pentacetyloxyamidodiindyl (Thiele und Pickard) 98.
Pentabromaceton (Lederer) 742*.
Pentabromäthan (Elbs u. Newmann) 1084.
Pentabromnitroäthan (Elbs u. Newmann) 1083.
Pentabromphenol (Bodroux) 477.
Pentabrompropan (Mouneyrat) 596. 963.
Pentachloräthan, Einw. auf Benzol (Mouneyrat) 422.
Pentachlordimethyltrioxin (Pinner) 760.
Pentachlorphenolacetat, Krystallform (Offret) 9.
Pentachlorphenolbenzoat, Krystallform (Offret) 9.
Pentachlorpyridin (Sell u. Dootson) 350.
Pentamethendicarbonsäuren (Pospischill) 770.
Pentamethyldihydrochinolin (Piccinini) 542. 714. — aus Indolen (Piccinini) 714.
Pentamethylenessigsäure (Bruhn) 1084.
Pentamethylen-Xylylendiamin (Scholtz) 336.
Pentan, Zers. (Friedel u. Gorgeu) 1084.
Pentanitrofluoran (Meyer u. Friedland) 335.
Pentosane (Tollens) 967. 1012.
Pepsin, antizymotische Kraft (Aldor) 867.
Pepton, Witte's (Foli) 117.
Peptonum jodatum (Dieterich) 375.
Perborate (Tanatar) 171.
Perbromdiäthylanilinbromhydrat (Samtleben) 33.
Perbrommethyltriacetonalkaminbromhydrat (Samtleben) 34.
Perbromtriacetonalkaminbromhydrat (Samtleben) 33.
Perchloräthan, Einw. auf Benzol (Mouneyrat) 422.
Perchlorat, Best. in Natrium- u. Kaliumnitrat (Blattner und Brasseur) 312. — Nachw. im Chilesalpeter (Fresenius u. Bayerlein) 870; (van Breukeleveen) 1281. — rascher Nachweis im Chilesalpeter (Nyssens) 1281. — schädliche Wirkg. (Zaharia) 1106.
Perchlorate, Bildg. u. Nachw. (Winteler) 610. — in Lsg., Molekulargeww. (Crofts) 8. 466.
Perhaloide (Samtleben) 32.
Periklas, künstl. Darst. (de Schulten) 789.
Perjodate in Lsg., Molekulargeww. (Crofts) 8. 466.
Perjodbromdimethylanilinjodhydrat (Samtleben) 33.
Perjoddiäthyltoluidinjodhydrat (Samtleben) 33.
Perlatin (Hesse) 491.
Permanganate in Lsg., Molekulargeww. (Crofts) 8. 466.
Permolybdate (Muthmann u. Nagel) 269. 536; (Melikoff u. Pissarjewsky) 1006.
Perowskitmineralien, synthetische Studien (Holmquist) 1068.

Persulfate als Depolarisatoren in galvanischen Elementen (Peters) 738*.
Perubalsam (Thoms) 1080.
Petalit aus d. Kaukasus (v. Jeremejew) 1185.
Petitgrainöl (Charabot u. Pillet) 1270.
Petroleum, Ursprung (Richard) 1187.
Peucedanin (Popper) 545.
Pferdebohne (Osborne u. Campbell) 363. — Proteïde (Osborne u. Campbell) 364.
Pferdefleisch, Nachw. (Cugini) 134.
Pflanzen, Kohlensäurezufuhr (Schroeder) 998*.
Pflanzenausdünstung (Maxwell) 501.
Pflastermaterial (Kasson) 654*.
Phaseolin (Osborne u. Campbell) 365.
Phellandren (Parry) 1139.
Phenacetolin als Indikator (Waddell) 165.
Phenacetursäure (Erlenmeyer jr.) 806.
Phenacylidin 825.
Phenäthenylamidoximfumarsäureester, Esoanhydrid (Wolf) 782.
Phenakit v. Kraçerö (Bäckström) 1185.
Phenakit, Pseudomorphosen (Warren) 732.
Phenanthren, Synthese (Rabe) 488.
Phenetidin (Bamberger u. Lagutt) 288. — Darst. eines Kondensationsprod. mit Furfurol (Chem. Fab. Pfersee-Augsburg) 157*. — Derivv. (Jannasch u. Naphtali) 424. — Einw. von β-Ketonsäureestern (Foglino) 35. — Kondensationsprodd. mit Glucose u. Galactose (Claus u. Rée) 695*.
Phenetidinsulfosäure (Hoffmann-La Roche & Co.) 1189*.
Phenetol, Synthese (Moureu) 773.
Phenetolazophenol (Hewitt, Moore u. Pitt) 809.
Phenetole, alkylierte (Jannasch und Hinrichsen) 476.
Phenetoljodidchlorid (Jannasch u. Naphtali) 424.
Phenoflavin (Ehrmann u. Suais) 519.
Phenol, Dampfspannung (Kahlbaum) 620. — Nachw. (Melzer) 386. — pyrogene Zers. (Müller) 835.
Phenoläther, Verh. zu Na (Kunz-Krause) 973.
Phenolartige Stoffe, Darst. v. Carbonaten (Chem. Fabr. v. Heyden) 1190*.
Phenolderivate, nitrierte, Best. (Schwarz) 510.
Phenole, Acylierung in Pyridinlsg. (Einhorn u. Hollandt) 425. — Bromierung (Bodroux) 477. — Darst. v. Kondensationsprodd. mit Chinonen (Friedländer u. Blumenfeld) 156*. — Einw. v. Brom in Ggw. v. $AlBr_3$ (Bodroux) 857; von Phosphorsulfochlorid (Autenrieth und Hildebrand) 27. — Esterifikation (Menschutkin) 183. — Nitrierungs- u. Oxydationsprodd. (Auwers u. Rapp) 1197. — Verh. zu Na (Kunz-Krause) 973.
Phenolfarbstoffe, neue (Bernard) 1292.
Phenolphtaleïn als Indikator (Waddell) 165.
Phenolsulfonsäure (Goldschmidt) 18.
Phenolsulfonsäuren u. Formaldehyd (Goldschmidt) 184.
Phenosafranolcarbonsäure (Jaubert) 38.
Phenosafranolsulfosäure (Jaubert) 38.
Phenosal 825.
Phenoxylsulfophosphaminsäure (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Phenoxylsulfophosphordiamid (Autenrieth u. Hildebrand) 28. 29.
Phenoxylsulfophosphordianilid (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Phenoxylsulfophosphordichlorid (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Phenoxylsulfophosphordiphenylhydrazid (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Phenoxylsulfophosphorsäure (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Phenoxypropylmalonsäureester (Günther) 816.
Phenpentenal (Fischer u. Hoffa) 774.
Phenphosphazin (Autenrieth u. Hildebrand) 29.
Phenylacetaldehyd (Fischer und Hoffa) 773.
Phenylacetaldehyddimethylacetal (Fischer u. Hoffa) 774.
Phenylaceton, Kondensationen (Goldschmiedt u. Knöpfer) 978.
Phenylacetylphenylalanin (Erlenmeyer jr.) 806.
Phenyläthenylamidoxim (Wolf) 782.
Phenyläthersulfobenzoësäurechlorid (List u. Stein) 332.
Phenylalkylkohlensäureester (Cazeneuve u. Morel) 476. 859.
Phenylamidobenzylalkohol (Kalle & Co.) 695*.
Phenylaminobenzoxazin (Wheeler u. Barnes) 541.
Phenylaminostilbophenazoniumhydroxyd (Kehrmann u. Natcheff) 1046.
Phenylanilidoessigsäure (Bruhn) 1258.
Phenylanilinoacetamid (Gerngross) 1254.
Phenylanisidoacetamid (Scheitz) 1254.
Phenylanisoacetonitril (Scheitz) 1254.
Phenylanisidoessigsäure (Scheitz) 1254.
Phenylazimidobenzoësäure (Ullmann) 346.
Phenylazimidobenzol, Ketochloride und o-Diketone (Zincke u. Petermann) 1121.
Phenylazimidochlorbenzol (Ullmann) 346.
Phenylazimidonaphtalin (Ullmann) 346.
Phenylazochromotropsäure (Hantower und Täuber) 815.
Phenylazooxymethyltoluoxazol (Henrich) 975.
Phenylbenzimidazol (Bamberger u. Lagutt) 288.
Phenylbromessigsäurepropylester (Walden) 918.
Phenylbromvaleriansäure (Fichter u. Bauer) 775.
Phenylcarbaminazid (Curtius u. Burkhardt) 1130.

Phenylcarbaminsäureazid (Curtius und Burkhardt) 1129.
Phenylcarbaminsäurehydrazinacetessigester (Curtius u. Burkhardt) 1129.
Phenylcarbaminsäurenitrobenzylester (Thiele u. Dent) 1206.
Phenylcarbinolacetessigester (Schiff) 192.
Phenylcarbostyril (Pschorr) 213.
Phenylchinolindicarbonsäure (Engelhardt) 485.
Phenylchinonimid (Bamberger u. Tschirner) 291.
Phenylchloressigsäuremethylester (Walden) 918.
Phenylchlorid (Mouneyrat) 422.
Phenylcoprin (Schmidt) 630.
Phenylcoprinoxim (Schmidt) 631.
Phenyldibromvaleriansäure (Fichter und Bauer) 775.
Phenyldicarbopyrazolsäure (Balbiano) 283.
Phenyldimethylpyyrazol (Balbiano) 283.
Phenyldisulfid (Curtius u. Lorenzen) 1126.
Phenylendiamine, substituierte, Thionylverbb. (Francke) 808.
Phenylenphosphorsäuren (Genvresse) 987.
Phenylessigsäure, Einw. auf Äthylencyanid (Mathews) 858.
Phenylglutarsäure (Vorländer u. Herrmann) 479. — Derivv. (Avery u. Bouton) 274.
Phenylglycerinaldehyd (Fischer u. Hoffa) 774.
Phenylglycerinaldehyddimethylacetal (Fischer u. Hoffa) 774.
Phenylglycinacetylphenylhydrazin (Rupe, Heberlein u. Roesler) 430.
Phenylglycinamidodimethylanilin (Rupe u. Všetečka) 430.
Phenylglycincarbonsäure, Dialkylester (Vorländer u. Schilling) 714.
Phenylglycinphenylhydrazin (Rupe, Heberlein u. Roesler) 430.
Phenylglykolanilid (Lambling) 432.
Phenylglykolsäureäthylesterphenylurethan (Lambling) 432.
Phenylglykolsäurenitrilphenylurethan (Lambling) 432.
Phenylglykolsäurephenylurethan, Diketonderiv. (Lambling) 481.
Phenylhydrazidoacetamid, unsymmetrisches (Rupe, Heberlein u. Roesler) 429.
Phenylhydrazidoacetamidodimethylanilin, unsymmetrisches (Rupe u. Všetečka) 430.
Phenylhydrazidoacetanilid, unsymmetrisches (Rupe u. Heberlein) 428.
Phenylhydrazidoacetylphenylhydrazin (Rupe, Heberlein u. Roesler) 429.
Phenylhydrazidoacetylphenylhydrazin, unsymmetrisches (Rupe, Heberlein und Roesler) 430.
Phenylhydrazin, Einw. halogensubstituierter aliphatischer Verbb. (Brunner u. Eiermann) 200; auf organ. SS. (Leighton) 1050. — Verbb. mit den Haloidsalzen d. Erdalkalimetalle (Moitessier) 1262; mit Metallsalzen (Pastureau) 987.
Phenylhydrazinglyoxylsäureanilid (Rupe u. Heberlein) 428.
Phenylhydrazinoglyoxylylamnioameisensäure (Kühling) 781.
Phenylhydrazinverbindungen, unsymmetrische (Rupe) 428.
Phenylhydrazon (Clemm) 280; (Seidel) 477.
Phenylhydroxylamin (Wohl) 1098. — elektrolytische Darst. (Haber) 634. — Verh. gg. alkoholische Schwefels. u. gg. Anil. (Bamberger u. Lagutt) 288.
Phenylimide zweibasischer SS., Einw. der methylalkoholischen Salza. (Hoogewerf u. van Dorp) 195.
Phenylimidodiazol (Michael, Luehn und Higbee) 198.
Phenylimidodiazoldicarbonsäure (Michael Luehn u. Higbee) 198.
Phenylimidodiazoldicarbonsäureester (Michael, Luehn u. Higbee) 198.
Phenylimidophenyldiazolcarbonsäure (Michael, Luehn u. Higbee) 199.
Phenylimidophenyldiazolcarbonsäureester (Michael, Luehn u. Higbee) 199.
Phenylimidopyrazolin (Seidel) 1203.
Phenylisocyanid (Brunner und Eiermann) 200.
Phenylisonaphtophenazoniumsulfosäure (Kehrmann u. Locher) 1048.
Phenyljodidchlorid (Keppler) 25.
Phenylmethyläthylanilidopyrimidin (Wheeler) 293.
Phenylmethylanilidopyrimidinäthyljodid (Wheeler) 293.
Phenylmethylanilidopyrimidinmethyljodid (Wheeler) 293.
Phenylmethylcarbopyrazolsäure (Balbiano) 283.
Phenylmethylimidazolonaphtochinon (Kehrmann u. Zimmerli) 1018.
Phenylmethylimidazolonaphtophenazin (Kehrmann u. Zimmerli) 1018.
Phenylmethylketotetrahydropyridazincarbonsäure (Rupe u. Heberlein) 429.
Phenylmethylmethylanilidopyrimidin (Wheeler) 293.
Phenylmethylpyrimidonmethyljodid (Wheeler) 293.
Phenylmilchsäure (Erlenmeyer jr. u. Lux) 804.
Phenylnaphtindulin (Fischer u. Hepp) 1057.
Phenylnaphtophenazoniumhydroxydphenylsulfon (Kehrmann u. Locher) 1048.
Phenylnaphtophenazoniumsulfosäure (Kehrmann u. Locher) 1047.
Phenylnaphtylamin, Alkohol (Kalle & Co.) 695*.
Phenylnaphtylhydroxytriazol (Young und Stockwell) 199.
Phenylnitrophenylhydroxytriazol (Young u. Stockwell) 200.

Phenylnitrostilbophenazoniumchlorid (Kehrmann u. Natcheff) 1046.
Phenolosazone (Ponzio u. de Gaspari) 966.
Phenylosotriazoldicarbonsäure (Zincke und Petermann) 1123.
Phenyloxybenzoxazol (Henrich) 974.
Phenyloxycumarazin (Cebrian) 345.
Phenylpentensäure (Fichter u. Bauer) 774; (Fischer u. Hoffa) 774.
Phenylphenylendiamin, Azoniumverbb. (Kehrmann u. Locher) 1047.
Phenylphosphorsäure, Neutralisationswärme (Belugon) 185.
Phenpylphosphorsäuren (Genvresse) 987.
Phenylphtalimid (Piutti u. Piccoli) 194.
Phenylpseudoazimidobenzol (Zincke und Petermann) 1123. — Ketochloride u. o-Diketone (Zincke u. Petermann) 1121.
Phenylpyrazoloncarbonsäure (Leighton) 1051.
Phenylpyrroabdiazoldicarbonsäure (Zincke u. Petermann) 1123.
Phenylquecksilberacetat (Dimroth) 812.
Phenylrosindulin (Kehrmann u. Locher) 1047.
Phenylsarcosin (Kallegoraky) 1256.
Phenylsemicarbazid (Curtius u. Burkhardt) 1127.
Phenylsemicarbazidacetessigäthylester (Curtius u. Burkhardt) 1130.
Phenylsenfölglykolid (Rizzo) 296.
Phenylstilbonitrophenazoniumhydroxyd (Kehrmann u. Natcheff) 1046.
Phenylstilbophenazoniumhydroxyd (Kehrmann u. Natcheff) 1046.
Phenylstyrylpyrazolcarbonsäureäthylester (Schiff u. Gigli) 192.
Phenylsulfobenzoësäurechlorid (List und Stein) 332.
Phenylthiohydantoïnsäure (Rizzo) 713.
Phenylthiohydantoinsäuren (Rizzo) 296.
Phenylthiourethanacetamid (Rizzo) 296.
Phenyltolhydrylthioharnstoff (Gattermann u. Schnitzspahn) 427.
Phenyltoluidoacetonitril, Einw. v. Zimmtaldehyd (v. Miller u. Plöchl) 1256.
Phenyltolyläthoxytriazol (Young u. Stockwell) 199.
Phenyltolylhydroxytriazol (Young u. Stockwell) 199.
Phenyltrimethylammoniumbromid (Tafel) 190.
Phenylurethane d. Ester u. Nitrile einiger Oxyss. (Lambling) 431. 859. — Einw. v. Hydrazinhydrat (Curtius und Burkhardt) 1128. — einiger Körper mit tertiär-alkoholischer Funktion (Lambling) 860.
Phenylvaleriansäure (Fichter und Bauer) 775.
Phenylvalerolactoncarbonsäure (Fichter u. Bauer) 774.
Phlobaphen (Grüttner) 374.
Phlobaphen d. Traube (Girard u. Lindet) 362.
Phloroglucid, Kondensationsprodd. (Herzig) 773.
Phloroglucin (Herzig) 422. — Kondensationsprodd. (Herzig) 773. — Rkk. (Denigès) 1082. — homologe, aus Filixs. und Aspidin (Boehm) 918.
Phoron, Hydroxylaminderivv., Darst. (Chem. Fabr. auf Aktien) 526*.
Phosphat 58.
Phosphate, Analyse nach d. Verfahren v. Reynoso (Antony u. Mondolfo) 941.
Phosphazin, Synthese (Autenrieth und Hildebrand) 29.
Phosphide v. Metallen (Granger) 1004.
Phosphoglycerate, organ. (Adrian und Trillat) 596. — saure (Adrian u. Trillat) 13.
Phosphor, Best. in Phosphiden (Franck) 62; in Stahl (Mahon) 313. — Nachw. u. Lokalisation in tierischen u. pflanzlichen Geweben (Macallum) 582. — Oxydation (Centnerszwer) 170. — Rk. mit Salpeters. (Montemartini) 625. — roter, Natriumammonium (Hugot) 257.
Phosphorantimon (Ragg) 170.
Phosphorcalium (Moissan) 988.
Phosphorite, Düngungsversuche (Sempolowski) 502.
Phosphoritlager, Entstehung (Meunier) 1071.
Phosphorsäure, Best. (Lasne; Vignon) 505. Best. sehr geringer Mengen (Jolles und Neurath) 378. — Best. als Phosphormolybdänsäureanhydrid (Neumann) 379. — Best. auf refraktometrischem Wege (Riegler) 313. — Best. in d. Superphosphaten (Vignon) 132. 1281. — in den Bodengewässern (Schloesing fils) 670. — Maßanalyse (Cavalier) 505.
Phosphorsäureanhydrid, Best. (Martinotti) 132.
Phosphorsäureester, Maßanalyse (Cavalier) 505. — Verseifungschnelligkeit (Cavalier) 413.
Phosphorsäuremonoester (Cavalier) 82.
Phosphorsäurephenolester, Verh. im Tierkörper (Autenrieth u. v. Vamóssy) 726.
Phosphorsäurevorratsdüngung (Steffeck u. Maercker) 937.
Phosphorsaures Ammoniummagnesium, Glühen des auf einem Papierfilter (Schmoeger) 379.
Phosphorsulfochlorid (Autenrieth u. Hildebrand) 27.
Phosphorverbindungen, organ. Toxikologie (Lindemann) 553.
Phosphorwasserstoff, Nachw. (Eckelt) 793.
Phosphorwolframsäure, reine, Darst. (Winterstein) 627.
Phosphorzinn (Ragg) 170.
Phosphorzinnsäure (Antony und Montolfo) 942.

Photographie, Anw. zur Entdeckung von Urkundenfälschungen (Dennstedt und Schöpff) 238.
Photographien, Einw. d. Ammoniumpersulfats auf d. Silber (Lumière frères Seyewetz) 234.
Photographisches Bild, Entw. (Bothamley) 1292.
Photographische Bilder, monochrome (Brasseur u. Sampolo) 459*.
Photographischer Dreifarbendruck (Meyer) 521*.
Photographische Papiere, direkt kopierende (Aktienges. f. Anilinfab.) 460*.
Phtalaldehydsäure, Darst. (Soc. chim. des Usines etc.) 524*.. — Kondensationen mit Aceton u. Acetophenon (Hamburger) 980.
Phtaleïngruppe (Meyer u. Friedland) 334.
Phtalid, Dest. mit Kalk (Kaczmař) 977.
Phtaliddimethylketon (Hamburger) 980.
Phtaliddimethylketonoxim (Hamburger) 980.
Phtalidmethylphenylketon (Hamburger) 980.
Phtalidmethylphenylketonoxim (Hamburger) 980.
Phtalidmethylphenylketonphenylhydrazon (Hamburger) 980.
Phtalimide, alkylierte, Bromierung (Sachs) 35.
Phtalimidin (Gabriel u. Landsberger) 1256.
Phtalonsäure (Gabriel u. Leupold) 96.
Phtalsäure (Gabriel und Leupold) 189. — Einw. auf Äthylencyanid (Mathews) 858. — Einw. auf Propionitril (Mathews) 858.
Physcianin (Hesse) 492.
Physcion (Hesse) 492.
Physetolsäure (Lubarski) 273.
Physicol (Hesse) 492.
Physodalin (Zopf) 39.
Physodalsäure (Zopf) 39.
Physodsäure (Hesse) 491.
Physol (Hesse) 491.
Phytosterin, Ester (Grüttner) 374. — Gewinnung (v. Raumer) 367; (Juckenack und Hilger) 668. — Nachw. in Fetten (Kreis u. Wolf) 903.
Phytosterinprobe (Bömer) 647.
Pikolyläthylalkin (Ladenburg) 718.
Pikolylalkin (Ladenburg) 715.
Pikolylmethylalkin (Ladenburg) 717.
Pikrinsäure, Nachw. (Grünhut) 943.
Pikrinsäureäthylesternatriumäthylat (Jackson u. Boos) 284.
Pikrinsäurebenzylester (Jackson u. Boos) 285.
Pikrinsäurebenzylesternatriumbenzylat (Jackson u. Boos) 285.
Pikrinsäureisoamylesternatriumisoamylat (Jackson u. Boos) 284.
Pikrinsäuremethylesterbariumhydrat (Jackson u. Boos) 285.
Pikrinsäuremethylesternatriummethylat (Jackson u. Boos) 284.
Pikrinsäurepropylester (Jackson u. Boos 284.
Pikrinsäurepropylesternatriumpropylat (Jackson u. Boos) 284.
Pikrotoxin, Nachw. (Melzer) 387.
Pikrylchlorid, gefärbte Verbb. mit Natriumalkoholaten (Jackson u. Boos) 284.
Pilocarpidin (Herzig u. Meyer) 353.
Pimelinsäure (Bouveault) 415. — normale (Willstätter) 354.
Pimpinellin (Heut) 114.
Pinakolin (Lambling) 860. — $C_{20}H_{22}O$ (Lehmann) 922.
Pinen (Wallach u. Smythe) 206; (Beckurts u. Tröger) 667. 786.
Pinocamphon (Wallach u. Smythe) 205.
Pinocamphonitril (Wallach u. Smythe) 205.
Pinocamphonoxim (Wallach u. Smythe) 205.
Pinoglykole (Slawinski) 543.
Pipekolylalkin (Ladenburg) 716.
Pipekolylmethylalkin (Ladenburg) 717.
Piperazin, Darst. (Chem. Fabrik auf Aktien) 748*.
Piperazinchlorphenyldiurethan (Cazeneuve u. Moreau) 336.
Piperazinkresyldiurethan (Cazeneuve und Moreau) 336.
Piperazinthymyldiurethan (Cazeneuve und Moreau) 336.
Piperazinum salicylicum 58.
Piperideïn (Delépine) 351.
Piperidin (Delépine) 350; (Ahrens) 819. — basische Derivate (André) 353. — Kondensation durch Natrium (Ahrens) 819*. — Verb. mit Guajakol (Turner & Co.) 836*.
Piperidinbasen, Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd (Wernick u. Wolffenstein) 356.
Piperidindithiocarbamat (Maafs u. Wolffenstein) 1252.
Piperidinreihe, Synthesen (Ahrens) 818. 819. — synthetische Alkine (Ladenburg) 715.
Piperidoacetaldehyd (Stoermer u. Schneider) 1138.
Piperidylacetoxim (Matthaiopoulos) 1012.
Piperidylcarbamid (Young u. Clark) 181.
Piperonalcumaranon (v. Kostanecki) 1060.
Piperonalmalonsäure (Knoevenagel) 1167.
Piperonylakrylsäure (Knoevenagel) 1167.
Piperonylidenmalonester (Knoevenagel) 1166.
Piperylendicarbonsäure (Willstädter) 354.
Pipette mit Verschluſs (Sander) 842.
Plagioklas, Best. in Dünnschliffen (Becker) 128.
Plasma, lebendes (Abeles) 895.
Platin, Auflösung in Elektrolyten (Margules) 411. — beste Fällungsmittel (Atterberg) 316. 604.
Platinmetalle, Alkalidoppelnitrite (Joly u. Leidié) 410.
Platinmohr, katalytische Wrkg. (de Hemptinne) 884.
Platinspatel, Fassung (Friedrichs) 1001.

Podophyllum, Bestandteile (Power) 553.
Polarisation chem. Verbb. (Kannonikoff) 697. — galvanische (Jahn) 571.
Poletan-Clerici-Prozeſs (Witter) 514.
Polyazofarbstoffe aus Amidoammoniumbasen, basische, Darst. (Farbwerke) 839*. — basische, aus Amidoammoniumbasen, Darst. (Farbwerke) 949*. — Darst. mittels Acidyl-m-diamin (Farbwerk Friedrichsfeld) 319*. 528*. — direkt färbende, Darst. (Schneider) 877*. — aus Naphtylendiaminsulfos., Darst. (Kalle & Co.) 317*. — substantive, Darst. (Farbenfabriken) 689*. — substantive, aus Nitroazofarbstoffen, Darst. (Soc. anonyme des matières etc.) 588*.
Polyformin 553.
Polysaccharide, Enzymwrkg. (Fischer) 1178. — Gärbarkeit (Fischer) 1178. — Spaltung durch Hefenenzyme (Kalanthar) 1179.
Polystichalbin (Poulsson) 1103.
Polystichalbinanilin (Poulsson) 1103.
Polystichalbinphenylhydrazin (Poulsson) 1103.
Polystichin (Poulsson) 1103.
Polystichinanilin (Poulson) 1103.
Polystichinin (Poulsson) 1103.
Polystichinol (Poulsson) 1104.
Polystichocitrinanilin (Poulsson) 1103.
Polystichoflavin (Poulsson) 1103.
Polystichumkörper (Poulsson) 1103.
Porzellanabfälle (Soc. anonyme belge etc.) 999*.
Pottasche, Extraktion aus roher Wolle (Malard) 741*.
Präzisionsurometer, neues (Ellenberger) 181.
Praseodidym (v. Schele) 531.
Praseodym, Atomgew. (Jones) 172.
Praseodymiumsulfat, Leitfähigkeit wss. Lsgg. (Jones u. Reese) 573.
Presevalin (Biginelli) 373.
Preſshefe (Bau) 682.
Primärelemente, Elektroden (Fabian) 461*.
Prinzip d. gröſsten Arbeit (Tommasi) 248.
Produktenbutyrometer (Gerber u. Craandijk) 905. 907.
Promethee, Sprengstoff (Holau) 520.
Propan, Zers. (Friedel u. Gorgeu) 1084.
Propenylverbindungen der aromatischen Reihe (Moureu) 664.
Propepton, Best. (Schjerning) 649.
Propionaldol (Thalberg) 418.
Propionat d. Ba (Holzmann) 755.
Propionsäure (Thiele u. Bailey) 1260. — Dampfspannung (Kahlbaum) 620.
Propionylbutyryl (Fileti u. Ponzio) 965.
Propionylnaphtol (Einhorn u. Hollandt) 426.
Propionylphenylbenzamidin (Wheeler und Walden) 542.
Propionylphenylhydrazid (Leigthon) 1051.
Propionylvaleryl (Fileti u. Ponzio) 965.
Propoxybernsteinsäure (Purdie u. Lander) 15.
Propoxypropionat (Purdie u. Lander) 15.
Propoxypropionsäure (Purdie u. Lander) 15.
Propylalkohol (Hofmann) 490.
Propylanilin (Piccinini u. Canozzi) 714.
Propylbromid (Konowaloff) 362. — normales, Einw. v. Brom (Mouneyrat) 596. 963.
Propylchinolin (Koenigs) 1136.
Propylchlorid (Solonina) 888.
Propylenbromid (Konowaloff) 362; (Mouneyrat) 596. 963. — Dampfspannung (Kahlbaum) 621.
Propylidendiisonitraminmethylester, Krystallform (Traube) 173.
Propylmethylpropylpyrazolin (Curtius und Zinkeisen) 1250.
Propylnitramin (Umbgrove u. Franchimont) 968.
Propylphenylcarbonat (Cazeneuve u. Morel) 476.
Propylphtalid (Gucci) 188.
Propylphtalimid (Sachs) 35.
Propylpipekolylalkin (Ladenburg) 717.
Propylpipekolylalkyl (Ladenburg) 717.
Protagon, Farbenrkk. (Le Goff) 642.
Protamine (Kossel) 862.
Proteïde d. Erbse (Osborne u. Campbell) 40; Linse, Pferdebohne u. Wicke (Osborne u. Campbell) 364; d. Linse (Osborne u. Campbell) 40. — d. Sojabohne (Osborne u. Campbell) 365. — tierische, Krystallisation (Hopkins u. Pinkus) 436. — d. Wicke (Osborne u. Campbell) 364.
Proteïne, Best. (Schjerning) 649. — Einw. v. Halogenen (Hopkins u. Pinkus) 216.
Proteïnstoffe aus Koniferensamen, Spaltungsprodd. (Schulze u. Rongger) 493. — Entfetten u. Entwässern (Vis) 1281*.
Proteose (Osborne u. Campbell) 363. 364. 365.
Protocetrarsäure (Hesse) 492.
Protogin, Injektion (Dupare u. Mrazec) 129.
Protone (Kossel) 437. 862.
Protophyscihydron (Hesse) 492.
Protophyscion (Hesse) 492.
Protopin (Hopfgartner) 434.
Protoplasma, lebendes (Abeles) 895.
Protoproteose (Osborne u. Campbell) 40.
Prototoxine (Ehrlich) 930.
Pseudobutylchlorid (Solonina) 888.
Pseudocumenol, Tribromderiv. (Auwers) 711.
Pseudoharnstoffe (Schmidt) 765.
Pseudojonon (Temann) 99. 102; (Doebner) 482.
Pseudojononbromphenylhydrazon (Tiemann) 102.
Pseudophenylessigsäure (Buchner) 753.
Pseudophtalimidin (Gabriel u. Landsberger) 1256.
Pseudopropylcyklohexancarbonsäure (Markownikoff) 575.
Pseudopropylnaphtensäure (Markownikoff) 575.
Pseudoveilchenöl (Tiemann) 861.

Psyllostearylalkohol (Sundwik) 11.
Ptomain, ein dem Strychnin ähnliches 659.
Pulegenolid (Wallach) 204.
Pulegensäure (Wallach) 204.
Pulegensäuremethylester (Wallach) 204.
Pulegol (Wallach) 205.
Pulegon, synthetisches (Wallach und von Braun) 205.
Pulegonhydroxylamin (Harries u. Roeder) 341.
Pulegonoximhydrat (Harries und Roeder) 341.
Pulver, progressives (Erben v. A. Nobel) 687*.
Pulverkorn, durchbohrtes (Mac Gahie und Schüpphaus) 592*.
Pulvinsäureanhydrid (Hesse) 492.
Purin, Amino- u. Hydrazinoverbb., Darst. (Boehringar u. Sne.) 286.* — Gewinnung (Fischer) 1172. — Methylderivv. (Fischer) 1172.
Purpurinsulfosäure (Farbwerke) 696*.
Pyperidylcaffeïn (Einhorn u. Baumeister) 24.
Pyramidon, Nachw. (Jolles) 643.
Pyrazolcarbonsäuren (Balbiano) 283.
Pyrazoldicarbonsäure, Krystallform (Eppler) 731.
Pyrazolon (Ehrmann u. Suais) 520.
Pyridin (Delépine) 530. — Chlorderivv. (Sell u. Dootson) 349. — Einwirk. von Chlor (Sell u. Dootson) 111.
Pyridinalkoholat (Cazeneuve u. Morel) 424.
Pyridinbasen (Delépine) 350. 485.
Pyridinkadmiumsalz (Curtius u. Rissom) 1240.
Pyridinderivate aus Cyanessigester (Errera) 110.
Pyridinphenolat (Cazeneuve u. Morel) 424.
Pyridinreihe, Hydrazine u. Azoverbindgg. (Marckwald) 1133. — synthetische Alkine (Ladenburg) 715.
Pyridintricarbonsäure (Collie u. Lean) 213.
Pyridon (Errera) 415.
Pyridondicarbonsäure (Errera) 415.
Pyridondicarbonsäureester (Errera) 415.
Pyridylaceton (Schmidt) 631.
Pyridylacetonylchlorid (Schmidt) 630.
Pyridylacetophenon (Schmidt) 631.
Pyridylacetophenonoxim (Schmidt) 631.
Pyridylacetophenylbromid (Schmidt) 630.
Pyridylacetoxim (Schmidt) 631.
Pyridylhydrazin (Mohr) 1133.
Pyridylurethan (Curtius u. Mohr) 1132.
Pyrimidinderivate (Wheeler) 292.
Pyro, siehe: Brenz.
Pyrocatechinsulfosäure aus m-Halogenphenol-p-sulfoss. (Soc. Chim. des Usines etc.) 521*.
Pyrochlormineralien, synthetische Studien (Holmquist) 1068.
Pyrogallol (Einhorn u. Hollandt) 425. — Einw. v. O (Berthelot) 185. — Rkk. (Denigès) 1282.
Pyrogallolaldehyd (Gattermann u. Berchelmann) 427.
Pyrogalloldikohlensäureester (Einhorn und Hollandt) 425.
Pyrogalloltrikohlensäureäthylester (Einhorn u. Hollandt) 425.
Pyrogallussäure (Turner u. Co.) 836*.
Pyroguajacin (Herzig u. Schiff) 361.
Pyrosal 825.

Quarz aus d. Geoden v. Meylan, Krystallform (Gonnard) 449.
Quarzalunitgestein (Turner) 226.
Quarzamphiboldiorit (Turner) 226.
Quarzkrystalle, Petroleumeinschluſs (Reese) 1142.
Quecksilber, Doppelhaloide (Swan) 1044. — Einführung in aromatische Verbb. (Dimroth) 812. — in fl. Luft (Ladenburg) 748. — kolloidales (Lottermoser) 470. — Konst. (Liebenow) 89. — Trennung v. d. Metallen d. Schwefelwasserstoffgruppe (Jannasch u. Devin) 1033. — v. Molybdän u. Wolfram (Jannasch und Alffers) 1034.
Quecksilberalphyle, Einw. v. Stickoxyden (Kuns) 292.
Quecksilberchlorid, Einw. v. Arsenwasserstoff (Partheil u. Amort) 89.
Quecksilberchlorür, Eigenschaften (Dufet) 750.
Quecksilbercyanid (Prussia) 962.
Quecksilberdimethyltoluidin (Pesci) 546.
Quecksilberditoluilenmerkuridiammonium (Pesci) 547.
Quecksilberditoluilentetramethylmerkuridiammonium (Pesci) 546.
Quecksilberhaloiddoppelsalze organ. Basen (Strömholm) 970.
Quecksilberluftpumpe, neue Sprengel'sche (Müller) 241.
Quecksilberluftpumpen, Verhinderung d. Springens d. Fallröhren (Kahlbaum) 880*.
Quecksilbermerkaptonitrat (Hofmann und Rabe) 267.
Quecksilbermethyl (Bamberger) 1015.
Quecksilbersalze, Absorption im Magen (Rolla) 500.
Quecksilbersulfid (Stanek) 260. — rotes, B. auf nassem Wege (Alvisc) 626.
Quecksilbertoluidin (Pesci) 547.
Quellsatzsäure (Fromme) 1065.
Quillajarinde, Reinigung des Extraktes (Kauffmann) 911*.

Racemie, partielle (Ladenburg und Herz) 6; (Ladenburg u. Doctor) 784.
Racemkörper (Küster) 467.
Rachitische, Ausscheiden v. Chloriden (de Coninck) 550.
Radikale, ungesättigte organ., negative Natur (Henrich) 771.

Raffinose, Verh. bei der Vergärung der Melasse (Andrlík) 1273.
Rahm, Aufbewahren (Helm) 1039*. — erhitzter (Storch) 933. — Pasteurisieren (Schmidt) 865. — Reifen (Conn) 51. — Unters. (Kämnitz) 1286. — Siehe: Sahne.
Rahmenfilterpresse (Harzer) 998*.
Rahmuntersuchung mit Zentrifugalfettbestimmungsapp. (Schrott-Fiechtl) 389.
Ranzigwerden d. Butter (Schmidt) 866.
Rapskuchen, Wert (v. Knieriem) 672.
Reaktionen, stufenförmige, Geschwindigkeit (Walker) 166.
Reaktionsgeschwindigkeit, Einfl. d. Konzentration (v. Hemptinne) 623.
Reaktionstürme, Füllkörper (Kypke) 460*.
Reaktionsverlauf in Gemischen von A. u. W. (Kistiakowsky) 1162.
Reaktionszonen (Colson) 248.
Rechtsweinsäure, Einwirk. von Ätzlaugen (Boeseken) 177.
Reduktionsketten (Peters) 821.
Refraktion v. Lggg. (Sundwick) 847.
Regenbogenfarben auf Knöpfen (Franze) 911*.
Rektifizierapparate, Neuerung (Strauch) 878*.
Resonanzkörper (Zách) 741*.
Resorcin (Einhorn und Hollandt) 425. — Einw. v. Antimonchlorür (Causse) 599. — Rkk. (Denigès) 1282.
Resorcinäther (Jackson u. Torrey) 188.
Resorcylaldehyd (Gattermann u. Berchelmann) 427.
Resorption d. Äthylester d. höheren Fettss. Frank) 221.
Respirationskalorimeter v. Atwater u. Rosa (Langworthy) 891.
Retzian (Sjögren) 1067.
Reuniol, Darst. (Heine & Co.) 158*.
Rhabarberstoffe (Hesse) 825.
Rhamnin 58.
Rhizocarbsäure (Hesse) 498.
Rhodamine, Isomeren (Noelting u. Kuntz) 1049.
Rhodanacetanilid (Rizzo) 297.
Rhodanbenzoldiazoniumbromid (Hirsch) 23.
Rhodanbenzoldiazoniumchlorid (Hirsch) 23.
Rhodandiazoniumchlorid (Hirsch) 23.
Rhodinol (Tiemann) 101.
Rhodiumoxyd (Joly u. Leidié) 410.
Rhodizonsäure (Kehrmann u. Duret) 1020.
Rhodolith (Hidden u. Pratt) 127.
Rieselfelder d. Stadt Freiburg im Br. (Korn) 444.
Rieselung (Schwager) 458*.
Rinde v. Hamamelis virginica L. (Grüttner) 374.
Ringe, siebengliedrige stickstoffhaltige B. (Em. Fischer) 780.
Ringofen (Wolf) 740*.
Ringsystem, elfgliedriges (Scholtz) 336.
Robbenfett, fl. SS. (Lubarski) 273.
Robbenöl, Nachw. im Leberthran (Dowzard) 386.
Röhren, Beobachtung d. Flüssigkeitsstandes an Marken (Bergmann) 826.
Röntgenstrahlen, Absorption durch chem. Verbb. (Gladstone u. Hibbert) 1073.
Roggenbrot (Poda u. Prausnitz) 448.
Roheisen, Best. d. C (Matuschek) 318.
Rohrtiegel, neuer (Murmann) 1001.
Rohrzucker, Nachw. in Milch (Cayaux) 510. — roher, Verschlechterung beim Transport od. beim Lagern (Shorey) 454.
Rohtannine, Aschen (Alsop u. Yocum) 41.
Rohzucker, Raffination (Langen's Erben) 879*. — Verh. beim Lagern (Rydlewski) 1147.
Rosenöl (Flatau u. Labbé) 481. — bulgarisches (Flatau u. Labbé) 299. — Prüfung (Raikow) 384.
Rosindonfarbstoffe, Darst. (Aktienges. für Anilinfabr.) 586*.
Rosindulin (Kehrmann u. Locher) 1047.
Rosindulinfarbstoffe, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 587*. 588*.
Rosmarinöl für Denaturierungszwecke (Kayser) 217.
Rosmarinöl, Prüfung (Evers) 608.
Rosonaphtindon (Fischer u. Hepp) 1057.
Rostschutzmittel, Wertbest. (Treumann) 946.
Roßhaare, künstl. (Langbeck) 240*.
Rotlaufseuche, Erreger (Müller) 52.
Rubidiumozomolybdate (Muthmann u. Nagel) 536.
Rubidiumracemat, racemische Umwandlg. (Van't Hoff u. Müller) 856.
Rubidiumtitanalaun (Piccini) 537.
Rubidiumtrimolybdat (Muthmann u. Nagel) 536.
Rubidiumtrinitrid (Dennis, Benedict und Gill) 256.
Rübenharzsäure (Andrlík) 1224.
Rübennematode, Vernichtung (Marckwald) 739*.
Rübenproben d. Jahres 1898, Stickstoff- u. Aschegehalt (Herzfeld) 1223.
Rührapparate für Motor- u. Handbetrieb (Kaehler u. Martini) 954.
Rühreinrichtung (Walter) 241.
Rührvorrichtung mit Laboratoriumsturbine (Freyss) 953.
Rührwerk für Gärgefäße (v. Wechmar) 1040*.
Rumänit (Istrati) 732.
Ruthenodithionat (Antony u. Lucchesi) 963.
Ruthensulfat, Einw. v. SO_2 (Antony und Lucchesi) 962.
Rutil, Konst. (Hasselberg) 1068.

Salinolacetat (Fromm) 786.
Saccharimeter (Jobin) 1156.
Saccharin (List u. Stein) 331. — Wirkgg. (Bornstein) 119.

Saccharometer (Lohnstein) 991.
Saccharose, Nachw. im Wein (Papasogli) 991.
Sadebaumöl (Fromm) 786.
Sägemehl, Destillationsverfahren (Propfe) 80*.
Säure $C_8H_{14}O_2$ (Fromm) 786; $C_9H_{14}O_4$ (Wallach) 208; $C_{10}H_{18}O_2$ aus Geraniumöl (Flatau u. Labbé) 360; $C_{13}H_{15}NO_2$ (Plancher) 297. — quantitative Best. (de Jager) 394.
Säureamide, Darst. (Aschan) 1014.
Säurefarbstoffe aus benzylierten Metaamidophenolen, rote, Darst. (Bad. Anlin- u. Sodafabr.) 566*.
Säuren, aromatische, Jodierungsprodukte (Seidel) 477.
Säuren d. Benzolreihe, Verh. zu Na (Kunz-Krause) 973. — Esterifikation (Menschutkin) 183. — Geschmack u. Affinität (Kastle) 250. — Löslichkeit in Salzen anderer Säuren (Noyes u. Chapin) 1074. — Oxydation in Ggw. v. Eisen (Fenton) 16. — physiolog. Wirkg. (Loeb) 1271. — der Styrolreihe, Verh. zu Na (Kunz-Krause) 978. — Titrieren (Böttger) 674.
Säurevergiftung (Winterberg) 499.
Saffran (Kraemer) 825. — Best. des Farbstoffs (Dowzard) 1285.
Safran, Fälschung (Wauters) 613. — Vorrichtung zum Eligieren (Blümlein) 240*.
Safranin, Synthese (Jaubert) 200.
Safraninazofarbstoffe (Gassmann) 233.
Safranine, Konst. (Jaubert) 37.
Safrol (Moureu) 644.
Sahne, Best. v. Fett (Lézé) 391. — Siehe: Rahm.
Salazinsäure (Zopf) 39.
Salbenartige Massen, Best. d. Konsistenz (Kissling) 1001.
Salicylacetphenetidid, Darst. (Riedel) 952*.
Salicylaldehyd, Kondensation mit Säureamiden (Cebrian) 344.
Salicylaldehydderivat (Jacobson) 86.
Salicylaldehydnitrophenylhydrazon (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 290.
Salicylaldehydphenylhydrazon (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 290.
Salicylamidophenetol (Bolezzi) 976.
Salicylidenamidodiphenylamin (Bamberger, Büsdorf u. Sand) 290.
Salicylidenaminoazobenzol (Betti) 196.
Salicylphenitidin (Bolezzi) 976.
Salicylsäure (Traube) 334. — Einw. auf Acetonitril (Mathews) 858.
Salicylsäurephenylester (Michaelis u. Kerkhof) 823.
Salicylsaure Doppelsalze v. Metall u. Antipyrin (Schuyten) 704. 888.
Saligallol 553.
Saligenin, Bromierungsprodd. (Auwers u. Büttner) 1092.
Salit (Brauns) 1064.
Salmin (Kossel) 436.
Salol (Michalis u. Kerkhof) 823.
Saloloxychlorphosphin (Michaelis u. Kerkhof) 823.
Salolphosphinsäure (Michaelis u. Kerkhof 823.
Saloltetrachlorphosphin (Michaelis u. Kerkhof) 823.
Salpetersäure, Best. (Ackermann) 676. — Nachw. in Vergiftungsfällen (Vitali) 513. — neue Bestimmungsmethode (Bohlig) 871. — Rk. mit freiem Wasserstoff (Berthelot) 407. 1196; mit Phosphor (Montemartini) 625. — Wärmeentwickelung bei der Einw. v. W. (Berthelot) 169. — Zers. durch Wärme (Berthelot) 407. 1196.
Salpeterstickstoff, gebildet durch Erbsen (Beeson) 1107.
Salz, Gewinnung (Shedlock) 999*.
Salzablagerungen, oceanische, Bildungsverhältnisse (Van't Hoff u. Saunders) 556; (Van't Hoff u. Estreicher-Bozbierski) 790; (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 791.
Salzauswitterungen an Mauern (Van Erp) 960.
Salzbildung in alkoholischer Leg. (Tanatar u. Klimenko) 851.
Salze schwacher Säuren, Löslichkeit in stärkeren Säuren (Noyes u. Schwartz) 1074.
Salzlager, Stafsfurter (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 915.
Salzsäure, Elektrolyse (Haber u. Grinberg) 1157. 1233.
Salzsäurelösungen, konzentrierte, Dampfspannung (Allan) 164.
Salzwasserkühlrohrsysteme (Schmitz) 880*.
Samandarin (Faust) 1213.
Sammler, elektrische (Böcker) 880*; aus Celluloidlsg. (Marckwald) 461*; Träger für d. wirksame Masse (Harris u. Holland) 999*.
Sammlerelektroden, Darst. (Bary, Swiatsky u. Wettstein) 461*. — Formierung (Pollak) 616*.
Sammlerplatten, Bleigitter (Heil) 461*.
Sandelholzöl (Schimmel & Co.) 985.
Santalol, Best. (Dulière) 136.
Santonsäure, stickstoffhaltige Derivv. (Wedekind) 361.
Sassafrasöl (La Wall u. Pursel) 546.
Saturation (Weisberg) 1147.
Sauerstoff, Abscheidung aus d. atmosphärischen Luft (Kassner) 832. — Absorption durch Chromoxydulsalze (Berthelot) 409; durch Kaliumpyrogallat (Berthelot) 1217. — Bedeutung für die vitale Bewegung (Kühne) 220. — Best. in Gasgemischen (Berthelot) 1217; des in W. gelösten (Chlobin) 309. — Verbrennung in Ammoniak (Klages) 253.
Sauerstoffaufnahme d. Säugetiere (Rosenthal) 370.

Sauerstoffgas, Entwickelung bei Reduktionen (Meyer) 169.
Sauerstoffverbrauch d. Säugetiere (Rosenthal) 370.
Schachtofen (Neudecker) 79*; (Cramer) 80*
Schaumweine, Zus. (Kulisch) 282.
Scheidetrichter (Reik) 248.
Scheidewände, semipermeable, Natur (Mijers) 247.
Scheidezentrifuge (Basselart) 1228*.
Schiefsbaumwolle, chemische Beständigkeit (Dambergis) 1296.
Schilddrüse, Chemie des Jods (Tambach) 218. — jodhaltige Verbb., Darst. (Knoll & Co.) 462*. — Jodsubstanz (Blum) 1183.
Schlagmaschine zur Herst. durchlochter Steine (Müller) 999*.
Schlammfilter (Niehaus) 880*.
Schlangengift (Wehrmann) 738.
Schleimsäure (Winterstein) 279; (Bourquelot u. Hérissey) 537.
Schleuderapparat (Aktiebolaget Sep.) 1230*.
Schmalz, amerikanisch., Beurteilung (Voigtländer) 795. — Fälschung (Ambühl) 1062.
Schmelzverfahren, elektrisches (Patten) 738*.
Schmiedeeisen, Analyse (Murmann) 1282.
Schmiermittel für Glashähne (Phillips) 842.
Schmieröle (Chenevier) 1226. — Schmierfähigkeit (Weiss) 613.
Schneidevorrichtung (Manhattan Concentrator Comp.) 739*.
Schokolade, Best. d. Zuckers (Carles) 832. — Nachw. v. Gelatine (Onfroy) 509.
Schüttelapparat (Kachler u. Martini) 1154. — heizbarer (Karsten) 841.
Schütteltrichter (Posner) 1002.
Schwärze (Strobents u. Fried) 1109*.
Schwarzentwickler ES. (Reverdin) 1227.
Schwefel, angebliche Zers. (Alexander) 657. — Best. (Longi und Bonavia) 310); in Gasgemengen (Phillips) 902; in Kohle (Heath) 676; im Leuchtgas (Longi) 311. — Linienspektrum (Rancken) 1004. — — Molekulargew. (Aronstein u. Meihuizen) 1194. — Säuren, Einw. v. Kaliumpermanganat u. Natriumsuperoxyd (Longi u. Bonavia) 255. — Spektren (Eder u. Valenta) 246. — Vereinigung mit Wasserstoff (Konowaloff) 657. — Zerlegung durch Elektrolyse (Gross) 254.
Schwefelammonium, Ersatz in d. Analyse (Vogtherr) 827.
Schwefelblei, Verarbeitung (Ganelin) 789*.
Schwefeldampf, Farbe (Howe u. Hamner) 1114.
Schwefeldioxyd, Best. d. Zus. (George) 9.
Schwefelfarbstoffe (Buntrock) 786.
Schwefelhaltige organ. Verbb., Analyse (Longi) 1217.
Schwefelkohlenstoff, Einw. des Sauerstoffs (Berthelot) 171.
Schwefeloxychlorid, Ogier's (Knoll) 852.
Schwefelsäure, erhitzte, Dämpfe (Morris) 144. — gebundene, volum. Best. (Marboutin u. Molinié) 603. — konzentrierte, Zers. durch Quecksilber (Baskerville u. Miller) 89. — volum. Best. (Ruoss) 606.
Schwefelsalze (Stanek) 260.
Schwefelsilber, Einw. v. Wasserstoff (Pélabon) 329. — Verarbeitung (Ganelin) 789*.
Schwefelwasser von Sandefjord (Bödtker) 1072.
Schwefelwasserstoff, Best. (Feld) 868. — Ersatz in der Analyse (Vogtherr) 827; (Klein) 987. — Nachw. im Blute (Meyer) 1182. — Vork. in den natürl. Gasen v. Point Abino (Phillips) 902.
Schwefelwasserstoffapparat (Löndahl) 241.
Schwefelwasserstoffgas, Einw. auf verschiedene Metallsalze (Fiumi) 2.
Schweflige Säure, Best. (Feld) 868. — Nachw. u. Best. (Autenrieth u. Windaus) 377. — Nachw. in d. Waldluft (Wislicenus) 503. — Rk. mit Wasserstoff (Berthelot) 407. — Verbrennung (Berthelot) 171.
Schweinefett, Nachw. v. Baumwollsamenöl (Bömer) 647.
Schweineschmalz, Unters. 390.
Schweineseuche, Erreger (Müller) 52.
Scopolamin (Hesse) 215; (Gadamer) 664.
Sechsring (Menschutkin) 182.
Seide, Doppelbrechung (Panebianco) 736. — künstl., Darst. aus in Kupferoxydammoniak gelöster Cellulose (Pauly) 911*.
Seife, Analyse (Hefelmann u. Steiner) 142. — asbesthaltige (Jolles) 656*.
Seifenstücke, Darst. (Schönert) 1000*.
Seifenzerkleinerungsmaschine (Sieglin) 1000*.
Seitenketten, Einfl. auf die Eigenschaften d. Kohlenstoffverbb. (Menschutkin) 476.
Sekrete (Tschireh) 118; (Tschirch u. Halbey) 985.
Sekundäramylamin (Kursanoff) 478.
Sekundärelemente, Elektroden (Fabian) 461*.
Selen, Atomgew. u. Derivv. (Lenher) 657. — quantitative Best. mittels schwefelsauren Hydrazins (Jannasch u. Müller) 1035. — Trennung von Metallen (Jannasch) 1035; quantitative (Jannasch u. Müller) 1034; vom Tellur (Metzner) 960.
Selenhaltige Doppelsalze (Norris) 279.
Selenige Säure (Metzner) 959. — Reduktion durch Wasserstoff (Klages) 253.
Selenigsäuresulfat (Metzner) 959.
Selensäure, Darst. (Metzner) 328. — Trennung v. Schwefels. u. Phosphors. (Jannasch u. Heimann) 1034.
Selenwasserstoff, Dissociation (Pélabon) 621.
Sellerieöl, aromatische Bestandteile (Ciamician u. Silber) 581.

Semicarbazid, Kondensationsprodd. mit Chinonen (Thiele u. Barlow) 1089.
Semicarbazon (Tiemann) 102; (Derlon) 758; (Willstätter) 1137.
Semicarbazone, stereoisomere (Knoevenagel u. Goldsmith) 1051.
Semicarbazonsäure (Tiemann, Baeyer und Villiger) 926.
Senegawurzel (Kain) 824.
Senfmehl, Verfälschung (Griggi) 886.
Senföle aus d. Samen d. Cruciferen (Joergensen) 927.
Senfölessigsäure (Rizzo) 296.
Senfsamen, schwarzer und weißer, Probe (Lloyd) 944.
Septikämie, Ernährungsphysiologie (Voges u. Proskauer) 551.
Sericin (Panebianco) 736.
Seripterium (Panebianco) 736.
Seroarsenik 1142.
Seroguajakol 1142.
Serum mit Arsneikörpern 1141. — gegen Maul- u. Klauenseuche 1142.
Serumalbumin (Hopkins und Pinkus) 486. — Spaltung durch Pepsinverdauung (Umber) 495.
Serumglobulin, Spaltung durch Pepsinverdauung (Umber) 495.
Sesam (Hebebrand) 939.
Sesambutter (Sohn) 679.
Sesamkuchenfütterung, Einfl. auf Butter 1108.
Sesamöl, Nachw. im Olivenöl (Tortelli u. Ruggeri) 642. — Unters. (Jean) 584.
Sesamölreaktion (Sohn) 679.
Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Beckurts u. Troeger) 786.
Setzmaschine, hydraulische (Mayer) 76*.
Siebenringverbindung (Rupe und Roesler) 481.
Siebrost (Schwidtal) 616*.
Siebvorrichtung (Bansa) 462*.
Siebwalze (Güntter) 464*.
Siedepunktskurve für Benzol mit Alkohol (Thayer) 467.
Siedepunktsmethode, Landberger's (Walker u. Lumsden) 8. 406.
Siedepunktsreduktionstafeln (Fuchs) 953.
Siedepunktsregelmäßigkeiten isomerer Grenzverbb. (Menschutkin) 467.
Signallicht (Cordes) 591*.
Silber, Einw. d. Alkalichloride (Berthelot) 172. — kolloidales (Lottermoser und v. Meyer) 626.
Silber, reines, Darst. (Lenher) 657; (Pfeiffer) 1005; (Kuhn) 1006.
Silberamalgam (Ogg) 1078.
Silberdioxyd (Mulder) 267.
Silberdruckfarbe (Maitre) 1109*.
Silberoxybenzoxazin (Wheeler u. Barnes) 540.
Silberperoxynitrat (Mulder) 267.
Silberplumbit (Bullnheimer) 267.
Silberrückstände, Aufarbeitung (Vanino) 877.
Silberselenit, Darst. (Lenher) 657.
Silbersulfid (Stanek) 260.
Silbersulfophenat (Zanardi) 712.
Silicium, amorphes, Darst. (de Chalmot) 1145. — Best. im Stahl (Auchy) 506. — Spektrum (de Gramont) 322. — Zustand in d. Prodd. d. Eisenbearbeitung (Carnot u. Goutal) 88.
Silicowolframate (Wyrouboff) 90.
Silikatgesteine, Analyse (Hillebrand) 641.
Sinapolin (Rundqvist) 768.
Sitos (Cappelletti) 446.
Skorodit, künstl. (Metzke) 126.
Smaragd v. Nordcarolina (Pratt) 227.
Smithsonit, kobalthaltiger (Warren) 732.
Socaloïn (Tschirch und Pedersen) 118; (Tschirch) 212.
Sölvsbergit (Washington) 788.
Sorbose, biochem. Bildg. (Bertrand) 362.
Sorbosebakterium, Einw. auf Holzzucker (Bertrand) 444.
Speisefette, Unters. 890.
Speiseöle, Verfälschung (Jean) 584.
Spektralanalyse von nicht leitenden Mineralien (de Gramont) 164.
Spektren d. Gase (Van Aubel) 1160.
Sperma, mikrochem. Nachw. (Richter) 67.
Spermaflecken, Erkennung (Kippenberger) 675.
Sphaerophorin (Zopf) 39.
Sphaerophorsäure (Zopf) 39.
Spiritus aus Cellulose u. Holz (Simonsen) 144. — Darst. aus Sägespänen (Simonsen) 1148. — Reinigung durch Holzkohle (Glasenapp) 258. 515. — renaturierter, Nachw. in Spirituosen (Herzfeld) 133.
Spiritus aetheris nitrosi (Smith) 378.
Sprengpatrone (Boehm) 879*.
Sprengstoff als Ersatz von Sprengpulver (Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktienges.) 591*.
Sprengstoffe (Frank) 459*. — aus Melasse (Regensburger) 591*. — aus nitrierten Teerbestandteilen (Müller, Oberländer, Fuchs u. Gomperts) 687*.
Stärke, Bildg. in Gerste u. Malz (Grüß) 42. — Hydrolyse durch SS. (Johnson) 279. — lösliche (Wróblewski) 19; (Syniewski) 421.
Stärkemehl, Best. in Cerealien (Lintner) 644.
Stahl, Best. d. Phosphors (Mahon) 313. — Best. des Si (Auchy) 506. — Lösungstheorie (v. Jüptner) 854. 961. — Mikrostruktur, Härtungstheorien (Sauveur) 70. 71. 229.
Stalldünger, Erhaltung des Stickstoffes (Schneidewind) 223. — Nachwirkung (Maercker) 223. — Stickstoffwirkung (Maercker) 223.
Stallmist (Dehérain) 1105. — Abtötung d.

denitrifizierenden Mikroorganismen (Müller) 52.
Stannite (Weinland u. Gutmann) 882.
Stafsfurter Salzlager (Van't Hoff u. Saunders) 556; (Van't Hoff und Estreicher-Rozbierski) 790; (van't Hoff u. Meyerhoffer) 791.
Stearat d. Ba (Holzmann) 755.
Stearinsäure, Äthylester (Holzmann) 756. — Erstarrungspunkt (de Visser) 176.
Steine, Behandlung (Armstrong) 909*.
Steinnufs (Franze) 911*.
Stellungsisomerie (Frankland und Mac Crae) 17.
Stereochemie, Bedeutung für d. Physiologie (Fischer) 1177.
Stereoisomere, Gleichgeww. (Bancroft) 165.
Sterilisation pharmazeutischer Präparate u. Nahrungsmittel (Haefelin) 1142.
Sterilisierapparat (Salenius) 1099*.
Sterilisieren von Fll. (Ramstedt) 400*. — in d. Rezeptur (Wielen) 378. 554. 825.
Sterilisiergefäfse, Verschlufs (Brückmann) 656*.
Stickoxyd, Absorption durch Ferrosalze (Thomas) 82. — Reduktion durch Kupfer (Gray) 792.
Stickoxydul aus Harnstoff (Rayleigh) 882.
Stickstoff, asymmetrischer (Ladenburg) 214. — Atomgew. (Vèzes) 256. — aus Harnstoff, Unreinheit (Rayleigh) 881. — Best. im Harnstoff (Moreigne) 793. — Best. nach Kjeldahl (Atterberg) 812. — Best. in organ. Körpern (de Böhtlingk) 132. — für die Düngung aus einheimischen Quellen (König) 938. — Spektrochemie (Brühl) 168. 257.
Stickstoffmetalle (Curtius u. Rissom) 1239.
Stickstoffwasserstoff (Curtius und Rissom) 1238.
Stickstoffwasserstoffsäure, Salze (Dennis, Benedict u. Gill) 256. — Salze einiger organ. Basen (Pommerehne) 1134.
Stictinsäure (Hesse) 492.
Stilbazoniumverbindungen, Konst. (Kehrmann u. Natcheff) 1046.
Stilben (v. Pechmann) 1172.
Stoffwechsel nach Thymusnahrung (Cohn) 725. — Rolle der Leber (Salaskin) 724.
Strafsenstaub, düngende Materie (Casali) 1106.
Strom, elektrischer, Leitung in gemischten Salzlsgg. (Hoffmeister; Jahn) 1159.
Strontian, Brennen (Herzfeld u. Stiepel) 1179.
Strontium, äthylschwefelsaures, Krystallform (Eppler) 731. — methylpyrazolcarbonsaures, Krystallform (Eppler) 731. — nitrotetronsaures, Krystallform (Eppler) 731. — salpetrigsaures, Krystallform (Eppler) 731. — wasserfreies Sulfid, Krystallisation (Mourlot) 853.
Strontiumamalgam (Kerp) 534.
Strontiumchlorid, Krystallform (Eppler) 731.
Strontiumformiat (Plathan) 1009.
Strontiumhydroxyd, Krystallform (Eppler) 730.
Strontiumkobaltinitrit (Rosenheim u. Koppel) 264.
Strontiumorthosulfoantimonit (Pouget) 329.
Strontiumpyrosulfoantimonit (Pouget) 329.
Strontiumsulfid, phosphoreszierende Gemische (Mourelo) 85.
Strontiumsulfide, phosphoreszierende (Mourelo) 626. 749.
Strontiumtrinitrid (Dennis, Benedict und Gill) 256.
Strophantidin (Kohn u. Kulisch) 1030.
Strophantin (Kohn u. Kulisch) 1029.
Strukturisomerie bei anorg. Verbb. (Sabanejeff) 881.
Strychnidin (Tafel) 718. — Farbenrkk. (Tafel) 719. — physiol. Wrkg. (Tafel) 720.
Strychnidinjodmethylat (Tafel) 720.
Strychnin 659; (Tafel) 718. — neutrales traubensaures (Ladenburg u. Doctor) 784. — Reduktion (Tafel) 719. — stickstoffwasserstoffsaures (Pommerehne) 1134.
Strychninacetophenon (Schmidt) 631.
Strychninheptajodid (Prescott und Gordin) 861.
Strychninsäure, Reduktionsverss. (Tafel) 721.
Strychnolin (Tafel) 718.
Studien, gemischte (Groshans) 322.
Sturin (Kossel) 436.
Suberancarbonsäure (Buchner u. Jacobi) 752; (Buchner) 753.
Suberencarbonsäure (Willstätter) 1137.
Suberencarbonsäureamid (Buchner u. Jacobi) 752.
Suberencarbonsäuredibromid (Buchner u. Jacobi) 752.
Süfsstoffe, künstl., Best. in Nahrungsmitteln (Herzfeld u. Wolf) 395.
Süfswein, Analyse (Fresenius) 1288. — polarimetrische Unterss. (Borntträger) 140.
Süfsweinanalyse (Glaser) 650; (v. Raumer) 685.
Sulfaminbenzoësäurephenylester (List und Stein) 333.
Sulfaminsäuren, freie aromatische (Paal) 195.
Sulfanilsäure, Einw. auf Chloranil (Imbert u. Pagès) 426.
Sulfate, Nachw. (Browning u. Howe) 1031.
Sulfidbildung, interessante (Wolfmann) 172.
Sulfide, Best. (Feld) 869. — Nachw. (Browning u. Howe) 1031.
Sulfitablauge, Abscheidung d. org. Körper (Goldschmidt) 616*.
Sulfite, Best. (Feld) 869. — Nachw. (Browning u. Howe) 1031.
Sulfitstoff, Abfallauge (Harpf) 1293. 1294
Sulfoantimonite d. Erdalkalimetalle (Pouget) 329.
Sulfoazobenzoësäure (Loeb) 810.
Sulfobenzid (Marckwald u. Frahne) 489.

Sulfobenzimid, unsymmetrisches (Mathews) 858.
Sulfobenzoësäure, Dichloride (List u. Stein) 332. — Einw. auf Acetonitril (Mathews) 858. — isomere Chloride (List u. Stein) 331.
Sulfobenzoësäureanil (List u. Stein) 331.
Sulfobenzoësäurediphenylester (List und Stein) 332.
Sulfocinchen (Koenigs u. Hoeppner) 1185.
Sulfonal, gerichtliche Chemie (Kippenberger) 1037.
Sulfonsäuren, aliphatische (Kohler) 1009.
Sulfonsäurepropionaldehyd (Marckwald u. Frahne) 490.
Sulfonverbindungen, neue (Brugnatelli) 687.
Sulfostannate (Stanek) 260.
Sultone (Marckwald u. Frahne) 488.
Sumach, Verfälschung (Spica) 606.
Sumpfgas, Best. in Ausziehwetterströmen v. Kohlengruben (Jeller) 805.
Superphosphate, Analyse (Zecchini) 182.
Symmetrie (Barlow) 224.
Syndiazocyanide (Hantzsch) 779.
Syphilis, Jodtherapie (Zuelser) 803.
System aus drei Komponenten (Carveth) 166. — periodisches (Locke) 578. — periodisches, neues (Salomon) 164.

Tabak, Best. d. Nikotins (Hefelmann) 562. — nikotinfreier (Schliebs & Co.) 910*.
Tafelhonig, Darst. (Gühler) 864.
Takadiastase (Wróblewski) 50; (Stone u. Wright) 895.
Tanacetogensäure (Fromm) 786.
Tannalbin (Wesenberg) 376.
Tannigen (Wesenberg) 376.
Tannin, Asche (Alsop u. Yocum) 41. — assimilierbares, Best. (Jean) 140. 644. — Best. (Vignon) 797. — Best. in Eichenrinden (Borel und de Blonay) 796. — Kondensationsprod. mit Chloral (Farbenfabriken) 744*. — Titration (Jean) 140. 644.
Tannoform (Wesenberg) 376.
Tannoide (Kunz-Krause) 1043. — Farben- u. Fällungsrkk. (Kunz-Krause) 945.
Tannopin (Wesenberg) 376.
Tarlasan (Ambühl) 1063.
Tartronsäure, Affinitätskonstanten (Skinner) 17. 277.
Tautomere Formenpaare (Schiff) 192.
Tautomerie (List u. Stein) 331.
Tautomerieproblem (Knorr) 164.
Teer, Destillationsverf. (Propfe) 80*.
Teerfarbenchemie, Neuerungen (Buntrock) 736.
Teerfarbstoffe, Nachw. v. Arsen (Filsinger) 884.
Teleskop-Filterrohr (Morschhäuser) 615*.
Tellur, Anwesenheit in d. Eruptionsprodd. d. Insel Vulkano (Cossa) 750. — Atomgew. (Metzner) 255; (Wilde) 1194. — quantitative Best. mittels schwefelsaurer Hydrazins (Jannasch u. Müller) 1035. — quantitative Trennung (Jannasch und Müller) 1034. — Stellung in d. periodischen System (Wilde) 1194. — Trennung von Metallen (Jannasch) 1035. — Trennung vom Selen (Metzner) 960.
Tellurdichlorid (Metzner) 959.
Tellurerze, Unters. (Fulton) 733.
Telluroxyfluoride (Metzner) 959.
Tellurphosphordoppelchlorid (Metzner) 959.
Tellursäure (Metzner) 959. — Trennung v. Schwefels. und Phosphors. (Jannasch u. Heimann) 1034.
Tellurseleniat (Metzner) 960.
Tellursulfat (Metzner) 960.
Tellurtellurat (Metzner) 960.
Temperaturen, hohe, Erzeugung (Goldschmidt) 84. — Messung (Van Aubel) 1158.
Temperofen (Schnee) 653*.
Temperstahlgegenstände, gegossene, Darst. (Walraud u. Legénisel) 909*.
Terpene (Wallach) 204. 205. 206. 1053; (Lowry) 432. — monocyklische, Überführung in d. zugehörigen Benzolderivv. (Baeyer u. Villiger) 298. 925. — Konst. (Slawinski) 543.
Terpenreihe, Ortsbest. (Baeyer) 298. 925.
Terpentinöl, Prüfung (Evers) 608. — photochemische Wirkung (Sperber) 1292.
Terpenylformiat (Stephan) 823.
Terpineol (Stephan) 823.
Terpinolen (Stephan) 823.
Tetanustoxin in Leukocyten (Metchnikoff) 59.
Tetraäthylammonium (Strömholm) 971.
Tetraäthylammoniumchlorid (Strömholm) 972.
Tetraäthylchinon (Jannasch u. Bartels) 423.
Tetraäthylresorcin (Henrich) 771.
Tetrabromaceton (Lederer) 742*.
Tetrabromcykloheptencarbonsäure (Buchner u. Lingg) 758.
Tetrabromdibenzaldiäthylketon (Vorländer u. Wilcke) 478.
Tetrabromdioxydimesityläther (Auwers u. Allendorff) 1023.
Tetrabromgeranylphtalsäureester (Flatau u. Labbé) 800.
Tetrabromguajakol (Jackson und Torrey) 188.
Tetrabromhydrazidicarbonanilid (Curtius u. Burkhardt) 1128. 1130.
Tetrabromobisdiäthylsulfidzinn (Werner u. Pfeiffer) 282.
Tetrabromobisdiisoamylsulfidzinn (Werner u. Pfeiffer) 282.
Tetrabromobisdimethylsulfidzinn (Werner u. Pfeiffer) 282.
Tetrabromodipyridinzinn (Werner und Pfeiffer) 282.
Tetrabromparaxylol (Markownikoff) 577.
Tetrabrompropan (Mouneyrat) 596. 963.

Tetrabromtetramethyldioxystilben (Auwers u. Allendorff) 1022.
Tetracetylschleimsäurediäthylester (Skraup) 963.
Tetrachloräthan (Mouneyrat) 272.
Tetrachloramidodiphenylamin (Jacobson) 36.
Tetrachlorchinonphenylimid (Jacobson) 36.
Tetrachlordimethentetroxan (Pinner) 760.
Tetrachlordimethentrioxin (Pinner) 760.
Tetrachlordimethyltetroxan (Pinner) 760.
Tetrachlordimethyltrioxin (Pinner) 760.
Tetrachlordiphenylamin (Jacobson) 36.
Tetrachlordiphenylnitrosamin (Jacobson) 36.
Tetrachlorobisdiäthylsulfidzinn (Werner u. Pfeiffer) 282.
Tetrachlorobisdiisoamylzinn (Werner und Pfeiffer) 282.
Tetrachlorobisdimethylsulfidzinn (Werner u. Pfeiffer) 282.
Tetrachlorodipyridinzinn (Werner und Pfeiffer) 282.
Tetrachloroxydiphenylamin (Jacobson) 36.
Tetrahydrobenzol (Markownikoff) 579.
Tetrahydrochinaldin (Stoermer u. Dragendorff) 1097.
Tetrahydrochinolin (Widera) 819.
Tetrahydrochinolin (Stoermer u. Dragendorff) 1096.
Tetrahydroeucavon (Baeyer u. Villiger) 926.
Tetrahydroeucarvonsemicarbazon (Baeyer u. Villiger) 926.
Tetrahydrofurandibenzoësäure (Gabriel u. Eschenbach) 282.
Tetrahydroisochinolin (Delépine) 111.
Tetrahydrooxazol, Diketone v. d. Phenylurethanen einiger Oxyss. (Lambling) 480. 860.
Tetrahydropapaverin (Goldschmiedt) 784.
Tetrahydropapaverin, Spaltung (Pope und Peachey) 115.
Tetrahydropapaverinbromcamphersulfonat (Pope u. Peachey) 116.
Tetrahydropapaverolin (Goldschmiedt) 784.
Tetrahydrophenylnaphtenon (Goldschmiedt u. Knoepfee) 980.
Tetrahydropyronverbindungen (Petrenko-Kritschenko) 278.
Tetrahydrostrychnin (Tafel) 718. 719.
Tetrahydrotoluchinolin (Stoermer u. Dragendorff) 1097.
Tetrajodtheoromin (François) 66.
Tetramethyläthylennitrosochlorid (Brühl) 168.
Tetramethylapionol (Boeris) 629.
Tetramethyldiamidobenzophenon, Derivv. (Grimaux) 481.
Tetramethyldiaminobenzophenonchlorjodid (Samtleben) 33.
Tetramethyldihydrochinolin (Piccinini) 542.
Tetramethyldipyridyl (Huth) 819*.
Tetramethylendicarbonsäure (Haworth u. Perkin jr.) 29.
Tetramethylglutarsäure, Synthese (Blaise) 415.
Tetramethyloxyglutarsäure (Blaise) 416; (Michailenko) 885.
Tetramethyloxyglutarsäureester (Blaise) 416.
Tetranitrodibutylxylyldinitrosacyl (Baur-Turgau) 184.
Tetranitromethyldiphenylamin (Nietzki u. Raillard) 294.
Tetranitrotetraphenylmethan (Gomberg) 1131.
Tetraoxyanhydrobisdiketohydrinden (Landau) 779.
Tetraphenylbenzol (Lehmann) 921. 922.
Tetraphenylbutan, symmetrisches (Cohn) 284.
Tetraphenylcyklopentadiën (Carpenter) 924.
Tetraphenylcyklopentan (Carpenter) 923.
Tetraphenylcyklopentandiol (Carpenter) 924.
Tetraphenyldihydroxydihydrobenzol (Lehmann) 922.
Tetraphenylmethan (Gomberg) 1131.
Tetraphenylpyridin (Carpenter) 924.
Tetrazodianisylchlorid, Einw. v. Methyl- u. Äthylcyanacetat (Favrel) 479.
Tetrazodiphenyldicarbonsäure (Bülow und v. Reden) 1207. — Disazofarbstoffe (Bülow u. v. Reden) 1208.
Tetrazodiphenyltetrazoditolyl, Einw. von Methyl- u. Äthylcyanacetat (Favrel) 479.
Tetrazol, Azo- u. Hydrazoverbb. (Thiele) 1259.
Tetrazolazocarbonsamid (Thiele) 1260.
Tetrazolazocarbonsäure (Thiele) 1260.
Tetrazolazodimethylanilin (Thiele) 1260.
Tetrazoliumbasen (Wedekind und Stauwe) 340.
Tetrazylhydrazin (Thiele) 1260.
Tetrazylsemicarbazid (Thiele) 1260.
Tetrinsäure (Conrad u. Gast) 1244.
Tetronsäure (Erlenmeyer jr. u. Lux) 808.
Tetroxychinon (Kehrmann u. Duret) 1020.
Tetruret (Thiele u. Uhlfelder) 1247.
Thalleïochinreaktion (Polacci) 1221.
Thalliumsulfid (Stanek) 260.
Thee, billige Sorten (Zolcinski u. Smirnow) 376. — flüchtige, aromatische Bestandteile, Wrkg. (Lehmann u. Tendlau) 372.
Theeöl (Lehmann u. Tendlau) 372.
Theobromin (Schweitzer) 217; (Fischer u. Ach) 769; (Boehringer u. Sne.) 1191*. 1192*. — Darst. (Boehringer u. Söhne) 528*. — Homologe (Brunner) 474. — neues Oxydationsprod. (Clemm) 280. — Probe auf Reinheit (François) 66. — Trennung u. Bestimmung (Brunner und Leins) 512.
Thermische Wrkgg. unter dem Einfl. von starkem Druck (Warren) 8.
Thermochemie, Chinonoxime (Valeur) 287.
Thermometer, neuer Fixpunkt (Meyerhoffer u. Saunders) 1158.

Thermophilus aquatilis (Oprescu) 929.
Thermoregulator (Van't Hoff und Meyerhoffer) 915.
Thermosäule (The Cor Thermo-Electric Comp.) 77*.
Thiazinfarbstoffe (Buntrock) 736.
Thioäthylenglykol (Konowaloff) 862.
Thiodiglykolsäureanilid (Rizzo) 296.
Thioglykolsäureanilid (Rizzo) 296.
Thioharnstoffe, allylsubstituierte (Rundqvist) 766.
Thiokol (Barell) 477.
Thionylamidodinaphtylamin (Francke) 809.
Thionylamidodiphenylamin (Francke) 809.
Thionylamidomethylanilin (Francke) 808.
Thionylamidomethylbenzylanilin (Francke) 809.
Thionylaminodiäthylanilin (Francke) 809.
Thiophen, Quecksilberverb. (Dimroth) 812.
Thiophenoxylphenphosphazin (Autenrieth u. Hildebrand) 29.
Thiosalicylsäure (List u. Stein) 332. 333.
Thiosinamindicyanid (Rundqvist) 766.
Thiosulfate, Best. (Feld) 870. — Nachw. (Browning u. Howe) 1031. — Reduktion zu Sulfiten (Weinland u. Gutmann) 882.
Thioverbindungen, Synthese (Konowaloff) 861.
Thomasmehl, Analyse (Maercker) 872. — citratunlöslicher Rest (Passon) 62.
Thomasschlackenmehl, Düngungsversuche (Sempolowski) 502.
Thon, Platten (Wernicke) 999*.
Thonerde, Fällung (Brearley) 506.
Thonwaren, gebrannte, organ. Substanz (Meldrum) 1145. — mit schaumartiger Oberfläche (Gerlach) 740*. — Verzierungen durch Reservage (Schiller Sohn) 80*.
Thorerde, Gewinnung (Wyrouboff u. Verneuil) 833. — Trennung von d. übrigen seltenen Erden (Brauner) 659*.
Thuringit, Beziehungen zum Chlorit (Dalmer) 126.
Thymochinonderivate, Krystallformen (Stroesco) 270.
Thymoform 553.
Thymotinaldehyd (Gattermann u. Berchelmann) 427.
Thyroglandin (Stanford) 1140.
Tiegel neuer (Murmann) 1001.
Tinguaït (Washington) 788.
Titansesquioxyd, Alaune (Piccini) 536.
Toiletteseife (Ambühl) 1068.
Tolbenzanishydroxylamin, Krystallform (Tietze) 1080.
Tolhydrylamin (Gattermann und Schnitzspahn) 427.
Toluchinonoxim (Kehrmann u. Grab) 1262.
Toluhydrochinonderivate, Krystallformen (Stroesco) 270.
Toluidin, Dampfspannung (Kahlbaum) 621. — Diphenaminverbb. (Eibner) 1100. — Doppelhaloide mit Zink (Base) 1045; mit Zinn (Slagle) 1044. — organische Quecksilberverbb. (Pesci) 546.
Toluidinchlorhydrat, Quecksilberdoppelchloride (Swan) 1044.
Toluidoacetamid, Benzalverbb. (Sieber) 1255.
Toluidoacetonitril (Sieber) 1255.
Toluidoessigsäure (Sieber) 1255.
Toluidomalonsäureäthylester (Blank) 413.
Tolunitrilkupferchlorür (Rabaut) 859.
Toluol, Chlorsubstitutionsprodd., Darst. (Soc. chim. des Usines du Rhône etc.) 800*. — Dampfspannung (Kahlbaum) 621. — Fluorderivv. (Swarts) 26. — Sulfochloride, Darst. (Soc. chim. des Usines du Rhône) 749*.
Toluolazobenzoësäure (Loeb) 810.
Toluolazophenol (Hewitt, Moore und Pitt) 809.
Toluoxynaphtazindisulfosäure (Hantower u. Täuber) 815.
Toluylacetonitril (Seidel) 1201.
Toluylsäuredihydrobromid (Buchner) 753.
Tolylazimidobenzoësäure (Ullmann) 346.
Tolylazimidonaphtalin (Ullmann) 346.
Tolylazimidotoluol (Ullmann) 346.
Tolylazocarbamid (Young u. Stockwell) 199.
Tolylformazylbenzole (Wedekind u. Stauwe) 841.
Tolylhydroxylamin (Haber) 635.
Tolylimidoisoxazolin (Seidel) 1203.
Tolylindigo (Blank) 413.
Tolylindoxylsäureäthylester (Blank) 413.
Tolylisoxazolon (Seidel) 1203.
Tolylnaphtylamin, Alkohol (Kalle & Co.) 695*.
Tolylrhodamin, Darst. (Bad. Anilin- und Sodafabr.) 317*.
Tolylrhodolderivate, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 317*.
Tolylsemicarbazid (Young und Stockwell) 199.
Tolylsulfonäthylanilid (Brugnatelli) 638.
Tolylsulfonmethylanilid (Brugnatelli) 638.
Tolylsulton (Marckwald u. Frahne) 489.
Torf, Darst. reiner Fasern (Industrie für C. Geige's gesetzlich etc.) 240*. — Entwässern (Schöning) 740*. — Verkohlen (Vilén) 741*.
Torfarten, Analysen (Tacke u. Tollens) 501.
Torfgewinnungsmaschine (Karnat) 909*.
Torfmelassen, Zus. (Hanamann) 1290.
Torfpresse (Schöning) 740*.
Totalreflexionsapparate (Leiss) 1153.
Toxigenon (Kiliani) 1133.
Toxine, Einfl. d. Organismus (Metchnikoff) 59.
Toxoid (Ehrlich) 930.
Toxophor (Ehrlich) 930.
Trauben, gekupferte, Translokation des Kupfers beim Keltern (Hoffmann) 148.
Traubensaft, Haltbarmachen (Graeger) 910*. — der salzreichen Gegenden der Provinz Oran (Bonjean) 56.

Traubenweine, russische (Wolpjean) 231.
Traubenzucker, Best. (Riegler) 648. — Nachw. im Harn (Fröhlich) 66. — titrimetrische Best. (Lehmann) 394.
Triacetonalkadiamin, Darst. (Chem. Fabr. auf Aktien) 951*.
Triacetonamin, Darst. eines Riechstoffes (Chem. Fabr. auf Aktien) 157*.
Triacetondiamin, Darst. (Chem. Fabr. auf Aktien) 951*; eines Riechstoffes (Chem. Fabr. auf Aktien) 157*.
Triacetonmannit, Krystallform (Tietze) 1081.
Triacetonylamin (Matthaiopoulos) 1012.
Triacetyldiaminophenol (Kehrmann und Bahatrian) 1016.
Triacetylpyrogallol (Einhorn u. Hollandt) 425.
Triacetyltrioxyphenylaposafranon (Kehrmann u. Duret) 1021.
Triäthylaminoxyd (Hantzsch u. Hilland) 762.
Triäthylkyanitin (Troeger u. Hornung) 295.
Triäthylsulfin (Strömholm) 971.
Triäthylsulfinbromid (Strömholm) 971.
Triamidomesitylen (Weidel u. Wenzel) 539.
Triamidotrimethylbenzol (Weidel u. Wenzel) 539.
Triaminotoluol (Weidel) 538.
Triammoncuprosammoniumsulfocyanat (Richards u. Merigold) 535.
Triazin, symmetrisches, Derivv. (Troeger u. Hornung) 295.
Triazol, Derivv. (Thiele u. Manchot) 1257.
Triazolazodimethylanilin (Thiele u. Manchot) 1259.
Triazoldicarbonsäure (Michael, Luehn und Higbee) 197. 199.
Triazylhydrazin (Manchot) 1050.
Tribenzoylamidoorcin (Henrich) 974.
Tribenzoylerythrit (Einhorn u. Hollandt) 425.
Tribenzoylgallussäure (Einhorn u. Hollandt) 425.
Tribenzoylgallussäuremethylester (Einhorn u. Hollandt) 426.
Tribenzoylglycerin (Einhorn und Hollandt) 425.
Tribenzoylmethylphloroglucin (Boehm) 919.
Tribenzoylpyrogallol (Einhorn u. Hollandt) 425.
Tribenzoyltrichlorbarbaloin (Léger) 582.
Tribromacetanilid, Einw. v. Salpetersäure (Bentley) 292.
Tribromäthylen (Elbs u. Newmann) 1062.
Tribromäthylphtalimid (Sachs) 86.
Tribromanhydrooxyxylylalkohol (Auwers u. Van de Rovaart) 1024.
Tribrombarbaloin (Léger) 582.
Tribrombenzoldiazoniumrhodanid (Hirsch) 23.
Tribromcycloheptanmethylsäure (Buchner) 753.
Tribromdiazoniumbromid (Hantzsch) 779.
Tribromhydrin, Einw. v. Brom (Mouneyrat) 963.
Tribromisobarbaloin (Léger) 582.
Tribromnitrolepidin (Koenigs) 1136.
Tribromoxyxylylanilin (Auwers u. Van de Rovaart) 1024.
Tribromoxyxylylbromid (Auwers u. Van de Rovaart) 1024.
Tribromoxyxylylmethyläther (Auwers und Van de Rovaart) 1024.
Tribromoxyxylylpiperidin (Auwers u. Van de Rovaart) 1024.
Tribromphenol (Auwers u. Büttner) 1092.
Tribromphenolbrom (Auwers und Büttner) 1092.
Tribrompropan (Konowaloff) 362; (Mouneyrat) 596. — Einw. von Brom (Mouneyrat) 963.
Tribrompropionaldehyd (Piloty und Stock) 178.
Tribrompseudocumenol, isomeres (Auwers u. Sheldon) 783.
Tribromtrijodbenzol (Istrati) 972.
Tribromxylenol (Auwers und Ercklents) 1025; (Auwers u. Rapp) 1198.
Trichloräthylidenchlordiphenamin (Eibner) 1101.
Trichloräthylidendichlordiphenamin (Eibner) 1101.
Trichloräthylidendiphenamin (Eibner) 1099. 1101.
Trichloräthylidenditolamin (Eibner) 1101.
Trichloräthylidennitrodiphenamin (Eibner) 1101.
Trichlorbarbaloin (Léger) 582.
Trichloressigester (Brunner u. Eiermann) 200.
Trichlorisobarbaloin (Léger) 582.
Trichlormilchsäureesterphenylurethan (Lambling) 431. — Diketonderiv. (Lambling) 480.
Trichlormilchsäurenitrilphenylurethan (Lambling) 431.
Trichlorphenylsulfophosphat (Autenrieth u. Hildebrand) 28.
Trichlorpurin (Fischer) 1174. — Darstell. (Boehringer u. Söhne) 693*.
Trichlortriacetylbarbaloin (Léger) 582.
Trichlortribromäthan (Mouneyrat) 272.
Triebkraft, Erzeugung (Guattari) 75*.
Trifluortoluidin (Swarts) 26.
Trifluortolunitril (Swarts) 26.
Trifluortoluol (Swarts) 26.
Trifluortoluylsäure (Swarts) 26.
Trikresolamin 58.
Trimesinsäure (Blaise) 416; (Reformatsky) 473.
Trimesinsäurester, Synthese (Reformatsky) 472.
Trimetaphosphorsäure (Tanatar) 257.
Trimethylacetonylammoniumbromid (Brendler u. Tafel) 1247.
Trimethylacetonylammoniumchlorid (Schmidt) 630; (Furnée) 631.

Trimethylacetophenylammoniumbromid (Schmidt) 680.
Trimethylacetylamidobenzimidazol (Pinnow u. Matcovich) 1120.
Trimethylacetylaminobenzimidazol (Pinnow u. Matcovich) 1121.
Trimethyläthylen (Ipatiew) 661.
Trimethylamin (Hantzsch u. Hilland) 762.
Trimethylaminobenzimidazol (Pinnow und Matcovich) 1120.
Trimethylaminoxyd (Hantzsch u. Hilland) 762.
Trimethylaminsalze, selenhaltige (Norris) 280.
Trimethylammoniumbromid (Brendler und Tafel) 1247.
Trimethylbenzimidazolazonaphtylamin (Pinnow u. Matcovich) 1121.
Trimethylcarbinolphenylurethan (Lambling) 860.
Trimethylchinazolon (Bamberger u. Weiler) 1266.
Trimethylcyclopenten (Blanc) 598.
Trimethyldihydrochinolin (Piccinini) 542; (Plancher u. Betinelli) 548; (Piccinini) 714.
Trimethyldihydroisoxazol (Harries u. Jablonski) 180.
Trimethyldiketotetrahydropyridin (Conrad u. Gast) 177.
Trimethylenbromid, Dampfspannung (Kahlbaum) 621.
Trimethylenoldipiperidin (André) 353.
Trimethylenpiperidin (André) 353.
Trimethylenpiperidinhydrat (André) 353.
Trimethylglutarsäure (Auwers) 758.
Trimethylindolenin (Plancher) 297. — Jodmethylat (Brunner) 781.
Trimethylindolin (Plancher) 297.
Trimethylmethylenindolin (Plancher) 297.
Trimethyloxyammoniumchlorid (Hantzsch u. Hilland) 762.
Trimethyloxyammoniumhydroxyd (Hantzsch u. Hilland) 762.
Trimethyloxyketodihydropyridin (Conrad u. Gast) 177.
Trimethylphenylammoniumdichlorjodid (Samtleben) 33.
Trimethylphenylammoniumchlorid (Hantzsch) 780.
Trimethylphenylammoniumperjodid (Samtleben) 33.
Trimethylphenylammoniumsalze (Tafel) 34.
Trimethylphloroglucin (Weidel u. Wenzel) 539; (Boehm) 919.
Trimethylpropan, Gewinnung (Kondakoff) 770.
Trimethylsulfin (Strömholm) 970.
Trinatriumorthomonothioarseniat (Mac Cay) 1197.
Trinitroaminodiphenylamin (Jaubert) 37.
Trinitroapophenosafranin (Jaubert) 39.
Trinitrodimethylphenosafraninchlorid (Jaubert) 38.
Trinitrodiphenylamin (Stoermer und Hoffmann) 1096.
Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydrat (Nietzki u. Raillard) 294.
Trinitrofluoran (Meyer u. Friedländ) 335.
Trinitronaphtol (Kehrmann u. Haberkant) 1059.
Trinitrophenosafranin (Jaubert) 38.
Trinitrophenylacetat (Heinke) 197.
Trinitrophenylnatriumsuperoxyd, Darstell. (Voswinkel) 160*.
Trinitrostrychol (Tafel) 721.
Trinkbranntweine, Zus. (Windisch) 516.
Trinkwässer, Best. d. Alkalinität (Cavalli) 309. — welche Bleiröhren durchlaufen haben (Antony) 932.
Trinkwasser, Desinfektion durch Na_2O_2 (Blats) 1028. — Enteisenung (van der Pluijin) 55. — Reinigung (Guichard) 446.
Trioxäthylamin (Knorr) 523*.
Trioxymethylaposafranon (Kehrmann und Duret) 1021.
Trioxynaphtalintriacetat (Thiele) 32.
Trioxyphenylaposafranon (Kehrmann und Duret) 1020.
Triphenylbrommethan, Perjodid (Gomberg) 1132.
Triphenylcarbonsäuretetrazoliumjodid (Wedekind u. Stauwe) 341.
Triphenylcyanpyrazol (Seidel) 1203.
Triphenylcyklopentadien (Newmann) 924.
Triphenylcyklopentan (Newmann) 924.
Triphenylcyklopentandiol (Newmann) 924.
Triphenylfluoranolacetat (Tiele) 32.
Triphenylmethan (Mouneyrat) 423. — Hydrazo- u. Azoderivv. (Gomberg und Campbell) 1131.
Triphenylmethanazobenzol (Gomberg) 1131.
Triphenylmethanfarbstoffe, rote, Darstell. (Ville) 948*.
Triphenylpropan, symmetrisches (Cohn) 284.
Triphenylpyrazol (Seidel) 1203.
Triphenylpyrazolcarbonsäure (Seidel) 1203.
Triphenylpyridin (Newmann) 925.
Triphenylsulfophosphat (Autenrieth und Hildbrand) 27.
Triphenyltetrahydropyrazin (Gabriel und Eschenbach) 283.
Triphenyltetrahydropyron (Goldschmiedt u. Knöpfer) 979.
Trirhodanbenzoldiazoniumrhodanid (Hirsch 23.
Trisazofarbstoffe, Darst. aus Dioxynaphtalinsulfos. S. (Farbwerke) 319*. — direkt färbende, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 318*.
Trithioacetylkyanidin (Troeger u. Hornung) 295.
Tritotoxine (Ehrlich) 930.
Trockenapparat (Müller) 242.
Trockencylinder (Jagenburg) 738*.
Trockenhaus (Bergström) 738*.

Trockenkästen für konstante Temperaturen (Kaehler u. Martini) 954.
Trockenofen (Heinrich) 909*; (Lehmann) 998*.
Trockenrohr (Harcourt) 953.
Trockenschrank (Huber) 462*.
Trockentrommel (Diehl) 728*.
Trockenturm (Maschinenbauanstalt Humboldt) 614*.
Trockenvorrichtung (Jagenburg) 738*.
Trocknen (Olschewsky) 461*.
Trommelfilter, drehbares (Florack) 998*.
Tropan (Willstätter) 355.
Tropanon (Willstätter) 355.
Tropen (Willstätter) 355.
Tropidin (Willstätter) 355.
Tropilen (Willstätter) 355.
Tropiliden (Willstätter) 355.
Tropilidencarbonsäuren (Willstätter) 356. 1137.
Tropin (Willstätter) 354; (Van Son) 665. 889.
Tropin-Betaïn (Van Son) 889.
Tropin-Cholin (Van Son) 889.
Tropingruppe, Ketone (Willstätter) 435.
Tropinon (Willstätter) 354.
Tropinpinakon (Willstätter) 435.
Tropinsäure (Willstätter) 354. 356.
Tropinsäureesterjodmethylat (Willstätter) 354.
Tropon (Straufs) 302. — Zus. (König) 1278.
Tropylamindithiocarbamat (Willstätter und Müller) 113.
Tropylamine (Willstätter u. Müller) 112.
Tropylphenylthioharnstoff (Willstätter und Müller) 113.
Truxon, polymeres (Liebermann) 779.
Trypsin, Best. im Blut (Marts) 137.
Trypsinwirkung (Kossel u. Matthews) 500.
Tuberkelbacillen, Mineralbestandteile (de Schweinitz u. Dorset) 442.
Turbine (Freyss) 953.
Typendruck (Fry) 1109*.
Tyrosin in d. grünen Hülse d. Bohne (Bourquelot u. Hérissey) 1180.

Überkohlensäure (Melikoff u. Pissarjewsky) 1194.
Übermangansäure, Reduktion durch Mangansuperoxyd (Morse u. Reese) 532.
Übermolybdänsäure (Melikoff u. Pissarjewsky) 1194. — Salze (Melikoff u. Pissarjewsky) 884.
Überosmiumsäure (Klobbie) 65.
Überschmelzung von Metallen u. Legierungen (Roberts-Austen) 572.
Überschwefelsäure (Melikoff und Pissarjewsky) 1194.
Überuransäure (Melikoff u. Pissarjewsky) 265. 1194.
Überwolframsäure (Melikoff u. Pissarjewsky) 1194. — Salze (Melikoff u. Pissarjewsky) 884.
Uintaitlager v. Utah (Ebridge) 1067.
Umbilicarsäure (Zopf) 39.
Umlagerung, Beckmann'sche (Auwers u. Czerny) 1250.
Umlagerungen, intramolekulare, in organ. Verbb. (Lapworth) 270.
Undecylensäureamid (Aschan u. Björkman) 1014.
Universalgestelle (Kaehler u. Martini) 954.
Unterglasurdruckverfahren (Ohnemüller) 740*.
Unterschweflige Säure, Best. (Feld) 868. — Nachw. u. Best. (Autenrieth u. Windaus) 877.
Untersuchungsamt d. Stadt Altona, Jahresber. (Reinsch) 560.
Uranil (Kühling) 781.
Uran, Best. nach A. Patera (Borntträger) 606. — elektrolytische Best. (Smith und Wallace) 1216.
Uranophosphat, krystallisiertes (Bourgeois) 123.
Uransäure (Melikoff u. Pissarjewsky) 1194.
Urazol (Thiele u. Uhlfelder) 1247.
Urethane (Thiele u. Dent) 1205.
Urobilin, Oxydation in Uroroseïn (Salaskine) 218.
Urochloralsäure, Synthese (Pohl) 552.
Urotropin (Grützner) 663.
Usninsäure (Zopf) 39.

Vakuumregulator (Auger) 593.
Vakuumtrockner (Pafsburg) 738*.
Valenztheorie, rechnerische Grundlagen (Wald) 167.
Valerdiacetonalkamin (Harries) 1190*.
Valerianate d. Ba (Holzmann) 755.
Valeriansäure aus Geraniumöl (Flatau und Labbé) 361.
Valeriansaures Zink, Darst. (Vitali) 373.
Valerydin 373.
Valerylbutylxylol (Baur-Thurgau) 184.
Valerylnaphtol (Einhorn u. Hollandt) 426.
Valléït (Cesàro) 450.
Vanadate, Einw. v. H_2S (Locke) 172.
Vanadin 826. — dreiwertiges, Verbb. (Locke u. Edwards) 627. — volumetrische Best. (Hillebrand) 881. — Vork. in d. skandinavischen Rutilarten (Hasselberg) 1068.
Vanaditrichlorid (Locke u. Edwards) 627.
Vanillin, Gemische mit Acetanilid, Schmelzpunkt (Dietze) 334. — Prüfung (Welmans) 880. — Verfälschung in d. Schweiz (Hefelmann) 373. — Vork. im Korke (Bräutigam; Büttner) 858. 889; (Thoms) 1102; (Kügler) 1103.
Veilchenketone (Tiemann) 98. 347. 481. 1269. — Beziehungen zu d. Lemongrasölaldehyden (Stiehl) 821.
Veilchenöl aus Lemongrasöl (Ziegler) 481. — künstl. (Tiemann) 861. — Semicarbazon (Ziegler) 481.

Veratrin, Derivv. (Frankforter) 214.
Verbindung $C_4H_{10}N_4O_5$ (Thiele und Uhlfelder) 1249.
Verbindung $C_5H_8O_4$ (Moureu) 426.
Verbindung $C_6H_{12}O_6$ (Buchner) 753.
Verbindung $C_9H_{11}N_3O$ (Torrey) 803.
Verbindung $C_{10}H_{14}O_2$ (Harries) 342.
Verbindung $C_{11}H_7N_3O$ (Thiele u. Barlow) 1090.
Verbindung $C_{12}H_{22}O_6$ (Brauchbar u. Kohn) 417.
Verbindung $C_{12}H_{24}O_5$ (Brauchbar u. Kohn) 417.
Verbindung $C_{13}H_9N_7O_5$ (Nietzki u. Raillard) 295.
Verbindung $C_{14}H_{20}NJ$ (Plancher) 298.
Verbindung $C_{15}H_{13}N_5O_7$ (Nietzki u. Raillard) 295.
Verbindung $C_{16}H_{10}S_3$ (Gabriel u. Leupold) 1200.
Verbindung $C_{16}H_{15}N_3Cl_2$ (Brunner und Eiermann) 201.
Verbindung $C_{16}H_{26}N_6$ (Curtius u. Zinkeisen) 1250.
Verbindung $C_{17}H_{15}NO$ (Goldschmiedt und Knöpfer) 979.
Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ (Gabriel und Leupold) 97.
Verbindung $C_{19}H_{20}N_2O_6$ (Kersten) 785.
Verbindung $C_{24}H_{22}N_2O$ (Miller u. Plöchl) 1256.
Verbindung $C_{24}H_{30}N_2O_2$ (Piccinini) 542.
Verbindung $C_{26}H_{27}NO_7$ (Kersten) 785.
Verbindung $C_{28}H_{24}N_7BrCl_2$ (Brunner und Eiermann) 201.
Verbindung $C_{28}H_{24}N_7Cl_3$ (Brunner u. Eiermann) 201.
Verbindung $C_{31}H_{34}N_2O_6$ (Kersten) 785.
Verbindung $C_{32}H_{34}N_2O_6$ (Kersten) 785.
Verbindung $C_{33}H_{36}N_2O_6$ (Kersten) 785.
Verbindung $C_{33}H_{38}N_2O_7$ (Kersten) 785.
Verbindung $C_{41}H_{28}O_3$ (Goldschmiedt und Knöpfer) 979.
Verbindung, ringförmige, $C_{13}H_{14}O_2N_7$ (Rupe, Heberlein u. Roesler) 431.
Verbindungen $C_{30}H_{26}O$ (Lehmann) 922. — strukturisomere anorg. (Sabanejeff) 764.
Verbrennungsmethode, Abänderung (Swarts) 305.
Verdampfungswärmen einiger Elemente (Traube) 324.
Verdauung, vergleichende Physiologie (Biedermann) 370; (Biedermann u. Moritz) 1214.
Verdünnungswärme (v. Stackelberg) 575.
Vergiftung mit verschiedenen Alkoholen (Baer) 1216.
Vergolden v. Holzleisten (Liepmann) 837*. — v. Plüsch (Bretschneider) 688*.
Vestoylamin (Baeyer u. Villiger) 299.
Vicia faba (Osborne u. Campbell) 363.
Vicilin (Osborne u. Campbell) 40. 363.
Vicinalflächen (v. Karnojitzky) 898.
Vidalschwarz (Ehrmann u. Suais) 520.
Viehfutterdämpfer (Hübner) 910*.
Vinylacetonitril (Henry) 662.
Vinyldiacetonalkamin, Acidylderivv., Darst. (Chem. Fabr. auf Aktien) 693*; (Harries) 1190*.
Vinylglutarsäure (Fichter u. Eggert) 757.
Vinylpyridin (Ladenburg) 716.
Violett für Wolle (Ehrmann u. Suais) 513.
Virginsäure (Kain) 824.
Vitellin, Verh. in Magnesiamixtur (v. Moraczewski) 438.
Volumänderung, Zusammenhang mit der spez. Drehungsvermögen (Přibram und Glücksmann) 403. 404.
Volumprozente, Unterscheidung von Gewichtsprozenten (Bleier) 1281.
Vorlesungsversuche (Klages) 253.
Vorwärmer, dephlegmierender (v. Gröling u. Estlander) 1000*.
Vulpinsäure (Erlenmeyer jr. u. Lux) 803.

Wachholderbeeröl (Hänsel) 581.
Wachs d. Hummeln (Sundwik) 1180. — Jodzahlen (Dieterich) 830.
Wachsmodelle, Ausschmelzen (Seckel und Lampel) 653*.
Wägen, elektrische Störung (Miller) 241.
Wärme, spez., einiger Metalle (Behn) 1236.
Wärmeaustauschvorrichtung (Clarkson 592*; (Slucki) 737*.
Wärmekapazität v. Legg., Best. (Konowsloff) 699. — wss. Salzlsgg. (Biron) 700.
Wässer, aromatische, Wertbest. (Dieterich) 1141. — Best. d. Nitrite (Robin) 312.
Wagen mit Bergkrystallschalen (Kuhlmann) 402.
Wandbekleidungen, geprägte (Fröhlich & Son) 1230*.
Waras (Perkin) 636.
Warmwasserstrom (Van Rijn) 1155.
Waschapparat (Maurice) 76*.
Waschflasche (Kaless) 595.
Waschtrommeln für Rüben (Fritsche) 879*.
Wasser, Best. v. organ. Substanz (Woodman) 504; d. Zus. (George) 9. — Elektrolyse mit d. App. Garuti (Winssinger) 609. — Giftwirkung (Koeppe) 1278. — gravimetrische Best. in Butter (Gerber u. Craandijk) 906. — Knallgasdissociation (Luther) 326. — offener Schwimmbäder, Bakteriengehalt (Koslik) 445. — Salpetrigsäurerk. (Bömer) 444. — Zers. durch Chromoxydulsalze (Peters) 854.
Wasserdampf, Absorption durch chem. individuelle Körper (Busnikoff) 745.
Wassergas, Parfümierungsmittel (Schattenstroh) 1060. — Zusatz von Riechstoffen (Koch) 1296; u. technische Analyse (Earnshaw) 939. 1216.
Wassergasprozeſs, Theorie (Luggin) 1295.

Wassergebläse (Boltwood) 594.
Wasserleitung v. Ferrara (Garelli) 130.
Wasserproben, rasche Veränderung in Zinkgefäßen (Hundeshagen) 582.
Wasserstoff, Best. (Dobbie u. Lauder) 63; durch Explosion (Noyes u. Shepherd) 61. — Entwickelung (Eidner) 739*. — fl., Siedepunkt u. Dichte (Dewar) 259. — Überführungszahl (Mac Intosh) 250. — Ungenauigkeiten bei d. Best. durch Verbrennung (Mabery) 503. — Verbrennung (Berthelot) 171. — Verflüssigung (Dewar) 83. 171. 329. — Vork. in d. Luft (Gautier) 1238.
Wasserstoffsuperoxyd (Nagel) 625. — Anw. in d. quantitativen Analyse (Walker) 508. — Best. (Smith) 314. — Bilduug (Haber u. Grinberg) 1235. — bei spontaner Verbrennung (La Wall) 259.
Weichgußscheren, Härten (Gebr. Schmitz) 79*.
Wein, Best. d. Gesamtacidität (Sellier u. Vivien) 878. — Bitterkeit (Bordas, Joulin u. de Raczkowski) 51. — gekochter, v. d. Abruzzen (Paris) 147. — Mikroorganismen, Einwrkg. v. antiseptischen Stoffen (Seifert) 1275. — Nachgärung u. Umgärung (Müller) 147. — Nachw. von Saccharose (Papasogli) 991. — d. salzreichen Gegenden d. Provinz Oran (Bonjean) 56. — Wrkg. d. Kohlen bei d. Entfärbung (Astruc) 232. — S. Süßwein. — Siehe: Trauben. — Siehe: Weine.
Weine, Analyse (Sambuc) 511. — Entfärbung mit Hilfe d. Mangansalze (Jacob) 733. — Mannitgärung (Peglion) 442. — salzhaltige (Bonjean) 611. — Stickstoffgehalt (Laborde) 734. — aus Süditalien, Analysen (Bornträger u. Paris) 147. — umgeschlagene, Mikroorganismen (Bordas, Joulin u. v. Raczkowski) 149. — Verschwinden d. Salpeters. (Seifert) 833.
Weinextrakt, Best. (Cellerin) 611.
Weinsäure, Best. in Ggw. v. Citronens. (Bornträger) 138. 874.
Weinsäurehaltige Rohmaterialien, Analyse (Chem. Fab.) 394.
Weinsäurehaltiges Rohmaterial, Analyse (Schäfer) 134.
Weinsäuren, stereoisomere, im tierischen Organismus (Brion) 500.
Weinstatistik für 1896 (Moritz) 1149. — für Deutschland 1225.
Weinstein, Best. (Sambuc) 511.
Weintraube, progressive Entwickelung (Girard u. Lindet) 363.
Weinuntersuchung (Erckmann) 651.
Weinverfälschung, neue (Hugounenq) 231.
Weißwein v. Mitidja mit geringem Extraktgehalt (Malbot) 149.
Weißweine, dargestellt mit Kaliumpermanganat (Hugounenq) 231. — welche durch Entfärbung v. Rotweinen mittels Tierkohle hergestellt sind, Erkennung (Bimm) 509.
Weizenbrot (Poda u. Prausnitz) 448.
Weizenkleber (Morishima) 1102.
Wermutöl, terpenfreies (Hänsel) 582.
Wiborgphosphat (Nilson) 223.
Wicke, Proteïde (Osborne u. Campbell) 364.
Widerstände, elektrische, Darst. (Helberger) 738*.
Wiesenheu, Wertschätzung (v. Knieriem) 671.
Wismut, Nachw. (Polacci) 886. — neue Best. (Vanino u. Treubert) 882. — volumetrische Best. (Spindler) 584. 607.
Wismutnitrat, hydrolytische Zers. (Antony u. Gigli) 269.
Wismutoxydul (Vanino u. Treubert) 89. 855.
Wismutreaktion, neue (Polacci) 1220.
Wismutsalze d. seltenen Erden, Isomorphie mit den Salzen (Bodman) 90.
Wismutsubnitrat, Zus. u. Prüfung (Thoms) 59.
Wismutsulfid, Best. (Hanus) 381.
Wodnjika (Zega) 1150.
Wolframate (Hallopeau) 1190.
Wolframblau (Granger) 410. 856.
Wolframcarbid (Williams) 270.
Wolframdioxyd, neue Darstellungsmethode (Hallopeau) 856. — krystalliliertes (Hallopeau) 962.
Wolframjodid, neues (Defacqz) 962.
Wolframlithiumwolframat (Hallopeau) 962.
Wolframoxyd, blaues (Hallopeau) 410.
Wolframsilicid (Vigouroux) 855.
Wolle, Entfernung v. Pechzeichen (Bunzel) 463*. — Entfetten (The Textile Cleaning Comp.) 911*. — Prüfung (Losseau) 614.
Wollfärberei (Prud'homme) 518.
Wollfaser, Konst. (Prud'homme) 518.
Wollfett, Bestandteile (Schulze) 12. — Stickstoffgehalt (Darmstädter und Lifschütz) 754. — Zus. (Darmstädter und Lifschütz) 12.
Wollschwarz MB (Gassmann) 736.
Wood-Oil (Zucker) 834.
Wurst, Fälschung (Fischer) 1061.

Xanthin (Fischer) 1174.
Xanthine, alkylierte, Darst. aus 3,7-Dimethylharns. (Boehringer & Söhne) 1191*. — alkylierte, Darst. aus Monoalkylharnss. (Boehringer & Söhne) 1191*. — methylierte, biolog. u. toxische Wrkg. (Lusini) 1215.
Xanthinstoffe aus Harns. (Sundwik) 1212.
Xanthophyll (Bode) 494.
Xenon (Ramsay u. Travers) 852.
Xylan, Best. (Storer) 801.
Xylonsäure (Bertrand) 444.
Xylose (Bertrand) 444.
Xylylacetessigester (Ryan) 813.

Xylylenbisanisidin (Scholtz) 35.
Xylylenbisbromanilin (Scholtz) 34.
Xylylenbischloranilin (Scholtz) 34.
Xylylenbisnaphtylamin (Scholtz) 35.
Xylylenbromid, Anw. zur Charakterisierung von Basen (Scholtz) 337. — Einw. auf primäre aromatische Amine (Scholtz) 34.
Xylylendiaminbasen (Scholtz) 336.
Xylylformazylbenzole (Wedekind u. Stauwe) 341.
Xylylsäure (Lees u. Perkin jr.) 109.
Xylylsäurenitrilkupferchlorür (Rabaut) 859.
Xylylsulfaminsäure, Bildungsweise (Junghahn) 35.

Yttererden d. Monazitsande (Boudouard) 263. 470. — aus Monazitsanden (Urbain) 408.

Zahl, Reichert-Meissl'sche, Best. (Siegfeld) 831.
Zellstoff (Aberg) 911*.
Zellstoffreiniger (Dietrich) 655*.
Zentrifugalmaischmühle (Ullrich) 687*.
Zersetzungsspannungen (Bose) 1075.
Ziegelstein mit Längs- und Querkanal (Konrad) 740*.
Zimmtaldehyd (Fischer u. Hoffa) 774.
Zimmtaldehyddimethylacetal (Fischer und Hoffa) 774.
Zimmtsäure (Vorländer u. Herrmann) 479; (Knoevenagel) 695*. 1166.
Zink, Best., elektrolytische (Paweck) 872. — Best. als Sulfid (Murmann) 1035. — Doppelhaloide (Base) 1045. — Lösungsgeschwindigkeit in sauren Legg. (Ericson) 1005. — Trennung vom Eisen (Engels) 558.
Zinkäthyljodid (Kondakoff) 770.
Zinkchloridlösungen, Elektrolyse (Foerster u. Günther) 513.
Zinkfrage (Moerner) 931.
Zinkkobaltinitrit (Rosenheim u. Koppel) 264.
Zinkmethyljodid (Kondakoff) 770.
Zinkschwamm (Foerster u. Günther) 513.
Zinksulfat, Nachw. im Kupfersulfat (Griggi) 990.
Zinksulfid (Stanek) 260.
Zinn, Best., elektrolytische (Campbell und Champion) 878. — Best. kleinster Mengen (Hundeshagen) 829. — Best. in Zinnblech u. Lötzinn (Job) 65. — Doppelhaloide (Slagle) 1044. — Gewinnung aus d. Erzen (Cowper-Coles) 1222. — Reinigung, elektrolytische (Cowper-Coles) 1222.
Zinnalkyle, Molekülverbb. d. Zinntetrahalogenide (Werner u. Pfeiffer) 281.
Zinncalciumlegierung (Moissan) 1117.
Zinnchlorojodid (Lenormand) 855.
Zinndiäthyljodid (Werner u. Pfeiffer) 281.
Zirkelit (Prior) 1066.
Zirkon (Turner) 226.
Zirkonium, Oxyhaloide (Venable und Baskerville) 87.
Zirkonswillinge (Hidden u. Pratt) 1064.
Zucker, Abscheidung aus Melasse als Bariumsaccharat (Langen) 591*. — analytische, Best. (Luff) 683. — Bedeutung als Nahrungsmittel (Chauveau) 369. — Best. (Borntträger) 140. — Best. nach Kjeldahl (Bruhns) 903. — Best. in der Schokolade (Carles) 832. — Bildung in Gerste u. Malz (Grüfs) 42. — bläuen in d. Zentrifuge (Baker) 879*. — Darst. v. Hohlkörpern (Sprengel & Co.) 878*. — Entstehung in der Rübe (Gonnermann) 722. — der schleimigen Elemente des tierischen Organismus (Jasewitch) 21. — Veränderung beim Lagern (Jesser) 1144.
Zuckerarten, Abscheidung als Bleisaccharate (Kafsner) 591*. — als Bleiverbb. (Kassner) 591*. — reduzierende, Best. mit Kaliumcitrat-Kupferoxyd (Luff) 393.
Zuckerausscheidung beim Kohlenoxyddiabetes (Rosenstein) 120. — beim Menschen (Straufs) 371.
Zuckerbestimmung, jodometrische, klinische Verwendbarkeit (Benjamin) 867.
Zuckerfabrikation, Abläufe, Krystallabscheidung (Bergreen) 459*. 1040*. — Bewegung des Saftes (Ibjanski) 1040*. Feinkrystalle im Vakuum (Abraham) 879*. 1040*. — Kalksalze (Jesser) 72. — Verarbeitung des Ablaufes vom ersten Prod. (J. u. O. Loeblich) 879*.
Zuckerflüssigkeiten aus Holz, Unvollständigkeit d. Vergärung (Tollens) 440.
Zuckerprodukte, Reinigung auf elektrodialytischem Wege (Javaux, Gallois und Dupont) 454.
Zuckerrohr, chem.-physiol. Unters. (West) 867.
Zuckerrübendüngungsversuch d. Versuchswirtschaft Lauchstädt 1895|6 (Märcker) 122.
Zuckersäfte, Filtration (Maschinenfabrik Grevenbroich) 459*. — Verkochen (Winter) 458*. — Verkochen im Vakuumapp. Beseitigung v. Feinkorn (Winter) 911*.
Zuckersaft, Entfärbung (Ranson's Sugar Prozefs Lim) 1040*.
Zündmasse für Zündhölzer u. Wachskerzen (Craveri) 1230*.
Zweifachbensolsulfinsaures Diammonium (Curtius u. Lorenzen) 1125.
Zweiflüssigkeitsbatterie (Rowbotham) 77*.
Zweimalbenzolsulfonsaures Diammonium (Curtius u. Lorenzen) 1125.
Zwetschenbranntwein, Zus. (Windisch) 514.
Zymohydrolyse, umkehrbare (Hill) 632.

Verzeichnis der Abbildungen.

1 und 2. Kühler (Cribb) 2.
3. Einw. von H_2S auf verschiedene Metallsalze (Fiumi) 2.
4. Massen von Fll. (Bleier) 2.
5. Best. der Zus. von NH_3, SO_2 u. H_2O (George) 9.
6. Differentialaräometer (Fuchs) 161.
7 und 8. Rühreinrichtung (Walter) 242.
9. Exsikkator (Müller) 242.
10. Gaswasch- u. Trockenapparat (Müller) 243.
11. Scheidetrichter (Reik) 243.
12. Extraktion von Fll. (Foerster) 243.
13. App. z. Demonstration d. Ludwig'schen Phänomens (Abegg) 249.
14, 15 und 16. Konstitution der Crassulaceenäpfelsäure (Aberson) 275.
17. und 18. Verbrennungsofen (Swarts) 306.
19, 20 und 21. Kompensationsmethode für Gasometrie (Than) 307.
22. Best. des S im Leuchtgas (Longi) 311.
23. Filtrierverf. bei der Best. des C im Roheisen (Matuschek) 313.
24. Differentialaräometer (Fuchs) 401.
25. Extraktionsapp. v. Fll. für Äther (Malfatti) 402.
26 Mikrochemischer Nachweis von Mg (Romijn) 506.
27. Dialysierapparat (Siegfried) 569.
28. Vornahme chemischer Operationen in einem mit Gas gefüllten Raume (Meyerhoffer) 570.
29. Absaugkolben (Walther) 570.
30 bis 32. Wassergebläse (Boltwood) 594.
33. Kühlpipette (Friedrichs) 594.
34. Gasometer (Kaless) 594.
36 und 37. Gasentwickeler (Kühnlenz) 595.
38. Darst. einer Normalsäurelsg. (Moody) 638.
39. Fettbest. in Futtermitteln (Liebermann u. Székely) 645.
40. Best. der Wärmekapazität wss. Salzlsgg. (Biron) 700.
41. Nitrometer (Jowett und Carr) 792.
42. Phosphorwasserstoffnachweis (Eckelt) 798.
43 und 44. Best. des Morphiums (Mjöen) 799.
45. Beobachtung des Flüssigkeitsstandes in Röhren (Bergmann) 826.
46. Halter für Schmelzpunktsröhrchen (Wolff) 841.
47. Exsikkatoreneinsatz (Wolff) 841.
48. Pipette mit Verschluſs (Sander) 842.
49. Gasentwickelungsapparat (Jäger) 842.
50. App. zur Gasanalyse (Bleier) 848.
51. Elektrosynthese (Mixter) 844.
52 und 53. Best. der Salpeters. (Bohlig) 871.
54. Raumdesinfektion mittels Glykoformal (Kausch) 897.
55. Wasserbest. in Butter etc. durch Acidbutyrometrie (Gerber u. Craandijk) 906.
56 bis 60. Anwendung d. Gleichgewichtslehre auf die Bildung oceanischer Ablagerungen (van't Hoff u. Meyerhoffer) 915. 916.
61. Trockenrohr (Harcourt) 954.
62. und 63. Rührvorrichtung (Freyss) 954.
64. Siedepunktsthermometer (Fuchs) 954.
65. Acetylen-Bunsenbrenner (Kaehler und Martini) 954.
66. Rohrtiegel (Murmann) 1001.
67. Best. der Konsistenz von salben- und gallertartigen Massen (Kissling) 1002.
68. Schütteltrichter (Posner) 1002.
69. App. zum Messen der D. von pulverförmigen Substanzen (Bremer) 1003.
70. Elektrischer Ofen für den 110-Voltstrom (Hopkins) 1113.
71. Heizbarer Schüttelapp. (Kaehler und Martini) 1153.
72. Dampfüberhitzer (Möhlau) 1151.
73. Verstellbarer Dreifuſs (Junghahn) 1155.
74. Asbestluftbad (Junghahn) 1155.
75. Apparat zur Erzeugung eines konstant temperierten Warmwasserstromes (van Rijn) 1156.
76 und 77. Analyse organischer S.- und halogenhaltiger Verbb. (Longi) 1218.
78 bis 80. Diffusion von Gasen durch Agargallerte (Hüfner) 1287.
81. Best. des Harnstoffes (Böhtlingk) 1287.

Register der Patentnummern.

Nr. Seite	Nr. Seite	Nr. Seite	Nr. Seite
95 770—400	96 662— 77	96 927—237	97 183—590
95 792—592	96 663— 77	96 928—462	97 197—462
95 813— 75	96 664— 78	96 929—320	97 206—590
95 918—688	96 665—461	96 930—320	97 207—524
95 998— 76	96 666— 78	96 936—240	97 208—461
96 215— 76	96 667—528	96 981—460	97 209—653
96 216— 76	96 668—317	96 997—460	97 210—588
96 229— 79	96 669—317	97 005—464	97 211—587
96 234— 76	96 670—400	97 007—590	97 212—568
96 235— 79	96 671— 76	97 008—590	97 216—615
96 238—457	96 672— 77	97 009—237	97 236—739
96 344— 79	96 673— 79	97 010— 79	97 238—591
96 382—399	96 675— 80	97 011—238	97 239—687
96 383—464	96 676—463	97 012—521	97 240—591
96 384—239	96 677—459	97 013—238	97 241—524
96 388— 78	96 689— 78	97 014—463	97 242—525
96 398—239	96 690—318	97 015—567	97 243—461
96 400— 77	96 698—240	97 017—463	97 244—589
96 401— 79	96 745—462	97 018— 79	97 246—656
96 402—240	96 762—158	97 035—590	97 247—521
96 404—400	96 763— 80	97 047—460	97 255—464
96 418— 79	96 764— 80	97 056—239	97 256—590
96 431—399	96 765— 78	97 057—590	97 281—461
96 432— 77	96 766— 78	97 058—591	97 282—461
96 433—458	96 767—318	97 086—462	97 283—461
96 434—458	96 768—319	97 096—590	97 284—589
96 462—464	96 769—319	97 097— 78	97 285—589
96 465— 76	96 771—400	97 098—521	97 286—568
96 468— 79	96 772—239	97 099—522	97 287—689
96 498—399	96 773—460	97 100—460	97 288—463
96 500—880	96 774— 80	97 101—522	97 289—591
96 503—458	96 775—459	97 102—523	97 293—590
96 516—460	96 786—400	97 103—523	97 332—525
96 537—462	96 797—459	97 104—461	97 333—525
96 540—240	96 800—463	97 105—567	97 334—526
96 541—240	96 808— 75	97 106—567	97 335—526
96 542—240	96 836—462	97 108—590	97 343—590
96 543—400	96 847—460	97 109—464	97 344—590
96 544—458	96 850—159	97 110—464	97 362—462
96 545—458	96 851—159	97 111—592	97 363—614
96 559—464	96 852—159	97 113—239	97 365—568
96 564— 80	96 853—160	97 114—462	97 390—655
96 565—157	96 854—160	97 115—460	97 391—655
96 566—464	96 855—160	97 116—460	97 392—655
96 569—463	96 857—320	97 118—587	97 395—588
96 591—400	96 858—320	97 130—654	97 396—589
96 600—399	96 859—566	97 164—523	97 398—463
96 603— 78	96 914—460	97 165—462	97 399—656
96 641—457	96 916—462	97 166—615	97 400—463
96 655—879	96 918—400	97 167—591	97 401—592
96 657—157	96 920—464	97 168—654	97 406—615
96 658—158	96 924—464	97 170—463	97 407—592
96 659—158	96 925—236	97 171—591	97 408—654
96 661— 77	96 926—237	97 172—591	97 417—614

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
97 418	616	97 710	695	97 975	738	98 273	744
97 423	741	97 711	616	97 984	740	98 276	909
97 424	654	97 712	616	97 996	737	98 278	742
97 436	687	97 713	616	98 007	741	98 279	909
97 437	689	97 714	692	98 008	738	98 280	878
97 438	616	97 715	656	98 009	743	98 284	909
97 446	654	97 716	740	98 080	909	98 286	739
97 452	615	97 718	616	98 084	998	98 294	741
97 454	461	97 719	739	98 087	910	98 320	910
97 466	656	97 733	687	98 011	838	98 321	839
97 478	592	97 734	695	98 012	838	98 322	910
97 480	740	97 735	695	98 013	741	98 341	912
97 481	468	97 736	695	98 014	741	98 342	741
97 483	739	97 737	739	98 030	743	98 343	910
97 501	527	97 738	654	98 031	743	98 344	740
97 502	591	97 744	653	98 033	740	98 345	909
97 507	688	97 783	738	98 034	739	98 346	880
97 510	592	97 784	655	98 035	879	98 377	911
97 515	592	97 787	655	98 050	738	98 380	912
97 525	688	97 807	739	98 051	738	98 386	910
97 526	740	97 819	738	98 062	737	98 387	800
97 527	655	97 820	696	98 068	738	98 389	880
97 537	738	97 821	616	98 070	743	98 390	998
97 538	655	97 822	690	98 071	837	98 391	879
97 539	615	97 823	656	98 072	838	98 403	911
97 541	689	97 826	741	98 073	838	98 431	110
97 557	687	97 831	740	98 074	839	98 432	1110
97 558	527	97 845	878	98 075	839	98 433	800
97 559	592	97 846	687	98 076	741	98 434	738
97 560	528	97 847	696	98 079	739	98 435	840
97 570	655	97 848	740	98 081	878	98 436	948
97 577	528	97 851	740	98 082	878	98 437	912
97 578	655	97 852	687	98 086	879	98 438	878
97 579	615	97 863	656	98 092	837	98 439	912
97 580	615	97 870	837	98 111	878	98 440	910
97 581	687	97 875	693	98 140	738	98 441	910
97 594	689	97 876	879	98 141	839	98 443	740
97 608	738	97 894	688	98 142	741	98 444	911
97 620	693	97 895	909	98 158	737	98 445	1040
97 621	740	97 896	837	98 174	741	98 465	836
97 622	656	97 898	686	98 175	740	98 466	836
97 623	656	97 899	687	98 177	878	98 468	999
97 637	690	97 901	737	98 199	743	98 479	880
97 638	690	97 902	879	98 200	909	98 483	880
97 639	691	97 932	837	98 201	742	98 513	880
97 640	691	97 933	742	98 202	909	98 522	950
97 644	614	97 934	800	98 203	879	98 524	880
97 664	1110	97 935	616	98 204	880	98 542	880
97 666	878	97 939	741	98 210	737	98 546	837
97 672	693	97 940	741	98 215	908	98 547	912
97 673	694	97 943	739	98 228	998	98 551	998
97 674	694	97 944	908	98 229	744	98 576	908
97 675	892	97 945	879	98 230	741	98 582	910
97 686	688	97 948	742	98 231	878	98 585	949
97 687	688	97 952	837	98 235	837	98 586	949
97 688	696	97 953	740	98 270	909	98 587	949
97 689	654	97 970	740	98 271	739	98 589	1039
97 690	687	97 973	741	98 272	744	98 601	1110

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
98 602	911	98 762	909	98 930	999	99 092	1039
98 611	1110	98 763	1000	98 932	1040	99 093	1039
98 625	999	98 764	998	98 939	1231	99 094	1039
98 629	997	98 765	912	98 940	1040	99 101	999
98 637	951	98 767	1228	98 968	1110	99 122	1191
98 638	951	98 768	999	98 969	1112	99 123	1192
98 639	949	98 796	911	98 970	1151	99 124	1192
98 640	999	98 797	909	98 971	1112	99 125	1228
98 641	911	98 813	1152	98 972	1151	99 151	1230
98 642	911	98 814	1228	98 973	1000	99 152	1230
98 643	1229	98 821	998	98 976	999	99 164	1230
98 644	999	98 839	1189	98 979	1040	99 202	1228
98 680	880	98 840	1189	99 004	1190	99 223	1228
98 682	1040	98 841	1109	99 005	1190	99 225	1232
98 685	998	98 842	1111	99 006	999	99 228	1109
98 703	1040	98 843	1111	99 007	1000	99 229	1109
98 704	911	98 844	999	99 080	1000	99 233	1039
98 705	951	98 845	1000	99 081	998	99 255	1232
98 706	952	98 863	1112	99 082	1228	99 256	1232
98 707	952	98 864	999	99 087	998	99 258	1229
98 708	1228	98 881	1228	99 039	1152	99 259	1039
98 710	1040	98 909	1230	99 040	1152	99 341	1229
98 719	999	98 910	1111	99 041	1000	99 343	1230
98 733	997	98 911	1231	99 052	1109	99 344	1229
98 746	1040	98 912	1000	99 057	1190	99 354	1230
98 749	998	98 913	1229	99 058	1109	99 355	1228
98 756	1040	98 914	1228	99 078	1152	99 381	1231
98 759	908	98 927	1228	99 080	998	99 384	1229
98 760	952	98 928	1000	99 090	1191	99 438	1039
98 761	950	98 929	1000	99 091	1000	99 452	1230

Statistik der Referate.

Nach Zahl. 1898, II.

Nummer.	Apparate.	Allgemeine und physikal. Chemie.	Anorgan. Chemie	Organische Chemie.	Physiol. Chemie.	Gärungschemie und Bakteriologie.	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie.	Pharmaz. Chemie.	Agrikulturchemie.	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie.	Technische Chemie.	Bibliographie.	Patente.	Summe.
1	4	20	—	52	16	11	10	—	7	—	—	19	12	21	37	209
2	—	—	30	31	—	—	—	8	—	5	21	35	26	32	11	199
3	3	17	15	72	14	—	—	—	—	7	11	—	18	16	16	189
4	8	26	44	56	—	—	—	7	—	—	—	25	—	16	10	192
5	—	10	11	48	31	—	—	—	16	—	—	53	—	11	12	192
6	5	7	15	56	—	13	14	—	—	—	13	—	25	—	59	207
7	—	11	10	49	25	—	—	—	—	10	—	34	10	—	20	169
8	—	3	11	15	—	6	—	9	5	—	8	13	—	32	6	108
9	4	8	—	8	—	—	—	—	—	—	—	13	—	—	38	71
10	5	—	—	9	—	—	7	—	—	—	—	15	12	—	18	66
11	—	12	14	18	—	—	—	—	—	—	—	25	—	15	27	111
12	—	—	7	15	10	—	—	—	—	6	—	18	—	—	40	96
13	—	6	—	17	15	6	—	—	—	—	4	—	9	—	66	123
14	—	7	9	49	—	—	—	—	—	—	11	16	—	—	3	95
15	—	—	—	29	—	—	—	—	9	—	—	14	12	9	19	92
16	7	13	16	20	—	—	6	6	—	—	—	10	5	19	27	129
17	—	—	8	11	6	6	—	—	—	—	9	11	—	—	37	88
18	—	6	—	15	—	4	8	—	—	10	—	17	—	—	13	73
19	5	5	12	43	—	—	—	—	—	—	—	18	—	11	35	129
20	5	—	7	27	—	4	—	—	4	—	—	13	—	26	17	103
21	—	4	—	27	—	—	7	—	—	—	27	—	—	—	—	65
22	—	13	—	19	10	—	—	—	—	8	—	—	—	—	17	67
23	4	—	14	22	—	—	—	—	6	—	5	—	13	—	5	69
24	7	17	—	13	10	—	—	—	—	—	10	—	—	13	9	79
25	—	—	13	11	18	—	—	—	—	—	—	13	12	—	30	97
26	—	6	5	38	4	9	4	3	2	—	—	21	17	—	—	109
Sa.	57	191	241	770	159	59	56	33	49	46	119	383	171	221	572	3127

1898, I. und II.

I.	56	190	221	711	149	74	71	23	45	30	94	451	147	178	496	2934
II.	57	191	241	770	159	59	56	33	49	46	119	383	171	221	572	3127
Sa.	113	381	462	1481	308	133	127	56	94	76	213	834	318	399	1068	6061

Statistik der Referate

Nach Umfang in Kolumnen. 1898, II.

Nummer	Apparate	Allgemeine und physikal. Chemie	Anorgan. Chemie	Organische Chemie	Physiol. Chemie	Gärungschemie und Bakteriologie	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie	Pharmaz. Chemie	Agrikulturchemie	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie	Technische Chemie	Bibliographie	Patente	Summe
	Kolumnen															
1	2,0	6,7	—	29,6	8,7	6,8	3,5	—	2,7	—	—	6,6	7,1	1,0	5,3	5 Bog.
2	—	—	12,8	25,5	—	—	—	2,1	—	2,0	8,3	12,8	10,8	1,5	4,2	5 „
3	1,9	6,9	3,5	44,1	4,8	—	—	—	—	2,4	4,6	—	5,8	1,0	5,0	5 „
4	3,4	9,6	16,8	31,5	—	—	—	3,0	—	—	—	11,0	—	0,9	3,8	5 „
5	—	7,0	3,3	31,2	3,5	—	—	—	4,2	—	—	23,4	—	0,6	1,8	5 „
6	2,4	3,6	3,5	27,2	—	5,9	4,1	—	—	—	4,4	—	4,4	—	7,5	4 „
7	—	3,5	3,5	19,0	9,6	—	—	—	—	2,8	—	10,2	7,5	—	7,9	4 „
8	—	2,3	6,2	9,9	—	2,7	—	3,1	1,4	—	3,0	6,2	—	1,8	2,9	2½ „
9	2,2	4,6	—	6,7	—	—	—	—	—	—	—	4,3	—	—	6,2	1½ „
10	3,0	—	—	4,0	—	—	2,5	—	—	—	—	6,7	5,4	—	2,4	1½ „
11	—	7,2	4,3	9,7	—	—	—	—	—	—	—	14,4	—	0,9	3,5	2½ „
12	—	—	3,3	6,9	3,2	—	—	—	—	2,8	—	13,6	—	—	10,2	2½ „
13	—	5,1	—	19,9	5,1	3,6	—	—	—	—	2,5	—	4,3	—	7,5	3 „
14	—	4,0	2,8	36,3	—	—	—	—	—	—	4,1	7,6	—	—	1,2	3½ „
15	—	—	—	28,3	—	—	—	—	2,0	—	—	6,3	2,9	0,7	3,9	2½ „
16	3,3	7,7	4,4	7,1	—	—	3,1	1,7	—	—	—	6,5	2,0	1,0	3,2	2½ „
17	—	—	4,3	5,9	2,4	4,7	—	—	—	—	4,2	6,0	—	—	4,5	2 „
18	—	5,5	—	10,6	—	2,0	3,4	—	—	5,4	—	8,8	—	—	4,3	2½ „
19	2,1	2,5	5,5	24,7	—	—	—	—	—	—	—	9,4	—	0,6	3,2	3 „
20	3,3	—	2,6	20,2	—	2,0	—	—	2,1	—	—	6,7	—	1,3	1,8	2½ „
21	—	2,4	—	17,3	—	—	2,7	—	—	—	9,6	—	—	—	—	2 „
22	—	7,4	—	21,6	4,0	—	—	—	—	3,2	—	—	—	—	3,8	2½ „
23	1,4	—	5,9	19,2	—	—	—	—	2,8	—	2,7	—	5,6	—	2,4	2½ „
24	4,4	7,7	—	13,5	6,0	—	—	—	—	—	4,0	—	—	0,8	3,6	2½ „
25	—	—	4,9	11,7	6,7	—	—	—	—	—	—	5,5	6,0	—	5,2	2½ „
26	—	5,4	3,9	28,3	1,6	4,8	1,6	1,2	1,1	—	—	10,0	6,1	—	—	4 „
Sa. Kol.	29,4	99,1	91,5	510,9	60,6	27,5	20,9	11,1	16,3	18,6	47,4	176,0	67,9	12,1	107,3	81 Bog.

1898, I. und II.

Sa.	37,2	112,3	106,8	531,3	58,8	14,3	24,9	5,7	14,4	13,6	36,3	175,6	62,1	15,4	8,9	82 Bog.
	29,4	99,1	91,5	510,9	60,6	27,5	20,9	11,1	16,3	18,6	47,4	176,0	67,9	12,1	107,3	81 „
Kol.	66,6	211,4	198,3	1042,2	119,4	68,8	45,8	16,8	30,7	32,2	83,7	351,6	130,0	27,5	186,2	163 Bog.

Bandnummern oder Jahrgänge

aller Journale, aus denen im Jahre 1898, Juli bis Dezember (C. 98. II.) erschöpfend referiert worden ist.

Andere, der Chemie ferner stehende Journale, aus denen einzelne Referate entnommen wurden, und in diesem Verzeichnis übergangen.

Zugleich als Zeittafel für 1898. II. dienend.

American Chemical Journal . . . 20.
American Journal of Pharmacie . . . . . 70.
American Journal of science (Silliman) . . . . . [4] 5. 6.
Analyst, The . . . . . 23.
Annalen der Chemie (s. Liebig's Annalen).
Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann) . . . . . 65.
Annales de Chimie analytique appliquée . . . . . 3.
Annales de Chimie et de Physique . . . . . [7] 13. 14.
Annales de l'Institut Pasteur . . . 12.
Annali di Farmacoterapia et Chimica . . . . . 1898.
Apotheker-Zeitung . . . . . 13.
Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt . . . . . 14.
Archiv der Anatomie u. Physiologie (His und Engelmann). Physiologische Abteilung . . . . . 1898.
Archiv für experimentelle Pathologie u. Pharmakologie . . . 41.
Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (Pflüger) . . . 71—73.
Archiv für Hygiene . . . . 32. 33.
Archiv für klinische Medizin . 60. 61.
Archiv für pathologische Anatomie (Virchow) . . . . 152—154.
Archiv der Pharmazie . . . . . 236.
Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles . . . . . [2] 1. 2.
Archives des sciences biologiques (St. Pétersbourg) . . . 5. 6.
Archives des sciences physiques et naturelles (Genève) . [4] 5. 6.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Rendiconti (Roma) . . . . . [5] 7. I. II.
Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft . . . . . 16.
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft . . . . . 31.
Berichte der Deutschen pharmaceutischen Gesellschaft (Berlin) . . . . . 8.
Berichte der sächs. Gesellsch. der Wissenschaften . . . . . 1898.
Berg- und Hüttenmännische Zeitung . . . . . 57.
Berliner klinische Wochenschrift . . . . . 35.
Biedermann's Centralblatt für Agrikulturchemie . . . . . 27.
Bollettino chimico farmaceutico . . . . . 37.
Botanisches Centralblatt . . . 75. 76.
Bulletin de l'Academie impériale de St. Pétersbourg . [5] 7. 8.
Bulletin de l'Academie royale de Belgique . . . . . [3] 35. 36.

Bulletin de la Société chimique de Paris . . . . . [3] 19.
Bulletin de la Société française de Minéralogie . . . . . 21.
Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse. . . . . 68.
Bulletin de la Station agron. de l'Etat de Gembloux. . . . 1898.
Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde I. Abt. . . . 24.
Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde II. Abt. . . . 4.
Centralblatt für innere Medizin . . . . . 19.
Centralblatt der medizinischen Wissenschaften . . . . . 36.
Centralblatt für Physiologie . . . 12.
Chemical News . . . . . 77.
Chemiker-Zeitung . . . . . 22.
Chemische Industrie, Die. . . . . 21.
Chemische Revue der Fett- u. Harz-Industrie . . . . . 5.
Comptes rendus de l'Academie des sciences (Paris) . 126. 127.
Deutsche medizinische Wochenschrift . . . . . 24.
Dingler's Polytechnisches Journal . . . . . 308. 309.
Elektrochemische Zeitschrift . . . 5.
Färberzeitung . . . . . 9.
Fortschr. der Medizin . . . . . 16.
Gazetta chimica italiana . . . 28. I. II.
Helfenberger Annalen . . . . . 1898.
Hygien. Rundschau . . . . . 8.
Jahrbuch, s. Neues Jahrbuch für Mineralogie.
Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaften . . . . . 25.
Journal of the American Chemical Society . . . . . 20.
Journal of the Chemical Society (London). . . . . 73.
Journal of the Franklin Institute . . . . . 145. 146.
Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung . . . . . 41.
Journal für Landwirtschaft . . . 46.
Journal de Pharmacie et de Chimie. . . . . [6] 7. 8.
Journal für praktische Chemie . . . . . 57.
Journal of the Society of Chemical Industry . . . . . 17.
Journal (The) of Physical Chemistry . . . . . 2.
Liebig's Annalen . . . . 300—303.
Landwirtschaftliche Jahrbücher. . . . . 27.
Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen, Die. . . . 49. 50.
Maandlblad voor Natuurwetenschappen. . . . . 22.
Milch-Zeitung . . . . . 27.
Mitteilungen der königlich technischen Versuchs-Anstalten (Berlin) . . . . . 18.
Monatshefte für Chemie . . . . . 18.
Moniteur scientifique . . . [4] 12. II.
Münchener medizinische Wochenschrift . . . . . 45.
Nachrichten v. d. kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen . . 1898.
Naturwissenschaftliche Rundschau . . . . . 13.
Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie . . . . . 10.
Neues Jahrbuch für Mineralogie . . . . . 1898. I. II.
Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie . . . . . 40. 41.
Österreichische Chemiker-Zeitung . . . . . 1.
Österreichisch-ungar. Zeitschrift f. Zucker-Industrie und Landwirtschaft . . . . . 27.
Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. . . . . 46.
Orosi, L' . . . . . 21.
Patentblatt . . . . . 19.
Pharmaceutical Archives. 1
Pharmaceutical Journal . . 60. [4] 5. 6.
Pharmazeutische Centralhalle . . . 39.
Pharmazeutische Post . . . . . 31.
Pharmazeutische Zeitung (Berlin) . . . . . 43.
Philosophical Magazine . . [5] 45. 46.

Proceedings of the Chemical Society (London) . . . . Nr. 194 bis 195.
Proceedings of the Royal Society (London) . . . . . 63.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas . . . . . 17.
Revue internationale des falsifications . . . . . 11.
Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie . . . 36.
Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie d. Wiss. Wien . 107. II.
Sitzungsberichte d. k. preufs. Akademie der Wiss. Berlin . . 1898.
Stahl und Eisen . . . . . 18.
Stazioni (Le) sperimentale agrarie italiane . . . . . 31.
Therapeutische Monatshefte . . . 12.
Tschermak's mineralogische und petrographische Mitteilungen . . . . . 17. 18.
Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt (Wien) . . . . . 1898.
Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundh.-Pflege . . . . . 30.
Wiener klinische Wochenschrift . . . . . 11.
Wochenschrift für Brauerei . . . 15.
Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins . . . . . 36.
Zeitschrift für analytische Chemie . . . . . 37.
Zeitschrift für angewandte Chemie . . . . . 1898.
Zeitschrift für anorganische Chemie . . . . . 16. 17.
Zeitschrift für Biologie . . . . . 36.
Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft . . . 49. 50.
Zeitschrift für Elektrochemie . . 4. 5.
Zeitschrift für das gesamte Brauwesen . . . . . 21.
Zeitschrift für Hygiene . . . . . 28.
Zeitschrift für klinische Medizin . . . . . 35. 36.
Zeitschrift für Krystallographie . . . . . 30.
Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich . . . . . 1.
Zeitschrift für Naturwissenschaften (Halle; Leipzig) . . . . 71.
Zeitschrift für öffentliche Chemie . . . . . 4.
Zeitschrift für physikalische Chemie . . . . . 26. 27.
Zeitschrift für physikalischen u. chemischen Unterricht . . . . 11.
Zeitschrift für physiologische Chemie . . . . . 25. 26.
Zeitschrift der russischen physikal.-chemischen Gesellschaft . . . . . 30.
Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genufsmittel . . . . . 1898.
Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie . . . . . 1898.
Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie . . . . . 15.
Zeitschrift für Zucker-Industrie in Böhmen . . . . . 22.

Es haben aufgehört zu erscheinen:

Annali di Chimica e di Farmacologia. Ist übergegangen in: Annali di Farmacoterapia etc. (s. o.).

Centralblatt für klinische Medizin. Ist verbunden mit: Centralblatt für innere Medizin (s. o.).

Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene. Ist übergegangen in: Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genufsmittel (s. o.).

Mathematische u. naturwiss. Mitteilungen (Berlin). Dafür: Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. Berlin (s. o.).

Pharmazeutische Zeitschrift für Rufsland.

Photographisches Archiv.

Revue de la Chimie analytique et appliquée. Ist verbunden mit: Ann. de Ch. anal. appl. (s. o.).

Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel. Ist übergegangen in: Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genufsmittel (s. o.).

Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde. Ist übergegangen in: Österr. Chemiker-Zeitung (s. o.).

Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie. Erscheint weiter unter dem Titel: Ztschr. d. Ver. d. Dtsch. Zucker-Industrie (s. o.).

Druckfehlerberichtigung.

Zu Band 1897. I.

S. 372 Z. 16 u. 15 v. u. lies: Äthylphenylketon-β-naphtalid.
„ 1275 Sp. 1 Z. 26 v. o. statt: Dupony lies: Dupouy.
„ 1287 Sp. 1 Z. 9 v. o. statt: ulisch lies: Kulisch.
„ 1287 Sp. 2 Z. 20 v. o. statt: 942 lies: 943.

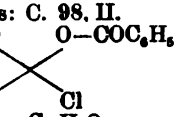
Zu Band 1897. II.

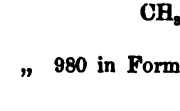
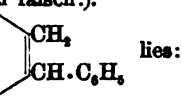
„ 1205 Sp. 1 Z. 18 v. u. statt: Elektromotors lies: Elektrometers.
„ 1243 Sp. 2 Z. 14 v. u. statt: 1010 lies: 1009.

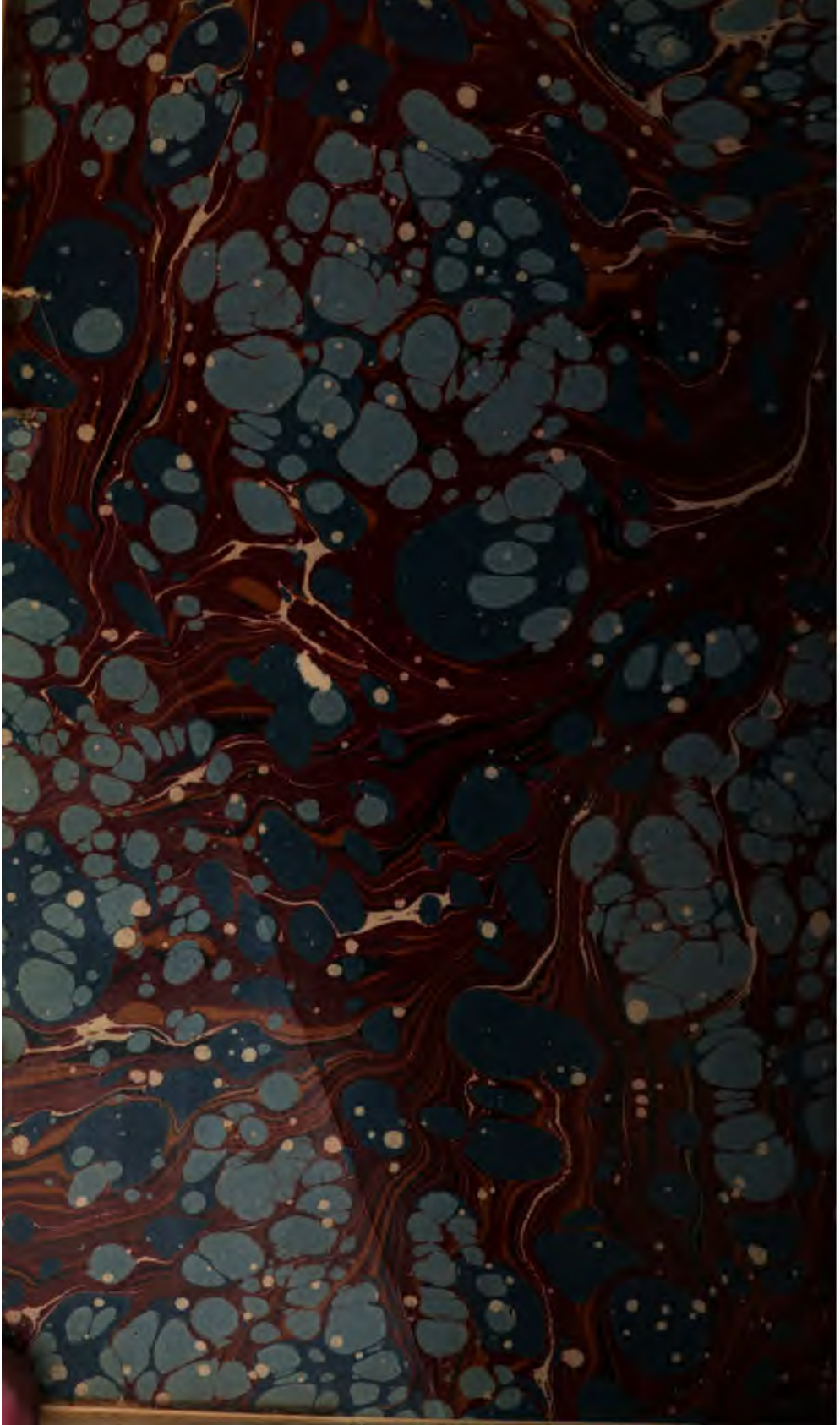
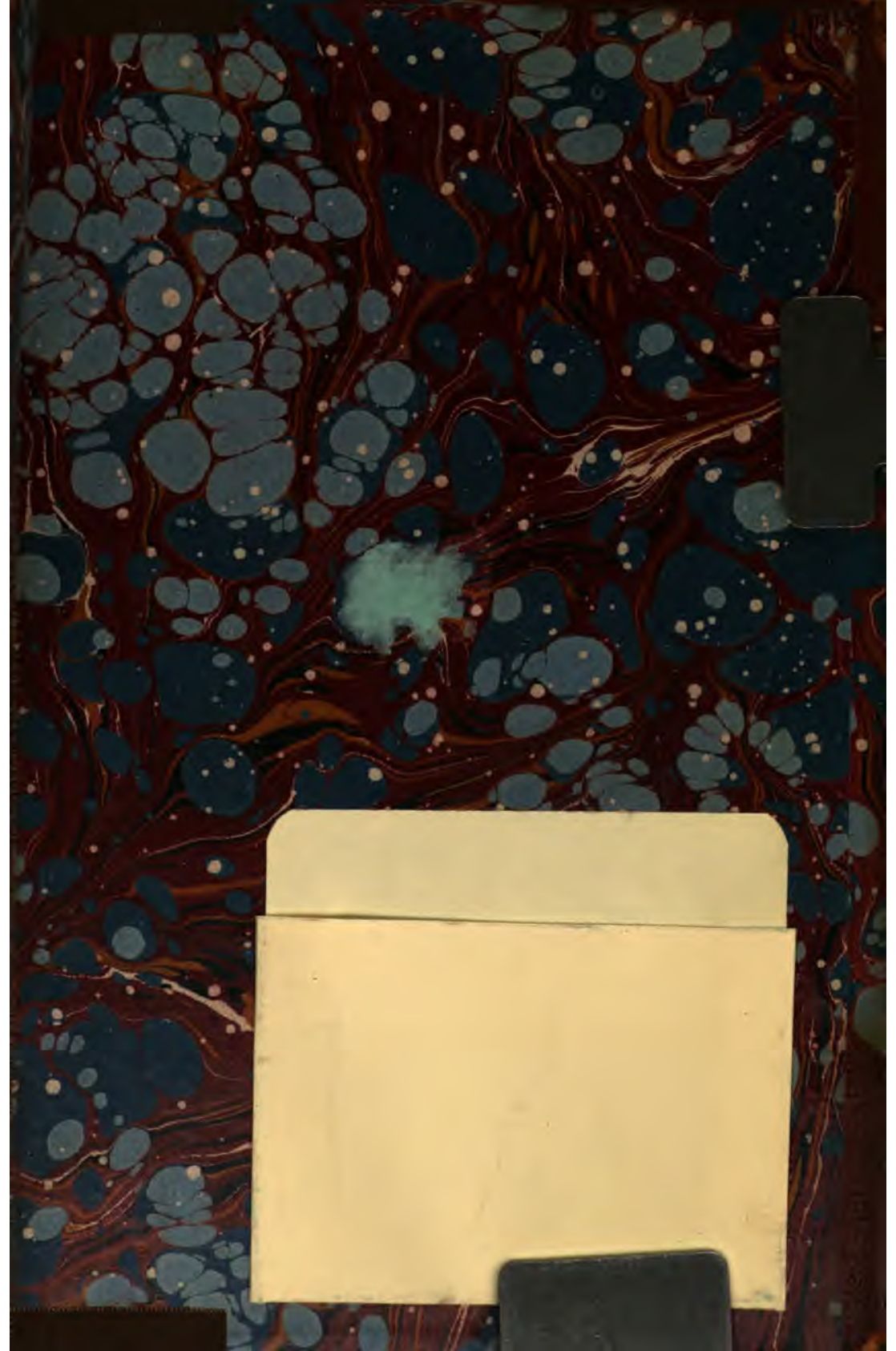
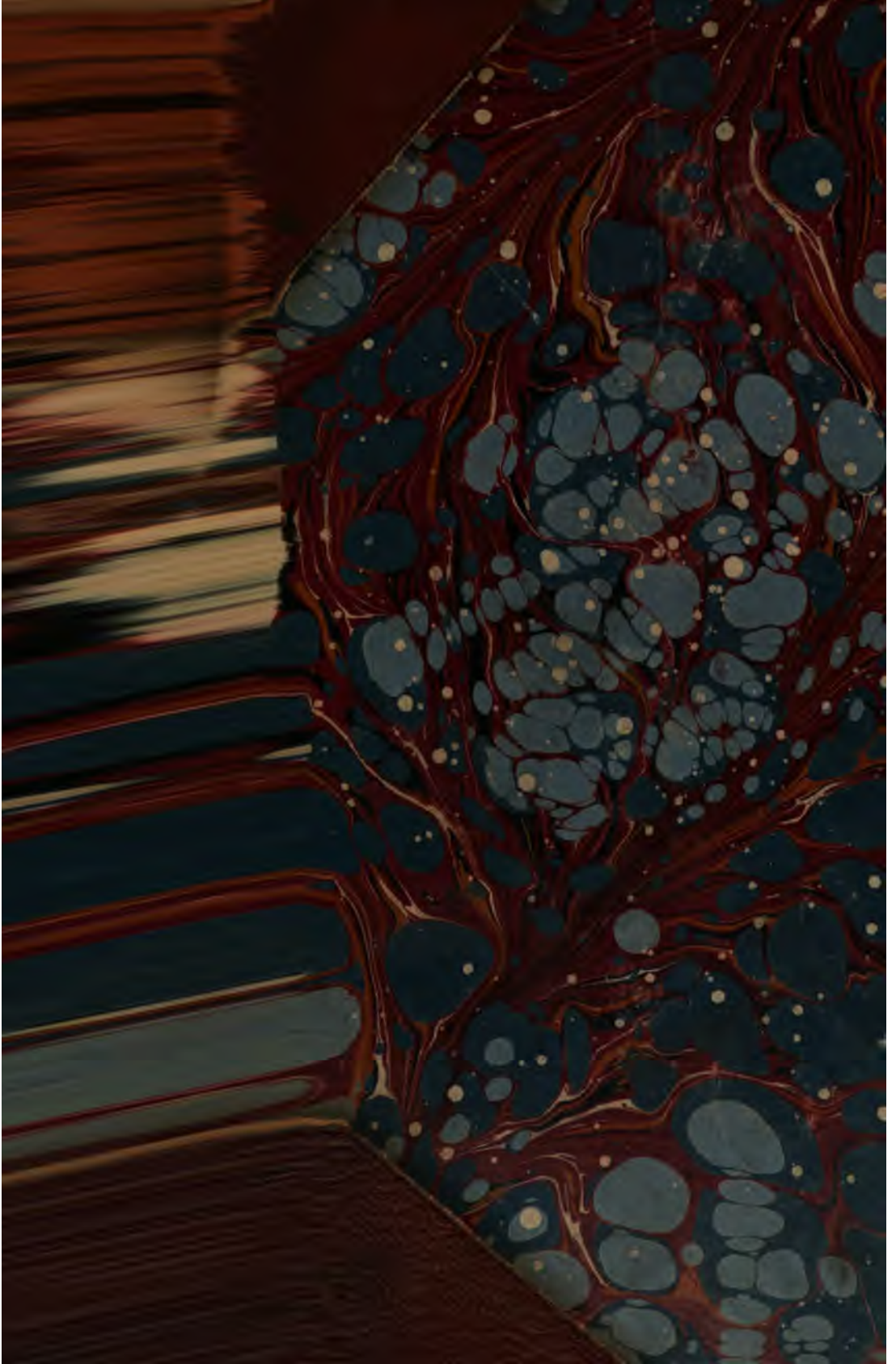
Zu Band 1898. I.

„ 25 Z. 1 v. o. statt: $\begin{matrix}CH\cdot CH\cdot CH_3\\ |\\ COOH\cdot CH\cdot C_2H_5\end{matrix}$ lies: $\begin{matrix}CH_2\cdot CO\cdot CH_3\\ |\\ COOH\cdot CH\cdot C_2H_5.\end{matrix}$
„ 203 Z. 25 v. u. statt: Tribenzoylmethan lies: Tribenzoylmethan-Benzoat. Streiche ferner: F. 222°.
„ 566 Z. 8 v. u. statt: Natriummethylat lies: Ameisensäureester.
„ 1157 in Gleichung (7) statt: $\frac{(a-C)C}{(b-C_1)C_1}$ lies: $\frac{(a-C)C_1}{(b-C_1)C}$.
„ 1170 im Formelbild II lies: $\dot{C}H_2\cdot COOH$.
„ 1295 Z. 2 v. u. lies: Dimethyl-p-amidobenzophenon.
„ 1316 Sp. 1 Z. 21 v. o. statt: Bertram (E.) lies: Bertrand (G.).
„ 1316 Sp. 1 Z. 24 v. o. statt: Leiochem. lies: Biochem.
„ 1320 Sp. 2 Z. 3 u. 2 v. u. statt: Crampredon lies: Campredon u. schalte nach S. 1318 Sp. 2 zwischen Zeile 4 u. 3 v. u.
„ 1326 Sp. 2 Z. 29 v. u. statt: Invasion lies: Inversion.
„ 1334 Sp. 1 Z. 21 v. o. statt: Kontakow lies: Kondakow.
„ 1353 Sp. 2 Z. 1 v. u. statt: fonate lies: fonale.
„ 1438 Z. 2 v. o. statt: 1898 II. lies: 1898 I.
„ 1444 Z. 12 v. o. statt: $C_{20}H_{22}O_5(C_7H_5O_2)$ lies: $C_{20}H_{22}O_5(C_7H_5O)_2$.

Zu Band 1898. II.

„ 22 Z. 13 v. o. statt: $CH\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ lies: $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$.
„ 35 Z. 5 v. o. statt: o-Xylylen-bis-β-naphtylamin, $C_6H_4(CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_7)_2$ lies: N-β-Naphtyldihydroisoindol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>N\cdot C_{10}H_7$.
„ 98 Z. 3 v. o. statt: 1272—87 lies: 1159—74.
„ 164 Z. 8 v. o. statt: rein lies: wie.
„ 177 Z. 11 v. u. statt: C. 98. I. lies: C. 98. II.
„ 187 im Formelbild III oben lies: 
„ 190 Z. 22 v. u. statt: $C_{28}H_{16}O_4$ lies: $C_{14}H_8O_4$.
„ 196 Z. 5 v. u. statt: $C_6H_5\cdot NH\cdots$ lies: $C_6H_5\cdot NH\cdots$
„ 202 im Formelbild II statt: lies: .
„ 251 Z. 6 v. u. statt: 28. lies: 28. I.
„ 252 Z. 9 v. o. statt: 28. lies: 28. I.

S. 252 Z. 12 v. o. statt: 28. lies: 28. I.
„ 269 Z. 19 v. o. statt: 28. lies 28. I.
„ 273 Z. 18 v. o. statt (zweimal): (OC_2H_5) lies: (OC_2H_5).
„ 300 Z. 6 v. u. statt: $C_{10}H_{17}$ lies: $C_{10}H_{17}\cdot NH_2$.
„ 300 Z. 6 v. u. statt: 173° lies: 163°.
„ 337 Z. 9 v. u. statt: Scholz lies: Scholtz.
„ 353 Z. 22 v. o. statt: $C_2H_4Cl\cdot$ lies: $C_2H_4Cl_2$.
„ 353 Z. 17 v. u. statt: $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdots$ lies: $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH\cdots$
„ 365 Z. 17 v. u. statt: Sajabohne lies: Sojabohne.
„ 373 Z. 8 v. o. statt: $C_6H_4(OC_2H_5)NHO_2\cdots$ lies: $C_6H_4(OC_2H_5)NHO\cdots$
„ 432 Z. 4 v. o. statt: $C_6H_5\cdot CH\cdots$ lies: $C_6H_5\cdot C\cdots$
„ 540 Z. 6 v. u. statt: $C_{10}H_{13}O_2N$ lies: $C_{11}H_{13}O_2N$.
„ 544 Z. 14 v. o. statt: Ginsburg lies: Ginzberg.
„ 544 Z. 25 v. o. statt: doppelten B. lies: doppelten Bindung.
„ 546 Z. 15 u. 16 v. o.: streiche den Satz: Bei längerem··· verschiedener D.
„ 546 Z. 18 v. o. hinter: gel. schalte ein: beide Teile gemischt.
„ 547 Z. 8 v. u. statt: Gröfser lies: gröfser.
„ 549 Z. 18 v. u. statt: Hefenmasse lies: Hefenrasse.
„ 551 Z. 23 v. u. statt: Peptonabspaltung lies: Indolabspaltung.
„ 565 Z. 7 v. o. statt: Rot lies: Roth; statt: „Gedankblatt“ lies: Gedenkblatt.
„ 589 Z. 22 v. o. vor S. 588 schalte ein: 1898. I.
„ 589 Z. 26 v. o. statt: Dihydrothio··· lies: Dehydrothio···
„ 602 Z. 13 v. u. statt: Zusatz C lies: Zusatz von C.
„ 602 Z. 9 v. u. statt: vgl. folg. Ref. lies: vgl. S. 606.
„ 663 Z. 17 v. o. statt: $CH_2{=}CH\cdot CH_2\cdot COCl$ lies: $CH_2{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$.
„ 715 Z. 12 v. o. vor: $[\alpha]_D$ schalte ein: „als solches“
„ 770 Z. 19 v. u. statt: Kondokoff lies: Kondakoff.
„ 918 Z. 17. v. o. statt: d-$C_5H_5\cdot Cl\cdots$ lies: d-$C_6H_5\cdot Cl\cdots$
„ 928 Z. 17 v. o. statt: 28. lies: 28. II.
„ 962 Z. 6 v. u. statt: Li_2WoO_{15} lies: $Li_2Wo_6O_{15}$.
„ 979 Z. 6 v. u. statt: $C_{25}H_{21}NO$ lies: $C_{25}H_{23}NO$.
„ 979 zwischen Zeile 11 u. 10 (der Textschrift) v. u. in der oberen Zeile der Formel statt: C_6H_5 (dreimal) lies (dreimal): CH_3 (im Original falsch!).
„ 980 in Formel I. statt:  lies: 
„ 984 Z. 6 v. u. statt: Isocinchonin lies: Pseudocinchonin.
„ 1008 Z. 24 v. o. statt: $C_7H_{15}(SO_3H)_2$ lies: $C_7H_{15}\cdot SO_3H$
„ 1012 Z. 3 v. o. statt: Phenolhydrazin lies: Phenylhydrazin.
„ 1051 Z. 4 v. o. statt: $C_6H_5N_2HCHO$ lies: $C_6H_5N_2H_2CHO$.
„ 1086 Z. 6 v. o. statt: Amidoguanidin lies: Amidoguanidinnitrat.
„ 1086 Z. 8 v. o. statt: $Cl_2\cdot C\cdot C{=}$ lies: $Cl_2\cdot C\cdot CH{=}$.
„ 1089 Z. 8 v. u. in Formel VII. statt: $\begin{matrix}{=}CH\\{=}CH\end{matrix}\!>\!O$ lies: $\begin{matrix}{=}CH\\{=}CH\end{matrix}\!>\!CO$.
„ 1090 Z. 7 v. o. in Formel VIII. statt: $\begin{matrix}{=}CH\\{=}CH\end{matrix}\!>\!O$ lies: $\begin{matrix}{=}CH\\{=}CH\end{matrix}\!>\!CO$.
„ 1101 Z. 3 v. o. statt: Isonitrit lies: Isonitril.

Abkürzungen im Texte

siehe S. XLII.